

Entwicklung einer Hochdurchsatz-Synthesemethode zur kombinatorischen Darstellung von binären und ternären nanoskaligen Metallsulfid-Materialien

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Marc Alexander Kolb

Saarbrücken

2011

Tag des Kolloquiums: 20.12.2011

Dekan: Prof. Dr. W. F. Maier

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Stöwe

Priv.-Doz. Dr. H. Kohlmann

.....

Vorsitz: Prof. Dr. G. Wenz

Akad. Mitarbeiter: Dr. B. Morgenstern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von April 2007 bis April 2011 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, unter Betreuung von Herr Prof. Dr. Klaus Stöwe am Lehrstuhl für Technische Chemie.

Ich möchte meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe, herzlich für die Überlassung dieses interessanten Forschungsthemas danken. Er stand mir zu jeder Zeit hilfreich mit Rat und Tat zur Seite. Besonderer Dank gilt ihm für die Durchführung der vielen Rietveld-Verfeinerungen und seine tatkräftige Hilfe bei Messungen.

Meinem wissenschaftlichen Begleiter, Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier, gilt für die breite Unterstützung während meiner Promotion herzlicher Dank.

Ebenso herzlich danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Torsten Ressler von der TU Berlin für die Begutachtung meiner XAFS-Daten.

Besonderer Dank gilt auch einer Reihe weiterer Menschen an der Universität des Saarlandes und den angeschlossenen Instituten, ohne die diese Arbeit in diesem Umfang nicht hätte gelingen können:

Joachim Kriesamer für den unermüdlichen Einsatz beim Aufbau der Gasphasenabscheidungsanlage, den vielen sehr nützlichen technischen Ratschlägen und für eine Unzahl an technischen Sofortlösungen und Hilfestellungen. Weiterhin bin ich ihm verpflichtet für die Einblicke und Einweisungen in einige Gebiete der Metall- und Holzverarbeitung sowie die erfolgreiche Einweisung in das Abschmelzen von Glasampullen

Thomas Scherer für die Hilfe beim Aufbau der Gasphasenabscheidungsanlage und die vielen kleinen Sofort-Reparaturen

Dipl. Ing. Jörg Schmauch für die Durchführung und Hilfe bei einer Vielzahl an TEM-Messungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Birringer

Herrn Günther Berlin für die gelungenen Anfertigung der Aufschlagsampullen und Hilfe beim Abschmelzen der Ampullen

Herrn Dr. Robert Haberkorn für die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen am Siemens Röntgendiffraktometer D5000, die Einweisung an der Guinier Kamera G670 und Ratschläge zu EDX-Messphänomenen

Dr. Hyun Seup-Ra für die Unterstützung an der Guinier Kamera G670

Matthias Basters für die Hilfe im Bereich der Kristallstrukturchemie

Dr. Tobias Kraus, Bruno Schäfer und Dr. Sabine Schmitz-Stöwe für die Durchführung und Begutachtung von PCS-Messungen am INM Saarbrücken

Dr. Michael Schmitt für die Durchführung und Begutachtung von PCS-Messungen im Arbeitskreis für Physikalische Chemie von Prof. Dr. R. Hempelmann

Manuel Keil für die Hilfe und Einweisung am Kapillar-Viskosimeter im Arbeitskreis für Makromolekulare Chemie von Prof. Dr. G. Wenz

Dr. Saskia Hähn und Frauke Maurer für die Bestimmung von Brechungsindices

Dr. Mathias Groh für die häufige Aushilfe im Bereich der Glaswaren, die häufige Leihgabe an Organika und die Unterstützung bei der Bestimmung von organischen Mechanismen

Dr. Mathias Grosser für die Reinigung meiner Durchflussrestriktoren

Ich möchte auch herzlich meinen Vertiefern Sebastian Witt, Patricia Triassi, Cennet Dogan und Yannan Zhang danken, die engagiert und tatkräftig an meiner Forschung teilnahmen.

Großen Anteil an der Entstehung dieser Arbeit hatten die Mitarbeiter des Arbeitskreises. Ich möchte mich bei allen bedanken für das herzliche Arbeitsklima, die stetig vorhandene Hilfe bei Fragen und Problemen sowie ihre Diskussionsbereitschaft.

Großer Dank gebührt Herrn Dipl. Ing. (FH) Rudolf Richter. Die technische und funktionelle Realisierung der Gasphasenabscheidungsanlage und des 9-fach-Reaktors wäre ohne ihn nicht möglich gewesen. Ich danke ihm besonders für die Geduld bei der UHV-Lecksuche und die konstante Hilfe bei vielen Details meiner Arbeit. Und natürlich für die vielen interessanten Gespräche.

Großer Dank gebührt ebenfalls Frau Heike Hölzen für die Unterstützung bei den RFA-Messungen, Hilfe am Syntheseroboter, Hilfe bei der Entwicklung des 9-fach-Reaktors und vielen wichtigen Sofort-Lösungen.

Ich danke Martin Valtchev und Michael Reiser für ihre Freundschaft und Hilfe bei vielen theoretischen Problemen.

Ich danke Jonas Loskyll und Lars Hensgen für die Durchführung von TG/DSC-MS Messungen.

Ich danke Christof Thome für den Bau einer Ventilsteuerung und die Programmierung von Software.

Weiterhin möchte ich mich bei der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines DFG-Projektes bedanken.

Außerdem bedanke ich mich beim Helmholtz-Zentrum Berlin für die Gewährung von Messzeit am Bessy II. Ich bedanke mich bei den Betreuern der Beamline KMC-I M. Gorgoi und M. Mertin für die Einweisung und Unterstützung bei den XAFS-Messungen.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Tanja Bermann und meiner Familie für die Unterstützung, die sie mir zuteil kommen ließen, bedanken.

Abstrakt

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Erforschung von Synthese-Methoden zur Darstellung von Metallsulfid-Nanopartikeln und der Entwicklung von Hochdurchsatz-Synthesemethoden für Metallsulfid-Nanopartikel. Zum einen wurde eine inverse Mikroemulsion mit nichtionischem Surfactant als Medium für die Fällung von Metallsulfid-Nanopartikeln verwendet. Zum anderen wurde eine Gasphasenabscheidungsanlage gebaut, mit dem Ziel schichtartige Übergangsmetallchalkogenide in nanokristalliner Form darzustellen. In der Gasphasenabscheidungsanlage wurden ausgehend von den Precursoren $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und H_2S -Gas erfolgreich 2H- MoS_2 -Nanopartikel mit einer mittleren Kristallitgröße von 4nm dargestellt. Im Fall der Mikroemulsionssynthesen wurden unterschiedliche Sulfidanionen-Precursoren (TMTMS, CS_2 , Lawessons Reagenz, H_2S) hinsichtlich ihrer Eignung für die Fällung einer breiten Palette an Metallsulfiden untersucht. Mit H_2S wurden u.a. nanokristalline und/oder amorphe Sulfide von Cd, Zn, Cu, Fe, Mo, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Ag und Au sowie (Cu,M)-Mischsulfide (M=Zn, Fe, Ni) gefällt. Für die kristallinen Materialien wurden mittlere Kristallitgrößen zwischen 3-19nm ermittelt. In einem ersten Schritt hin zur Hochdurchsatz-Mikroemulsionssynthese von Metallsulfid-NP mit H_2S -Gas wurde ein 9-fach-Parallelreaktor mit integrierter Membranfiltrationseinheit entwickelt. Der Parallelreaktor wurde für die Synthese von CdS, Ag_2S und (Ag,Cu)-Mischsulfiden mit systematisch variierenden Syntheseparametern genutzt.

Abstract

The aim of this study was the research of methods for the synthesis of metal sulfide nanoparticles and the subsequent development of a high-throughput synthesis method for metal sulfide nanoparticles. One approach used an inverse microemulsion with a nonionic surfactant as precipitation medium for the nanoparticles. The other approach aimed at the synthesis of layered type transition metal chalcogenides by chemical vapour deposition. A reactor setup was custom built for this purpose. The chemical vapour deposition setup was used for the synthesis of 2H- MoS_2 nanoparticles with an average crystallite size of 4nm. The precursors H_2S and $\text{Mo}(\text{CO})_6$ were used. In case of the microemulsion synthesis the sulfide anion precursors TMTMS, CS_2 , Lawesson's Reagent and gaseous H_2S were investigated. H_2S was found to be the most suitable precursor for the synthesis of a broad range of metal sulfides. Nanocrystalline and/or amorphous sulfides of Cd, Zn, Cu, Fe, Mo, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Ag, Au as well as (Cu,M) mixed sulfides (M=Zn, Fe, Ni) were precipitated. In case of

nanocrystalline materials average crystallite sizes of 3-19nm were determined from the PXRD data. A ninefold parallel reactor setup with an integrated membrane filtration unit was designed and constructed as a first step towards high-throughput synthesis of metal sulfide nanoparticles. With the aid of the parallel reactor the synthesis of CdS, Ag₂S and (Ag,Cu) mixed sulfides was investigated for varying synthesis parameters.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
CAS	Chemical Abstract Service
cHex	Cyclohexan
CMC	Critical micelle conc.
CNC	Computerisierte numerische Steuerung
CVD	Chemische Dampfabcheidung (chemical vapour deposition)
D	Donor
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DLS, PCS	Dynamische Lichtstreuung
DMFC	Methanol-Brennstoffzellen
DRIFT	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationspektroskopie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DS-Synthese	Dispersionssynthese
EDAX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FT-IR	Fouriertransform-Infrarotspektroskopie
HDS	Hydrodesulfurierung
HLB Wert	Hydrophilic to lipophilic balance
HT	Hochdurchsatzmethoden
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INM	Leibniz-Institut für Neue Materialien
KMC-I	Beamline am Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin)
LB	Leitungsband
ME	Mikroemulsion
MOCVD	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
N&N	Nanowissenschaft&Nanotechnologie
NNI	National Nanotechnology Initiative
NP	Nanopartikel
OA	Oriented attachment
p/T/t	Druck/Temperatur/Zeit
PCS	Photonenkorrelationspektroskopie
PDF	Powder diffraction file
PLD	Pulsed Laser Deposition
PS-Synthese	Drucksynthese
PVD	Physikalische Dampfabcheidung
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie; Pulverdiffraktogramm
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzspektroskopie, -analyse
RT	Raumtemperatur
S/N-Verhältnis	Signal-Rausch-Verhältnis
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenbeugung
SI (Einheiten)	Internationales Einheitensystem
SSC	Single Sample Concept
Surfactant	Grenzflächenaktive Substanz, oberflächenaktive Substanz
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UHV	Ultrahochvakuum
ÜMS	Übergangsmetallsulfide
VB	Valenzband
verd.	verdünnt
W-Wert	Verhältnis von Wasser zu Surfactant
w/o	Wasser/Öl
wt%	Gewichtsprozent
XAFS	Röntgenabsorptionsfeinstruktur
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanoforschung	1
1.1.1	Einführung zu Nanotechnologie und Nanowissenschaften (N&N)	1
1.1.2	Nanopartikel	4
1.1.3	Eigenschaften von Nanopartikeln.....	6
1.2	Synthese von Nanopartikeln.....	15
1.2.1	Mizellen- und Mikroemulsionstechnik.....	18
1.2.2	Gasphasenabscheidung von schichtartigen Übergangsmetalldichalkogeniden....	28
1.3	Kombinatorik und Hochdurchsatzmethoden	32
1.3.1	Hochdurchsatz-Synthesemethoden.....	34
1.4	Ziele dieser Arbeit	37
2	Experimenteller Teil	39
2.1	Charakterisierungsmethoden	39
2.1.1	Energiedispersive-Röntgenfluoreszenzanalyse	42
2.1.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	45
2.2	Mikroemulsionssynthesen	54
2.2.1	Mikroemulsion	54
2.2.2	Reaktoren und Ultrafiltration	57
2.2.3	Solvothermale Mikroemulsionssynthesen.....	60
2.2.4	Mikroemulsionssynthesen mit Lawessons Reagenz (LR).....	62
2.2.5	Drucksynthesen mit H ₂ S.....	64
2.2.6	Dispersionssynthesen mit H ₂ S.....	67
2.2.7	Weitere ME-Synthesen ohne Produktbildung.....	72
2.3	9-fach-Parallelreaktor	74
2.3.1	Aufbau des 9-fach-Reaktors für Hochdurchsatz-Experimente.....	74
2.3.2	Synthesen mit dem 9-fach-Reaktor	80
2.4	Oberflächenmodifizierung.....	84
2.4.1	Synthese von CuZnS@Ethylendiamin	84
2.4.2	PXRD-Untersuchung an Probe 1c	87
2.5	Gasphasenabscheidung von MoS ₂ -NP	89
2.5.1	Aufbau der Gasphasenabscheidungsanlage.....	89
2.5.2	Synthesereaktor	94

2.5.3	Anlagensteuerung	105
2.5.4	Synthesevorbereitungen	110
2.5.5	Durchführung eines Modell-Experimentes zur Synthese von MoS ₂ -NP	112
2.5.6	Durchgeführte Experimente	114
3	Ergebnisse.....	117
3.1	Darstellung von Metallsulfid-Nanopartikeln mittels Mikroemulsionen	117
3.1.1	w/o-Mikroemulsion mit nicht-ionischem Tensidgemisch.....	119
3.1.2	Solvothermale Synthese mit dem Sulfid-Precursor TMTMS	123
3.1.3	Mikroemulsionssynthese mit Lawessons Reagenz.....	132
3.1.4	Mikroemulsionssynthesen mit H ₂ S-Gas.....	142
3.1.5	Synthesen mit dem entwickelten 9-fach-Parallelreaktor	180
3.2	Darstellung von MoS ₂ Nanopartikeln mittels Gasphasenabscheidung	191
3.3	Oberflächenmodifikation von Metallsulfid-Nanopartikeln.....	202
4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	214
5	Anhang	216
5.1	Übersicht über Löslichkeitskonstanten und Steuerungsplan für die Gasphasenabscheidungsanlage.....	216
5.2	EDX-REM von Iridiumsulfiden	218
5.3	Chemikalienliste (alphabetisch geordnet)	219
5.4	Geräteliste.....	221
5.4.1	Gasphasenabscheidungsanlage.....	221
5.4.2	9fach-Reaktor	223
5.4.3	Weitere Geräte.....	224
6	Literatur	225

1 Einleitung

1.1 Nanoforschung

1.1.1 Einführung zu Nanotechnologie und Nanowissenschaften (N&N)

Nano leitet sich von dem griechischen Wort „nānos“ für Zwerg (lateinisch: „nanus“) ab. Im Zusammenhang mit den SI Einheiten steht nano heute in den Naturwissenschaften für ein Milliardstel (10^{-9}) einer Größe.[1] Ein Nanometer (1nm, 10^{-9} m) liegt damit beispielsweise in der Größenordnung von vier aneinander gereihten Elementarzellen ($c=0,287\text{nm}$) im kubisch raumzentriert kristallisierenden Eisen.[2] In einer eng verwandten Bedeutung rückt das Wort nano in den Fokus unserer Gesellschaft. Die Begriffe Nanowissenschaften und insbesondere Nanotechnologie werden zu immer häufiger verwendeten Schlagworten in den Wissenschaften, Medien und Industriezweigen (s. Abbildung 1-1). Die Erforschung von Phänomen im Nanoregime und die Entwicklung von Technologien, die darauf basieren, begann erst in den letzten drei Dekaden und hat sich jüngst zu einem Megatrend in den Naturwissenschaften entwickelt.[3] Die Gründe dafür sind vielfältig. Mit der Erforschung des Nanoregimes wird eine Wissenslücke gefüllt. Das obere und untere Ende der Größenregimes von Materie wurde durch die klassischen Naturwissenschaften ausreichend erforscht und beschrieben. Aber gerade in dem dazwischen liegenden Nanoregime werden die grundlegenden Eigenschaften und Funktionen einer stofflichen Struktur und eines Systems definiert. Mit der Erforschung des Nanoregimes wird die Möglichkeit geschaffen, durch Beeinflussen des Aufbaus der Strukturen im Nanoregime gezielt Einfluss auf die Eigenschaften eines Systems zu nehmen. Betrachtet man die Anzahl an Publikationen, die in den Datenbanken von Chemical Abstracts Service (CAS) und Medline das Wort „nanoparticle“ enthalten, so kann man anhand dieser Zahlen die rasante Entwicklung der Forschungstätigkeiten auf diesem Gebiet nachvollziehen. Die Nanotechnologie wird als Querschnittstechnologie verstanden, die neue, teils revolutionäre Möglichkeiten in vielen verschiedenen Anwendungsgebieten eröffnet. Im Zuge dessen wurden weltweit die Nanowissenschaften und die Entwicklung von Nanotechnologien von Regierungen mit über neun Milliarden US Dollar allein im Jahr 2009 unterstützt.[4] Ein Zurückbleiben auf diesem

Gebiet, besonders in der Entwicklung von kommerziellen Produkten, die Nanotechnologien enthalten, wird als großer globaler Wettbewerbsnachteil angesehen.[5] Es wird erwartet, dass die Erträge aus Produkten, die Nanotechnologien enthalten, bis 2015 auf über 2,78 Billionen US\$ steigen. Zurzeit wird der Markt von der chemischen Industrie in der Ausgereiftheit ihrer Forschungsanstrengungen und erfolgreichen Produktkommerzialisierungen angeführt. Die weltweiten Erträge wurden für 2008 auf über 82 Milliarden US\$ geschätzt.

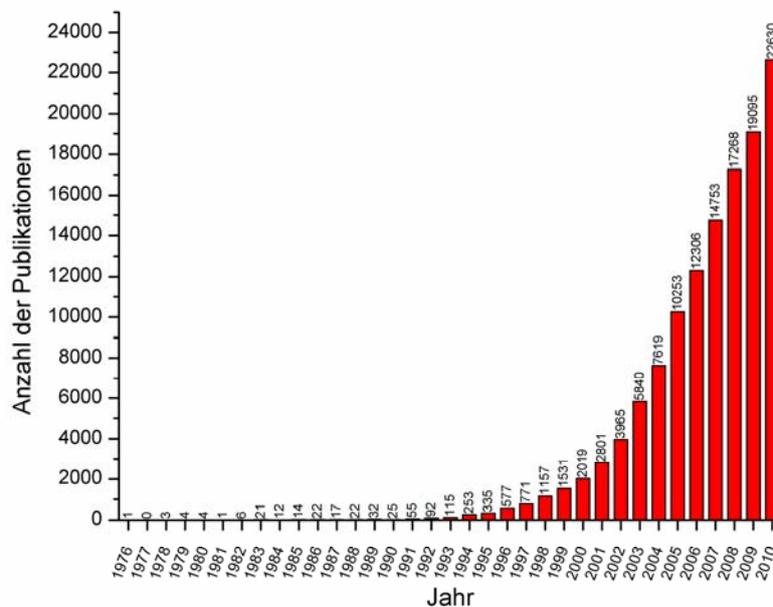


Abbildung 1-1: Anzahl der Publikationen pro Jahr, die das Schlagwort „nanoparticle“ enthalten; ermittelt mit der Web-Version des Scifinder aus den CAS und Medline Datenbanken im Juni 2011.

Die größten jährlichen Wachstumsraten von 88,2% wurden für die Elektronik- und Pharmaindustrie in den Jahren 2006 bis 2014 prognostiziert. Angesichts dieser großen wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Bedeutung steht zu erwarten, dass ein Teil der Forschung und der entwickelten Produkte, die den Aufdruck „nano“ tragen, dessen Bedeutung nur teilweise oder gar nicht erfüllen. Dieser Umstand wird darüber hinaus begünstigt durch die wenigen Definitionen, die Nanowissenschaften und Nanotechnologien umreißen.[6] In der Tat existieren nur wenige Definitionen, keine davon weltweit oder vollständig akzeptiert, die die Forschungsfelder Nanotechnologie und Nanowissenschaften (N&N) beschreiben. Die erste Definition wurde zwischen 1987-1988 länderübergreifend unter Experten auf diesem Gebiet erarbeitet, fand aber schlussendlich keine weltweite Anerkennung.

Die Royal Society in London definierte 2004 in ihrem Report zu N&N Nanowissenschaften als

die Erforschung von Phänomenen und Manipulationen von Materialien von atomaren, molekularen und makromolekularen Ausmaßen, deren Eigenschaften sich signifikant unterscheiden von denen eines größeren Maßstabes

und Nanotechnologie als

das Design, Charakterisierung, Herstellung und Anwendung von Strukturen, Baueinheiten und Systemen durch die Kontrolle von Form und Größe im Nanometerbereich.[7]

Diese Definitionen wurden von vielen Institutionen übernommen, werden aber teilweise als zu unpräzise kritisiert.[8] So soll der Begriff Nanowissenschaften nur für Forschung am einzelnen Atom oder Molekül (z.B. Manipulation mit dem Rasterelektronenmikroskop) aber nicht für die Arbeit/Erforschung mit Gruppen dieser reserviert sein.[8] Die „National Nanotechnology Initiative“ (NNI, US-Regierung) führt in ihrer Definition von Nanotechnologie drei zentrale Punkte auf.[3] Der Größenbereich sollte zwischen einem einzigen Atom/Molekül und einem Durchmesser von 100 Molekülen bzw. 100nm liegen. In diesem Größenbereich finden Übergänge von individuellem Verhalten hin zu kollektivem Verhalten von Materie statt. Weiterhin sollte das Vermessen und Umstrukturieren im Nanoskaligen erfolgen, da nur so neues Verständnis gewonnen und neue Technologie entwickelt werden könnte. Außerdem sollten Eigenschaften und Funktionen ausgenutzt werden, die dem Nanoregime eigen sind und nicht im mikro- oder makroskaligen Bereich wiedergefunden werden können. Aus dieser Definition leiten sich weitere Definitionen ab. Ein Partikel, das kleiner ist als 100nm, kann als Nanopartikel bezeichnet werden. Ob es dieses Kriterium (<100nm) nun in allen drei Dimensionen erfüllen muss, wird bereits wieder unterschiedlich ausgelegt. Besonders die Größenbedingung (1-100nm) führt zu einer starken Aufweichung der Definition, da viele Objekte in einer molekularen oder kristallographischen Dimension diese Bedingung erfüllen können. Somit kann fast die gesamte moderne Materialforschung unter N&N fallen.

N&N sind noch sehr junge und belebte Wissenschaften, die trotz zweier Dekaden intensiver Forschung und ihrer alten Wurzeln, die man bis ins Rom des vierten Jahrhunderts zurückverfolgen kann, noch an ihren Anfängen stehen. Weitere Bemühungen N&N zu definieren und die begonnenen Arbeiten zur Klassifizierung der Ergebnisse von N&N werden

dabei helfen, diese Wissenschaften zu fokussieren.[9] Damit werden N&N das Potenzial haben, wichtige Lösungshilfen für einige der größten Probleme der Menschheit zu liefern: Nahrung, Gesundheit (z.B. in der Diagnostik), Energie (z.B. in der Solartechnik) und Umweltverschmutzung (z.B. in der Zersetzung von Umweltgiften).

1.1.2 Nanopartikel

Historische Entwicklung

Die moderne Nanowissenschaft und Nanotechnologie fand ihren Beginn in den Arbeiten Michael Faradays zu den Wechselwirkungen von Licht mit Metallpartikeln.[10 - 12]. Faraday war fasziniert von den roten Goldlösungen, die er durch Reduktion von $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ mit Phosphor in Carbondisulfid herstellte. Obwohl die Partikel mit Mikroskopen nicht sichtbar zu machen waren, war Faraday der Überzeugung, dass die rote Farbe (und andere Farben bei unterschiedlichen Präparationen) auf die Wechselwirkung von Licht mit Goldpartikeln zurückzuführen sind. Der indirekte Nachweis der Partikel gelang ihm durch Ausnutzung des Tyndall-Effektes. Der Begriff Kolloid wurde erst 1861 von Thomas Graham eingeführt.[13] Turkevich wies fast hundert Jahre später die $6 \pm 2 \text{ nm}$ (bis zu 30nm) großen Gold-Nanopartikel (NP) in den Kolloidlösungen nach Faraday mittels Elektronenmikroskopie nach.[14] Das Interesse an den Kolloiden blieb in den kommenden Jahrzehnten bestehen und weitete sich in ihren Forschungsanstrengungen aus. Gustav Bredig entdeckte 1898 die Bildung von Palladiumkolloiden nach einer Kathodenzerstäubung durch einen Wechselstromlichtbogen im Elektrolyten.[15] 1904 entwickelte Richard Zsigmondy zusammen mit Henry Siedentopf das Ultramikroskop und machte damit erstmals Gold-Nanopartikel sichtbar. Die Größe und Art der NP war damals wie heute von größtem Interesse! In diesem Zusammenhang wurde ihm der Nobelpreis 1925 für seine Arbeiten über Kolloide verliehen.[16] Gustav Mie gab 1908 mit seinen Lösungen zu den Maxwell Gleichungen eine theoretische Erklärung für die Farben der Goldkolloide.[17] Die Theorie enthielt erstmals auch eine Variable für die Partikelgröße. Smoluchowski formulierte 1916 eine Koagulationstheorie für die Kolloide.[18] Goldkolloide gewannen einige Bedeutung in der Medizin für diagnostische Zwecke und Silberkolloide wurden als antimikrobielle Medikamente erforscht (diese Forschung verlor ihre Grundlage mit Entdeckung der Antibiotika 1935). Nach dem ersten Weltkrieg verschwand die klassische anorganische Kolloidchemie fast völlig aus den Universitäten.[19] Ein Grund dafür war auch

das Fehlen von geeigneten Mikroskopen. Die Forschung konzentrierte sich auf Polymere und Biochemikalien. Die anorganische Kolloidchemie gewann bereits vor dem Zweiten Weltkrieg durch die Entwicklung des Elektronenmikroskops wieder an Interesse.[20] Bereits nach dem Zweiten Weltkrieg erreichten die Elektronenmikroskope eine Auflösung von 2nm und wurden damit bis heute zu einem unverzichtbaren Werkzeug der Kolloidforschung und Nanoforschung.[19]

Im Jahr 1951 erschien John Turkevichs Veröffentlichung über die gut reproduzierbare Reduktion von $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ mit Natriumcitrat zu kolloidalem Gold (heute „Citrat-Route“). Mit Hilfe eines Elektronenmikroskops stellte er umfassende Untersuchungen zu den Nukleations- und Wachstumsprozessen der sphärischen Au-NP an und erneuerte das Interesse an Goldkolloiden.[14] Frens modifizierte 1973 die Citrat-Route. Hierdurch gelang erstmals die Synthese von monodispersen Au-NP mit einer Größe von 10nm.[21] Das Citrat erfüllt zwei Rollen in der Synthese von Metallnanopartikeln.[22] Es wirkt als Reduktionsmittel und als Stabilisator. Die Au-NP werden durch Schichten von Citratanionen unterschiedlicher Oxidationsstufen negativ aufgeladen und stoßen sich somit gegenseitig ab. Agglomeration wird verhindert. Die Citratanionen nehmen außerdem starken Einfluss auf das Wachstumsverhalten der NP. Die Citrat-Route ist heute, in ihren verschiedenen Variationen, die am häufigsten verwendete Synthesemethode für Metallnanopartikel. Die Verbesserung und Entwicklung von neuen Analysemethoden wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Lichtstreuungsmethoden gab der Kolloidchemie und der allgemeinen Erforschung von Nanomaterialien das benötigte Werkzeug dafür an die Hand.[23]

Fujishima und Honda berichten 1972 von der Entdeckung der photokatalytischen Wasserspaltung an einer Halbleiterelektrode (TiO_2 , Rutil) und regten dadurch die Suche nach besseren Photokatalysatoren für die Wasserspaltung an.[24] Befeuert durch die beiden darauffolgenden Ölkrise begann eine intensive Suche nach besseren Katalysatoren. Wasserstoff wird bis heute als eine der besten Energiequellen angesehen, wenn gewonnen durch die photokatalytische Wasserspaltung mit Sonnenenergie.[25] Die Forschung beschäftigte sich auf breiter Basis mit Halbleitern als Photokatalysatoren. Tributsch beurteilte 1977 60 Übergangsmetallchalkogenide auf der Basis von Kriterien, die ein Photokatalysator erfüllen muss, um potenziell wirtschaftlich erfolgreich zu sein. Er identifizierte die Übergangsmetallchalkogenide MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Der vielversprechendste

Kandidat, MoS₂, konnte aufgrund einer zu kleinen Bandlücke von 1,22eV (benötigt für Wasserspaltung mit sichtbarem Licht ~1,48eV große Bandlücke) die Reaktion nicht ausreichend im sichtbaren Bereich des Lichtes katalysieren.[26 - 28] Positive Erfahrungen mit der Nachahmung von photosynthetischen Prozessen in Mizellen und Mikroemulsionen (Membran-Mimetik) und die Fortschritte bei der Suche nach geeigneten Halbleitermaterialien führten zur Untersuchung der Photochemie an der Oberfläche von kolloidalem, Surfactant-stabilisiertem CdS.[29,30] 1984 berichten Brus et al. von der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Kristallitgröße im Nanoregime.[31] Die Gründe für die Änderung von Eigenschaften (optisch, elektronisch, magnetisch, katalytisch) im Nanoregime und die möglichen Anwendungen, die sich daraus ergeben, wie z.B. die Modifizierung der Bandlücke eines Halbleiters, um einen geeigneteren Photokatalysator zu erhalten, waren anfangs eng verknüpft mit der photochemischen Forschung und entwickelten sich schließlich in die großen Felder der N&N.

1.1.3 Eigenschaften von Nanopartikeln

Die Größe und Form (Geometrie) beeinflussen die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Nanopartikels.[32,33] In den meisten Anwendungen wird die kontrollierte Modifikation der elektronischen Energieniveaus eines Materials durch Quantenabmessungseffekte („quantum size confinement“) oder Oberflächeneffekte ausgenutzt. [34] Nimmt die Größe eines Partikels ab, so erhöht sich die Zahl der Oberflächenatome. Dies drückt sich aus in der Zunahme des Verhältnisses von Oberflächenatomen zum Volumen des Partikels („Surface to Volume Ratio“) (Tabelle 1-1).[34,35] Die Oberflächenatome sind koordinativ ungesättigt und unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von denen im Inneren des Partikels. Sie zeichnen sich durch eine höhere Aktivität aus. Bedingt durch ihre größere koordinative Freiheit gehen sie leichter Bindungen mit anderen Materialien ein und führen insgesamt zu Änderungen in den Eigenschaften der Nanopartikel. Die spezifische Oberfläche des Partikels nimmt mit abnehmender Partikelgröße ebenfalls zu. Dadurch werden Reaktionsraten und das Verhalten in Lösung stark beeinflusst. Der Quantenabmessungseffekt ist bei dem Übergang ins Nanoregime verantwortlich für das Anwachsen der Bandlücke in Halbleitern.[31] In einem halbleitenden kristallinen Volumenmaterial können sich die Ladungsträger - Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband - frei bewegen.[36] Sie können beschrieben werden als lineare Kombination

von ebenen Wellen, deren Wellenlänge in der Größenordnung von Nanometern liegt. Nähert sich die Partikelgröße dieses Halbleiters der Größe der ebenen Welle an, verhalten sich die Ladungsträger wie ein Teilchen im Kasten. Die Ladungsträger werden durch eine stehende Welle beschrieben und können somit nur mit diskreten Energien existieren. Die bisher kontinuierlichen Valenz- und Leitungsbänder werden somit gequantelt und besitzen ein diskretes Energieniveau-Spektrum. Ein System, das in allen drei Dimensionen beschränkt ist, wird als Quantenpunkt („Quantum Dot“) bezeichnet. Die von den Kristallitgrößen abhängigen elektronischen Eigenschaften eines Nanopartikels können auch erklärt werden ausgehend von einzelnen Atomen, die sich im Verbund über ein Molekül zu einem Nanokristall hin zum Volumenmaterial entwickeln (s. Abbildung 1-2).

Tabelle 1-1: Verhältnis von Oberflächenatomen zu Gesamtatomen bei verschiedenen sphärischen Partikelgrößen mit einem Atomabstand von 0,2nm.[35]

Partikelgröße [nm]	Anzahl Atome	Anzahl Oberflächenatome	(Oberflächenatome /Gesamtatome) Verhältnis [%]
2	$1 \cdot 10^3$	488	48,8
20	$1 \cdot 10^6$	58800	5,9
200	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^6$	0,6
2000	$1 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^8$	0,06

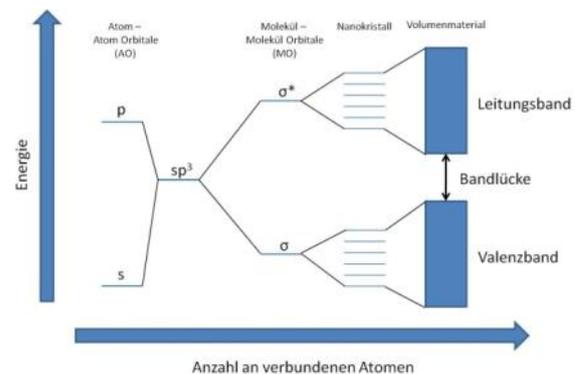


Abbildung 1-2: Entstehung von Energiebändern von einem Atom zum Molekül über einen Nanokristall zum Volumenmaterial.

Sehr kleine Cluster (<2nm) sind in Hinsicht auf Struktur und spektroskopische Eigenschaften eher als Moleküle anzusehen. Die chemischen Bindungen unterscheiden sich von denen im Volumenmaterial. Ein wachsender Cluster nimmt erst ab einer gewissen Größe die Struktur- und Bindungseigenschaften des Volumenmaterials an. Auch die optischen Eigenschaften eines Nanokristalls sind mit denen eines Moleküls vergleichbar. Die Energiezustände sind diskret, der Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband ist vergleichbar mit einem HOMO/LUMO-Übergang in einem Molekül.[37] Ein Nanokristall kann also als Zwischenform eines Moleküls und eines Volumenmaterials betrachtet werden. Neben den elektronischen und optischen Eigenschaften unterliegen weitere Eigenschaften wie beispielsweise die katalytische Aktivität und Magnetismus partikelgrößenabhängiger Änderungen. Die magnetischen Eigenschaften werden von zwei Effekten dominiert.[38] Effekte, die durch ihre begrenzte Größe bedingt werden („Finite size Effects“), sind z.B. die Begrenzung der Einzeldomäne (Verlust der Mehrdomänenstruktur) und darauf folgend die

superparamagnetische Begrenzung (Superparamagnetismus). Im Fall von superparamagnetischer Begrenzung führt thermische Anregung zum Fluktuieren der magnetischen Vorzugsorientierung. Die Materialien zeigen keine Hysterese mehr in ihrer Magnetisierungskurve. Beide Phänomene beruhen auf dem Quantenabmessungseffekt. Das große Verhältnis von Oberfläche zu Partikelvolumen trägt zu einem starken Anteil der Oberflächenspins an der Magnetisierung der Partikel bei, woraus sich weitere interessante Abweichungen vom magnetischen Verhalten von Volumenmaterial ergeben.

Nanopartikel und Katalyse

Die Katalyse profitiert in vielerlei Hinsicht von Nanopartikeln und ihren besonderen Eigenschaften. Die katalytischen Eigenschaften eines Nanopartikels werden größtenteils durch die Energien von Oberflächenatomen bestimmt.[39] Die Energien der Oberflächenatome sind abhängig von der Art und Anzahl der Nachbaratome. Außerdem wird die Energie der Oberflächenatome bestimmt durch die Art der Bindung und Energie der Moleküle, die mit der Oberfläche wechselwirken. Die Katalysforschung im Nanoregime strebt hauptsächlich an, das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Nanopartikel auszunutzen. Durch eine große Oberfläche wird mehr katalytisch aktive Oberfläche zur Verfügung gestellt.[40] Die Oberflächenatome verfügen über eine kleinere Koordinationszahl und besitzen höhere Energien.[40,41] Daraus resultieren häufig stärkere Wechselwirkungen mit Substraten, die zur Folge haben, dass ein Material katalytische Aktivität für eine bestimmte Reaktion zeigt.

Nanopartikel sind in gewissem Sinne keine kleineren Teile eines Volumenkristalls. Aufgrund der unregelmäßigen Formen von Nanopartikeln weisen diese oft eine erhöhte Anzahl an Defektstellen auf. Dadurch steigt die Zahl an niedrig koordinierten Kanten und Eckatomen, die teilweise sehr hohe katalytische Aktivität aufzeigen, an. Neben der Aktivität ist die Selektivität von zentraler Bedeutung für die Katalyse. Die Beeinflussung der Selektivität stellt eine Herausforderung für die Katalyse mit Nanopartikeln dar. Gesteuerte hohe Selektivität, wie sie erreicht wird durch die Verwendung von geeigneten Liganden in Metallkomplexen, konnte für Nanopartikel bis jetzt nur in wenigen Fällen annähernd erreicht werden.[39] Einige Beispiele haben aber gezeigt, dass die Größe von Nanopartikeln und Gestalt der Oberfläche auch Einfluss auf die Selektivität nehmen kann.[39,42 - 45] Au-NP mit einer Größe von 5nm zeigen sehr hohe Aktivitäten für die katalytische Oxidation von CO in Gegenwart von O₂ bei tiefen Temperaturen.[46] Diese Reaktion wird als der Durchbruch für Nanopartikel in der Katalyse angesehen, zeigt sie doch eindrucksvoll, welche neuen Möglichkeiten im Nanoregime für die Katalyse liegen. Für kleine Au-NP (0,7-3nm) beobachtet man hingegen

den fast vollständigen Verlust der Aktivität für die CO-Oxidation selbst bei Raumtemperatur. Die CO-Oxidation ist stark abhängig von der Struktur der Oberfläche der Nanopartikel, welche wiederum von der Größe der Nanopartikel abhängt. Man spricht in diesem Zusammenhang von Größen-Selektivität.[47] Claus et al. zeigten anhand der selektiven Hydrierung von Acrolein zur Herstellung von Prop-2-enol die Bedeutung der Geometrie von geträgerten Au-NP auf.[45] Die Selektivitäten der Katalysatoren wurden deutlich verbessert, wenn Zwillingsbildung bei der Katalysatorpräparation verhindert wurde. Die Autoren zeigten weiter, dass die Selektivität für Prop-2-enol bis auf 63% gesteigert werden konnte, indem die Oberfläche der Au-NP mit Indium modifiziert wurde. Das homogen verteilte Indium führte zur Bildung von zusätzlichen Kanten auf der Oberfläche der Au-NP. Es zeigte sich, dass Kanten die aktiven Zentren für die selektive Hydrierung der Carbonlygruppe sind.

Die Erfolge in der Nanokatalyse und die Vielzahl an möglichen weiteren Anwendungen, die sich aus den gewonnenen Erkenntnissen ergeben, zeigen das große Potenzial dieses Forschungsfeldes auf. Der überwiegende Teil der Katalysatorforschung hat sich bis heute mit Metallen und Metalloxiden und ihrer Eignung für eine große Zahl von katalytischen Reaktionen beschäftigt. Die Gruppe der homologen Metallchalkogene (M_nX_m , mit $X=S, Se, Te$) ist insgesamt weniger untersucht, trotz einiger bekannter und sehr ausführlich untersuchter Katalysatoren aus dieser Stoffgruppe. Übergangsmetallsulfidkatalysatoren werden, aufgrund ihrer hohen intrinsischen Aktivität, eingesetzt in den petrochemischen Verfahren zur Entfernung von Schwefel und stickstoffhaltigen Verbindungen aus Erdgas und raffinierten Erdölprodukten (Diesel, Kerosin, Benzin usw.). Rutheniumdisulfid ist der aktivste bekannte Katalysator für die HDS (Hydrodesulfurierung).[48,49] Kommerziell wird hauptsächlich Kobalt promoviertes Molybdändisulfid („CoMoS“) und Nickel promoviertes Molybdändisulfid verwendet.[49] Daneben werden auch Katalysatoren auf Basis von Wolframdisulfid („CoWS“ und „NiWS“) eingesetzt.[50] Nickel promoviertes Wolframdisulfid („NiWS“) kommt bevorzugt in der HDN (Hydrodenitrifizierung) zum Einsatz.[49]

Metallsulfide werden auch in Prozessen von geringerer Bedeutung als Katalysator eingesetzt. Rhodiumsulfid, geträgert auf Kohlenstoff, katalysiert, die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff.[51] Verschiedene Metallsulfide katalysieren die Reduktion von SO_2 . Die Reduktion von SO_2 durch Hydrierung zu elementarem Schwefel wird katalysiert durch die Sulfide mit den aktiven Phasen CoS_2 , NiS_2 , FeS_2 , MoS_2 , WS_2 , CuS , ZnS und MnS (Reihenfolge mit abnehmender Aktivität).[52] Die Reduktion zu Schwefel in Anwesenheit

von Ammoniak wird katalysiert von CoS_2 mit Synergieeffekt durch TiO_2 . [53] Die Reduktion von SO_2 mit CO wird katalysiert von $\text{NiS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. [54] Übergangsmetallsulfide (ÜMS) katalysieren auch eine Reihe an selektiven Hydrierungen. RuS_2 , PdS_2 und Re_2S_7 katalysieren die Hydrierung von polyzyklischen Aromaten zu mono- und diaromatischen Verbindungen in Anwesenheit einer Lewisäure (BF_3 , AlCl_3). [55] Polyolefine werden in der Flüssigphase selektiv zu einfachen Olefinen reduziert durch die katalytische Hydrierung mit Molybdän- und Nickelsulfiden. [56] Die amorphen oder nur teilkristallinen Sulfide der Gruppe 6 bis 8 ermöglichen die katalytische Dehydrierung und damit die Oligomerisierung von Cyclohexan zu Benzol, die Isomerisation von Alkylcyclopentanen zu Cyclohexan und die Cyclisierung von Paraffinen zu Aromaten. [57,58] Ruthenium-, Rhodium- und Rheniumsulfide zeigten hohe Aktivitäten für die Polymerisierung von 1,2,3,4-Tetrahydroquinolin (THQ) zu Polyquinolinen durch Dehydrierung. [57,59] Geträgerte oder ungeträgerte, Kalium-promovierte Molybdändisulfid- oder Kalium-promovierte Cobalt-Molybdänsulfid-Katalysatoren erlauben die Fischer-Tropsch-Synthese von C1-C5 Alkoholen mit hohen Umsätzen. [60] Die Methanolsynthese aus Synthesegas kann katalysiert werden mit Palladiumsulfiden. [61] ÜMS katalysieren damit zum einen Hydrierungen bei hohen Wasserstoffdrücken und die entgegengesetzte Reaktion, die Dehydrierung, in Abwesenheit von Wasserstoff.

Einige Beispiele für die Katalyse mit Übergangsmetallseleniden sind bekannt. Rutheniumselenide katalysieren die Reduktion von Sauerstoff an der Kathode in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) und zeigen hohe Toleranzen gegenüber von der Membran durchgelassenem Methanol aus dem Anodenraum. [62] ZrSe_2 und ReSe_2 katalysieren die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol, die Selenide und Telluride der Platinmetallserie katalysieren die Reduktion einer Reihe von organischen Verbindungen, wie beispielsweise die reduktive Alkylierung von Anilin mit Aceton zu N-Isopropylanilin. [63,64]

Übergangsmetallchalkogenide in der Photokatalyse

Von anhaltend großem wissenschaftlichen Interesse sind die Metallchalkogenide in der Photokatalyse. [34,65 - 69] Da es sich bei vielen dieser Verbindungen um Halbleiter handelt, eignen sie sich aufgrund ihrer intrinsischen elektronischen Eigenschaften, im Speziellen wegen ihrer Bandstrukturen (Bandlücken), für photokatalytische Reaktionen. Ein Photokatalysator beschleunigt eine durch Photonen eingeleitete chemische Reaktion (photochemische Reaktion). [34] Die Bestrahlung des Photokatalysators mit Licht mit ausreichender Energie (abhängig von der Größe der Bandlücke) führt zur Anregung eines

Elektrons aus dem besetzten Valenzband (ein Elektronenloch entsteht) in das leere Leitungsband.[69] Für den Fall, dass die Ladungsträger erfolgreich an die Partikeloberfläche des Katalysators migrieren, können Redoxreaktionen mit Elektronenakzeptoren und Elektronendonoren stattfinden (s. Abbildung 1-3). In Konkurrenz dazu tritt die Rekombination des Elektrons und Loches im Katalysator oder auf dessen Oberfläche. Das Ziel vieler Forschungsanstrengungen ist mit Hilfe der Photokatalyse einige der Umwelt- und Energieprobleme des 21. Jahrhunderts zu lösen.[70] Darunter fallen die nachhaltige Gewinnung des sauberen Brennstoffs Wasserstoff durch die photokatalytische Spaltung von Wasser im sichtbaren Bereich des Lichts und die entsorgungsfreie, photokatalytische Schadstoffzersetzung (Pestizide, Herbizide, Farbstoffe) in Grundwasser, Böden und Luft durch Mineralisierung (Produkte CO_2 und mineralische Säuren).[69,70]

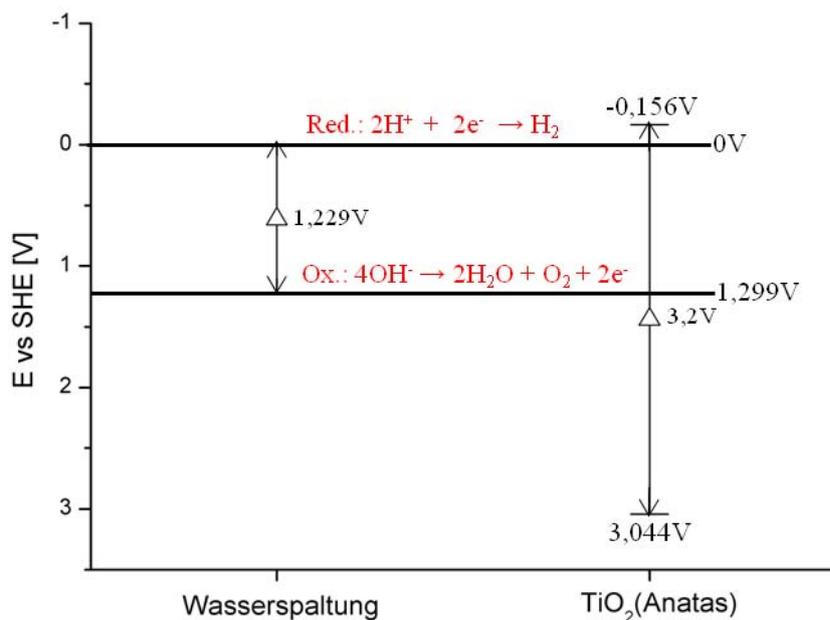


Abbildung 1-3: Das Potentialdiagramm zeigt die benötigten Potentiale für die elektrochemische Spaltung von H_2O und die Bandpotentiale des Halbleiters TiO_2 in der Anatas-Modifikation (Bandlücke von $3,2\text{eV}$); anhand der Potentiale des Valenzbandes (bei $3,044\text{V}$) und Leitungsbandes (bei $-0,156\text{V}$) von Anatas wird ersichtlich, dass Anatas Wasser photokatalytisch in H_2 und O_2 spalten kann.[71]

Die theoretische Eignung der Sulfide-, und Übergangsmetallselenide, besonders der Übergangsmetalldichalkogenide, wurde dabei, insbesondere von H. Tributsch, früh erkannt.[27,28,34] Er zeigte auf, dass WS_2 , MoS_2 und TcS_2 von 70 Dichalkogeniden die geeignetsten Katalysatoren für die Spaltung von Wasser sind. In Experimenten zeigte sich

dann, dass die Bandlücke von MoS_2 nicht groß genug ist für die Spaltung von Wasser mit sichtbarem Licht. MoS_2 konnte auch nicht verwendet werden für die Zersetzung von Umweltschadstoffen, da die Redoxpotentiale mit den benötigten Potentialen nicht übereinstimmten. Dipaolo et al. zeigten, dass WS_2 und WS_2/WO_3 zur photokatalytischen Zersetzung von Phenol geeignet sind.[72] Die Volumenmaterialien von CdS , CdSe und PbS wirken ebenfalls als Photokatalysatoren, zersetzen sich aber unter Reaktionsbedingungen langsam und gelten daher als ungeeignet.[69,73] ZnS eignet sich als Photokatalysator in einem MeOH /Wasser-System zur Erzeugung von Wasserstoff und Zersetzung eines breiten Spektrums an Organika.[74,75] Anfang der 80er Jahre wandte sich die Photokatalyse kolloidalen Halbleitersystemen mit Partikelgrößen zwischen $\sim 10\text{-}100\text{nm}$ zu und entwickelte sich in den letzten fünfzehn Jahren hin zu nanoskaligen Systemen mit Partikelgrößen unter 10nm . Durch Quantenabmessungseffekte wird es möglich, die Größe von Bandlücken maßzuschneidern. Die großen Oberflächen der Nanopartikel führen zu einer größeren Zahl an katalytisch aktiven Zentren und ermöglichen größere interfaciale Ladungstransferraten. Die große Wahrscheinlichkeit der Rekombination der Ladungsträger an den häufiger auftretenden Defekten der NP-Oberflächen führten zu der Erforschung des Einflusses von Oberflächenmodifikationen (adsorbierten Spezies auf der Oberfläche).[70] Nedeljkovic zeigte 1986 für HgSe , PbSe und CdSe Kolloide ($<50\text{\AA}$) im Vergleich zu ihrem Volumenmaterial als erster die verbesserte Photoredoxchemie auf und die daraus resultierende photokatalytische Aktivität für die Entwicklung von Wasserstoff in wässriger Dispersion (HgSe , PbSe) und die Reduktion von CO_2 zu Ameisensäure.[76] Die Photoinitiation der Polymerisierung von vinylischen Monomeren wurde durch oberflächenstabilisiertes CdS ($3,2\text{-}6,9\text{nm}$) ermöglicht.[77] Aufgrund des negativeren Leitungsbandpotenzials wurden mit nanokristallinem CdS deutlich höhere Umsätze erzielt im Vergleich zu nanokristallinem TiO_2 und ZnO unter denselben Reaktionsbedingungen. Kanemoto et al. verwendeten ZnS -NP zur Reduktion von CO_2 zu Ameisensäure.[78] Die Rolle der NP-Oberfläche wurde durch Zugabe von Zn^{2+} -Ionen zu dem ZnS System untersucht. Die Selektivität der Reaktion wandelte sich vollständig hin zu CO . Der am besten untersuchte Photokatalysator ist TiO_2 und zeichnet sich durch seine Eigenschaft als besonders guter Mineralisator einer großen Bandbreite an Organika aus. Aufgrund seiner großen Bandlücke von 3.4eV ist er für Anwendungen im sichtbaren Bereich des Lichtes ungeeignet. Seine Umweltkompatibilität, hohe Korrosionsbeständigkeit und kommerzielle Verfügbarkeit (z.B.: HombiKat UV 100 der Fa. Sachtleben, P25 von Evonik-Degussa) machen ihn trotzdem zu einem vielversprechenden Kandidaten, um durch Modifikationen und Kombination mit anderen Halbleitern einen

Einsatz im sichtbaren Bereich der Lichts in der heterogenen Photokatalyse zu ermöglichen.[34,70] Eine große Zahl an gekoppelten Halbleitersystemen (Sandwichstrukturen, Kern-Schale-Strukturen) bestehend aus TiO_2 und Metallsulfiden wurden untersucht und die unterstützende Wirkung der Metallchalkogenide belegt (s. Abbildung 1-4).[79] Die Bestrahlung einer Halbleiterkomponente kann zu Änderungen in der anderen Halbleiterkomponente (Übergang eines angeregten Elektrons in das tiefer liegende Leitungsband der zweiten Halbleiterkomponente) oder an der Kontaktfläche der beiden Halbleiter führen.[65] Als erstes Beispiel wurde 1984 ein CdS/TiO_2 für die Photoreduktion von Wasser beschrieben.[80] Bi_2S_3 und CdSe wurden auf nanokristallines TiO_2 aufgebracht. Dadurch konnte verbesserte photokatalytische Aktivität für die Zersetzung von Organika im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums erzielt werden.[81,82]

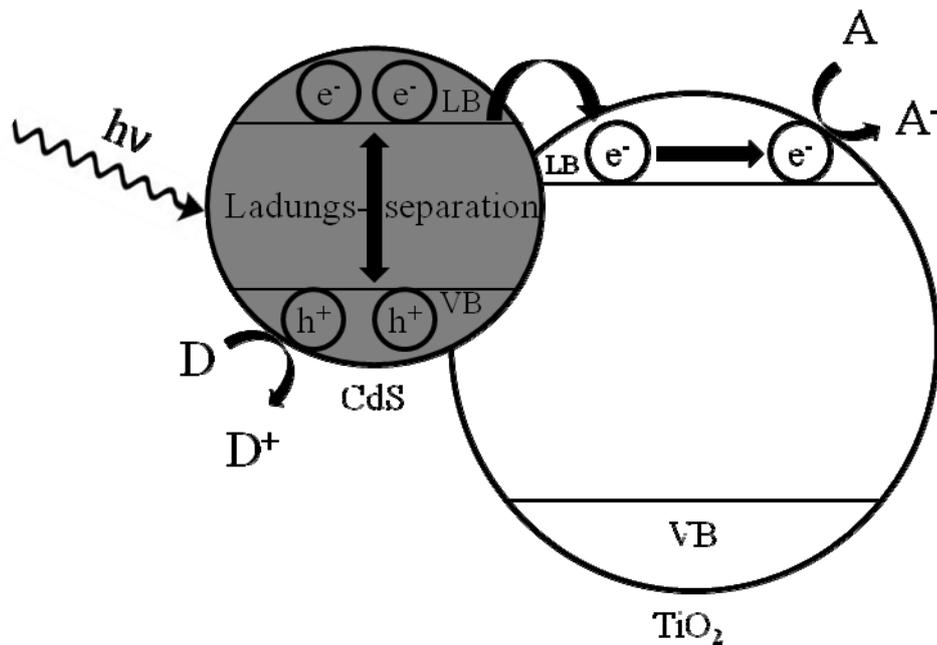


Abbildung 1-4: Schematisches Energiediagramm des gekoppelten Photokatalysators CdS/TiO_2 ; CdS wird durch Strahlung im sichtbaren Bereich angeregt und ein Elektronen-Loch-Paar wird ausgebildet (TiO_2 wird nicht angeregt); Elektronen können aus dem Leitungsband (LB) der CdS in das tiefer gelegene LB von TiO_2 übergehen und stehen dort für die Reduktion eines Akzeptors (A) zur Verfügung. Die Oxidation eines Donors (D) findet am CdS statt.[79]

Da die Möglichkeit besteht, die Eigenschaften eines Halbleiters im Nanoregime gezielt zu beeinflussen, gab es in neuerer Zeit wieder verstärkt Interesse an den Materialien MoS_2 und WS_2 .

Die Vergrößerung der Bandlücke von MoS₂ im Nanoregime geht einher mit der Verschiebung seines Absorptionsspektrums in den sichtbaren Bereich und führt zu negativeren Leitungsbandpotentialen, wodurch sich die Redoxeigenschaften verbessern. Wilcoxon und Thurston synthetisierten 1999 MoS₂-NP (4,5nm und 8-10nm) unter Verwendung einer inversen Mizellen-Methode.[83] Die Untersuchung der optischen Absorptionsspektren zeigte starke Blauverschiebungen der indirekten Absorptionskante (s. Abbildung 1-5). Für die 4,5nm großen NP verschob sich die Absorptionskante von ~1040nm nach ~470nm, im Fall der 8-10nm großen NP verschob sich die Kante nach 700nm. Die Experimente der Autoren zur photokatalytischen Aktivität für die Zersetzung von Phenol nur mit sichtbarem Licht bewiesen, dass von den untersuchten Katalysatoren - TiO₂, 8-10nm und 4,5nm MoS₂ - nur letzterer dazu in der Lage ist. Mögliche synergetische Effekte zwischen TiO₂ und 8nm-10nm großen MoS₂-NP (Sandwich-Struktur) wurden ebenfalls erstmals erforscht für MoS₂. [83] Für eine Beladung von 2,5wt% MoS₂ bei einer Wellenlänge von 365nm wurde eine um das ~2-fache höhere Reaktionsrate für die Photooxidation von Phenol gefunden als für P25 TiO₂ unter denselben Reaktionsbedingungen. Die Experimente wurden in wässrigen Dispersionen der Katalysatoren durchgeführt. Eine kommerzielle Anwendung erfordert eine Übertragung der Reaktionssysteme in einen Festbettreaktor und müsste auf alternative Präparationsmethoden zurückgreifen. Die schnelle Zersetzung des hochtoxischen PCP (Pentachlorophenol: Abfallprodukt der Wasseraufbereitung mit Chlor) wurde realisiert mit 3nm MoS₂-NP im sichtbaren Bereich des Lichts und liegt deutlich über den Raten, die man für P25 bei einer Bestrahlung mit 300-700nm erhält.[84] Ho et al. verwendeten MoS₂ und WS₂-NP als Sensibilisierer von TiO₂ zur photokatalytischen Zersetzung von 4-Chlorphenol mit sichtbarem Licht.[85] Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit der Verwendung von Übergangsmetalldichalkogenid-NP als Katalysator für die Produktion von Wasserstoff aus H₂O oder H₂S. Anhand von CdS, beladen mit RuO₂, wurde erstmals von Gratzel gezeigt, dass es möglich ist, H₂ und S als Nebenprodukt (hohe Quantenausbeute von 35%) durch die photokatalytische Spaltung von H₂S zu gewinnen.[86] De et al. demonstrierten die Spaltung von H₂S mit einem CdS/ZnS-System modifiziert mit Ag₂S.[34,87] RuS₂ geträgert auf Al₂O₃ wirkt ebenfalls als Katalysator für die Spaltung von H₂S. Eine neue Klasse von modifizierten Metallsulfidkatalysatoren sind hohle CdS-NP, deren Oberfläche mit Pt behandelt wurde.[34] Die NP besitzen einen Durchmesser von 10nm, wobei nur die äußeren 5nm aus CdS bestehen („stratified CdS“, s-CdS). Diese Katalysatoren produzieren große Mengen an Wasserstoff aus Na₂S-Lösungen, deren Aktivität aber mit der Zeit abnimmt. Die Weiterentwicklung dieser Katalysatorsysteme deutet auf ihr großes Potenzial für die Zersetzung von H₂S hin und könnte

z.B. den Claus-Prozess ersetzen.[88 - 91] Der Einsatz von MoS₂-NP als Photokatalysator für die Wasser- und Schwefelwasserstoffspaltung wird momentan erforscht.

In vielen Bereichen der Katalyse konnten deutliche Steigerungen der katalytischen Eigenschaften durch den Einsatz von nanoskaligem Material verzeichnet werden und konventionelle Katalysatorsysteme wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und ökonomischen Einsetzbarkeit durch die Verwendung von nanoskaligen Komponenten verbessert.[92 - 97]

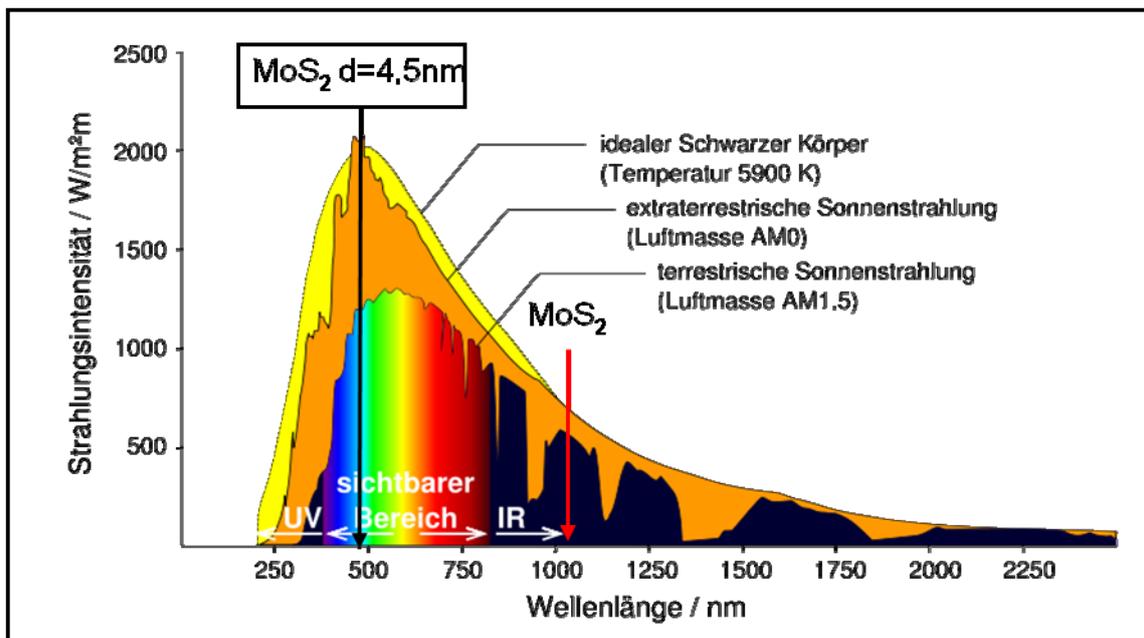


Abbildung 1-5: Das Diagramm zeigt das Spektrum eines schwarzen Körpers, das Lichtspektrum der Sonne und das Spektrum der terrestrischen Sonnenstrahlung. Markiert sind die Wellenlängen der Absorptionskanten für MoS₂ und 4,5nm große MoS₂ NP; eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionskante für die NP ist zu erkennen.[98]

1.2 Synthese von Nanopartikeln

Die vielen wissenschaftlichen Anstrengungen im Bereich von N&N haben zur Entwicklung einer Vielzahl an Darstellungsmethoden für nanoskalige Materialien geführt. Die Syntheserouten beruhen auf Gasphasenmethoden, Lösungsmethoden, Festphasenmethoden oder aus einer Kombination der genannten Methoden. Hieran wird deutlich, dass alle grundlegenden Methoden der chemischen Synthese auch für die Darstellung von Nanopartikeln und nanoskaligen Materialien herangezogen werden können. Häufiger und

zweckdienlicher ist die Einordnung der Darstellungsmethoden in eine der folgenden, auf einer grundsätzlichen Herangehensweise beruhenden, zwei Kategorien:[70,99 - 102]

„Top-down“-Ansatz

- optische lithografische Techniken
- Laserstrahl Methoden
- Laserablation
- mechanische Methoden

„Bottom-up“-Ansatz

- rasterelektronenmikroskopische Methoden
- Elektronenstrahl induzierte Ablagerung, „Dip pen“-Technik
- chemische Synthese
- Reduktionsmethoden (CRM), Kopräzipitation, Sol-Gel, solvothermale Prozesse, Ultraschall, Pyrolyse
- Laser induzierte Assemblierung
- kolloidale Aggregation
- Mikroemulsion
- Gasphasenabscheidung
- Kondensation, Chemische Dampfabscheidung (CVD), Flammensprühtechniken

Der „Bottom-up“-Ansatz steht für den Aufbau eines Materials Atom für Atom, Molekül für Molekül, Cluster für Cluster. Die Kristallstruktur wird aus den Spezies nach und nach aufgebaut. Der „Top-down“-Ansatz beruht auf der Verkleinerung eines großen Objekts in Fragmente. Ziel vieler Synthesemethoden ist die Darstellung von monodispersen Nanopartikeln, deren Oberflächen mit organischen Molekülen funktionalisiert sind.[103] Monodisperse und schmale Partikelgrößenverteilungen sind für die meisten Anwendungen vorteilhaft, teils zwingend erforderlich, da die Eigenschaften, insbesondere die elektronischen Eigenschaften eines NP, größenabhängig sind (s. 1.1.3).[103] Im Falle einer breiten Partikelgrößenverteilung besitzt meist nur ein Teil der synthetisierten Partikel die gewünschten Eigenschaften, deren Nutzen durch die von der gewünschten Größe abweichenden Nanopartikel weiter eingeschränkt wird.[9]

Die Oberflächen der NP werden zum Ausgleich der unzureichenden Oberflächeneigenschaften der NP modifiziert (NP sind instabil und agglomerieren).[65,104] Oberflächenmodifikationen werden häufig mit organischen Molekülen (z.B. Aminen, Phosphinen, Thiolen, Carboxylaten, Tensidmolekülen) durchgeführt, aber auch anorganische

Oberflächenmodifikationen, z.B. mit Silanen, Siliciumdioxid und Chalkogenidkomplexen, wurden bereits beschrieben.[105 - 107] Wichtige Aufgabe von vielen Oberflächenmodifikationen, die oft während der Synthese der NP geschehen oder in einem weiteren Syntheseschritt direkt im Anschluss der Synthese der NP, ist, zu verhindern, dass die gebildeten NP agglomerieren.[108] Durch Agglomeration wird die resultierende Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikeln verschoben, wodurch die Nanopartikel teilweise ihre Eigenschaften verlieren können. Durch Oberflächenmodifizierung kann weiterhin die Polarität der NP geändert werden.[104 - 106] Die Wechselwirkungen mit dem NP umgebenden Lösungsmittel können durch entsprechende Wahl einer polaren oder apolaren Molekülendgruppe, die in das Lösungsmittel hereinreicht, eingestellt werden. Die Lösungseigenschaften der NP lassen sich damit direkt beeinflussen. Bei einer weiteren Art der Oberflächenmodifizierung (in diesem Zusammenhang häufiger Oberflächenfunktionalisierung) wird ein Linkermolekül angebracht, dessen freie funktionale Endgruppe mit anderen Molekülen (auch von oberflächenfunktionalisierten NP) reagieren kann.[109] Durch Verbinden von NP (Assemblierung) kann man völlig neue Funktional- und Leistungseigenschaften mit der assemblierten Struktur erhalten.[9] Der Bildung von zusammengesetzten makroskopischen Objekten aus nanoskaligen Bauteilen wird besondere Wichtigkeit beigemessen.[23] Ein eindrucksvolles Beispiel gaben Wang et al für assemblierte Nanomaterialien, die als hochsensitiver Toxindetektor fungieren.[110] Gold-Nanostäbe wurden mit Proteinen derart oberflächenfunktionalisiert, dass sich die Stäbe geordnet zu Strukturen zusammensetzten, die durch Nanodrähte in Hinsicht auf ihre optischen Eigenschaften angenähert werden können. Abhängig von der Konzentration an zugegebenem Toxin brach die Nanodrahtstruktur wieder auf. Die damit einhergehenden Änderungen in den optischen Eigenschaften können einfach durch UV-VIS Spektroskopie oder Lichtstreuung detektiert werden und erlauben eine quantitative Bestimmung der Toxinkonzentrationen.

Neben dem Einfluss auf die Funktions- und Leistungseigenschaften nehmen Substanzen, die die Oberfläche modifizieren, noch direkten Einfluss auf das Partikelwachstum der NP selbst, sofern sie bei der Synthese im Reaktionsmedium enthalten sind.[107] Keimbildung und Partikelwachstum werden dynamisch von adsorbierenden Substanzen beeinflusst.[107] Da die Kinetik der Keimbildung und das Partikelwachstum die beiden Prozesse sind, die die Form und Größe der resultierenden NP bestimmen, kann durch zielgerichtete Auswahl der

Substanzen die Kinetik dahingehend beeinflusst werden, dass NP mit maßgeschneiderter Größe und Morphologie gebildet werden.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels dargelegt, gibt es heute eine sehr große Anzahl an Synthesemethoden für Nanomaterialien. Im Folgenden werden zwei „Bottom-up“-Synthesemethoden im größeren Detail dargestellt. Erst werden Mikroemulsionen (Abk.: ME) und Mizellen als Reaktionsmedium für die Entstehung von Nanopartikeln beschrieben. Mikroemulsionen und Mizellen erlauben die Synthese einer breiten Palette von in ihrer Zusammensetzung unterschiedlichen Materialien. Gleichzeitig erlauben sie ein hohes Maß an Kontrolle über die erhaltenen Partikelgrößen und ergeben im Vergleich zu vielen anderen Methoden große Stoffmengen an Nanopartikeln in kurzer Zeit. Als zweite Methode wird eine Gasphasenreaktion beschrieben, die die Synthese sehr kleiner Cluster von Übergangmetall-dichalkogeniden erlaubt.

1.2.1 Mizellen- und Mikroemulsionstechnik

Eine Mikroemulsion ist eine thermodynamisch stabile Dispersion von zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten in Anwesenheit eines oberflächenaktiven Agens (Surfactant) oder Emulsifizierungsgens. Der Terminus Mikroemulsion („micro emulsions“, heute „microemulsion“) wurde 1959 durch Schulman eingeführt.[111] Ein Surfactant (von „surface active agent“) ist meist ein organisches Molekül, das eine polare, hydrophile Kopfgruppe besitzt und eine hydrophobe, meist aus einer Alkylkette bestehende, Schwanzgruppe. Mizellen sind sich spontan bildende Surfactantaggregate, die ab einer bestimmten Surfactantkonzentration in Wasser auftreten. Eine Reihe von unterschiedlichen Surfactantaggregaten wurde entdeckt, darunter, sphärische, zylindrische, lamellare und Superaggregate.[112] In Abbildung 1-6 ist eine sphärische, inverse Mizelle veranschaulicht. In ME bilden sich ebenfalls Surfactantaggregate, die in der Form denen der zuvor genannten Mizellen gleichen können. Betrachtet man speziell sphärische Mizellen, so sind diese in einer Mikroemulsion deutlich größer im Volumen (der Radius ist größer) und werden deswegen in Abgrenzung zu Mizellen (die sich durch einen kleineren Radius auszeichnen) auch Tröpfchen genannt.[112,113] Bei einem molaren Verhältnis von Wasser zu Surfactant größer als 15 spricht man von inversen Mikroemulsionen und Tröpfchen. In der folgenden Beschreibung

wird nicht mehr explizit zwischen Mizellentechniken und Mikroemulsionstechniken unterschieden, da die beschriebenen physikalischen Effekte und Modelle für beide Systeme gelten.

Die Eigenschaften des Surfactants nehmen neben der genauen Zusammensetzung des Systems aus den drei Komponenten Wasser/Öl/Surfactant entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der entstehenden ME. Surfactants werden unterteilt in anionische, kationische, nichtionische und zwitterionische Surfactants. Die Einteilung ist abhängig von der Ladung der Kopfgruppen der Surfactants.

Mikroemulsionen können in drei prinzipielle Klassen unterteilt werden. In einer Öl in Wasser Mikroemulsion (o/w ME) wird das Öl homogen durch Einwirken des Surfactants im Wasser verteilt und in einer „Wasser in Öl“ Mikroemulsion (w/o ME), die auch inverse Mikroemulsion genannt wird, wird das Wasser homogen im Öl verteilt durch Einwirken des Surfactants. Die dritte Klasse bilden die recht neuen, superkritischen Mikroemulsionen, in denen Wasser homogen in superkritischem Kohlendioxid mit Hilfe eines Surfactants verteilt wird.[114,115] Außerdem wurden ME-Systeme beschrieben, die Wasser durch ein anderes polares Lösemittel (z.B. Formamid, Methanol) ersetzen.[116 - 120] Schubert beschrieb diese als erster in größerem Detail für ionische und nichtionische Surfactants. Schuberts Untersuchungen zeigten, dass mit Formamid und einer etwas größeren Alkylkettenlänge der lipophilen Schwanzgruppe im Wesentlichen ME - ähnlich denen mit Wasser als polarem Lösemittel - entstehen.[119]

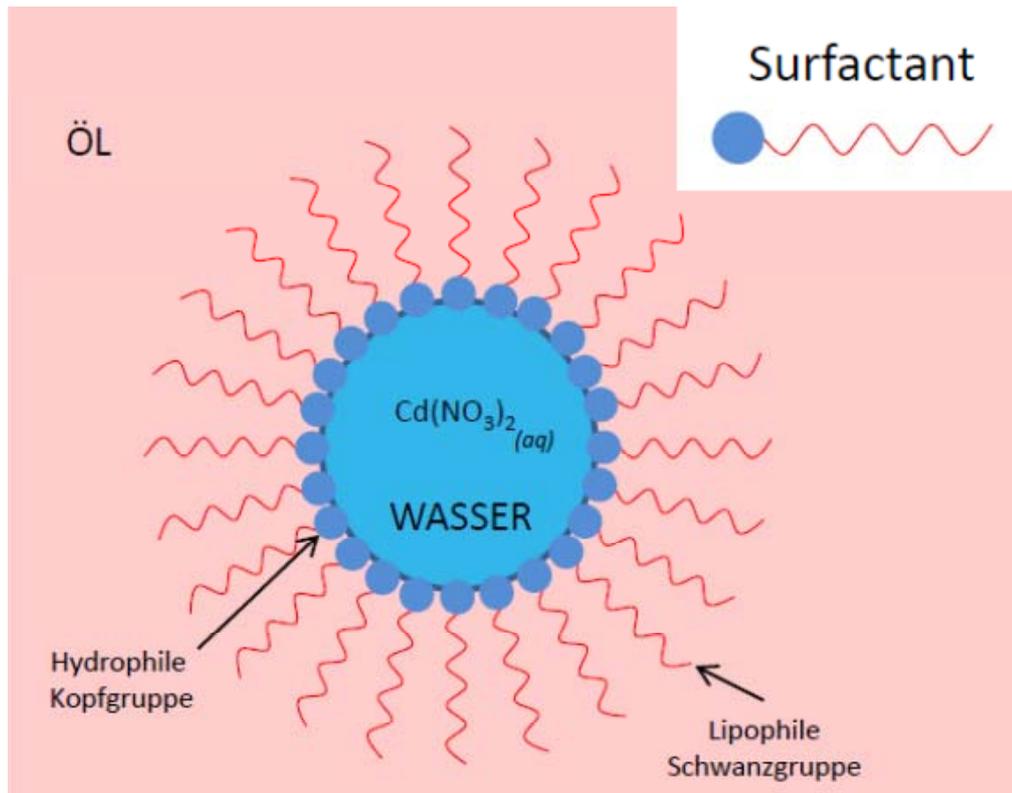


Abbildung 1-6: Sphärische inverse Mizelle oder sphärisches inverses ME-Tröpfchen (abhängig von Wasservolumen bzw. Größe der Mizelle) in dem gelöster Reaktand vorliegt.

ME zeichnen sich aus durch sehr niedrige Grenzflächenspannungen, große interfaciale Flächen und hohe Solubilisierungskapazitäten für Öle und Wasser. Mikroemulsionen scheinen auf der makroskopischen Ebene einphasig und optisch klar. Erst auf mikroskopischer Ebene werden unterschiedliche Phasen (kontinuierliche Phase und Mizellen) sichtbar. Neben der besonderen Bedeutung der ME in der Synthese von Nanomaterialien finden ME Verwendung in der Ölrückgewinnung, in pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, Detergenzien und Schmiermitteln. Eine Mikroemulsion kann die einzige Phase in einem Wasser/Öl/Surfactant-System sein oder im Gleichgewicht mit anderen Phasen in einem solchem System koexistieren.[116] Winsor beschrieb vier dieser Phasengleichgewichte, die heute als Systeme des Typs Winsor I bis IV bezeichnet werden. Die Winsor Systeme I und II sind zweiphasige Systeme, Winsor III ist ein dreiphasiges System mit einer ME in der mittleren Phase. Winsor III Systeme werden oft beobachtet bei Phasenübergängen von Winsor I nach Winsor II Systemen. Ein Winsor IV System beschreibt eine einphasige ME mit meist sphärischen Tröpfchen. Winsor IV Systeme werden bei höheren Surfactantkonzentrationen gebildet.

Drei kennzeichnende Größen eines Surfactants nehmen Einfluss auf die Bildung und Art der gebildeten Mikroemulsion. Diese Größen sind die kritische Mizellenkonzentration, der HLB-Wert (HLB - „hydrophilic to lipophilic balance“) und der Packungsparameter.[113]

Die Bildung der Mizelle wird möglich durch Zunahme der Entropie in einer Öl/Wasser-Dispersion bei Überschreiten einer bestimmten Surfactantkonzentration. Die Höhe der Konzentration ist abhängig von der Struktur des Surfactants. Diese Konzentration wird „critical micelle concentration“ (CMC) genannt. Die Surfactantmoleküle führen lokal zu größerer Ordnung in den Öl/Wasser-Dispersionen. Wenn die CMC erreicht wird, wird diese Ordnung unter Bildung der Mizellen wieder aufgebrochen. Der Umordnungsprozess führt somit zu einer Zunahme an Entropie.

Ob eine Mikroemulsion oder eine inverse Mikroemulsion gebildet wird, kann anhand des empirisch bestimmten HLB-Wertes ermittelt werden. Unterschiedliche Modelle für die Bestimmung von HLB-Werten wurden vorgeschlagen.[121] Der HLB-Wert ist ein Maß für die Lipophilie oder Hydrophilie eines Surfactants. Der Wert ist abhängig von der Größe und Art der polaren Kopfgruppen und apolaren Schwanzgruppen. Der Packungsparameter N_s hängt hauptsächlich von dem Volumen der polaren Kopfgruppe und der Länge der Alkylkette ab. Der Packungsparameter ist ein indirektes Maß für die Kräfte, die zwischen Wasser, Öl und Surfactant wechselwirken. Berechnete Werte von N_s geben Aufschluss über die zu erwartende Struktur der Surfactantaggregate einer ME (sphärische, zylindrische, planare Doppelschichten etc.).

Die Tröpfchenphase von ME wird seit über 20 Jahren erfolgreich für die Synthese von gut strukturierten, kleinen, meist sphärischen Nanopartikeln eingesetzt. Mit Mikroemulsionstechniken wurde eine große Vielfalt an NP von Metallen, Halbleitern, Metallhalogeniden, Magnetika, Ferroelektrika, keramischen Precursoren und Supraleitern dargestellt.[117,122 - 130] Die Synthese von NP mit Mikroemulsionstechniken erfordert in der Regel keine hohen Reaktionstemperaturen oder Drücke. Die meisten dieser Reaktionen werden bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt.

Die Mizellen dienen als Nanoreaktoren. Im Inneren einer Mizelle (Kern) liegen Reaktionsspezies vor (z.B. Cadmiumnitrat gelöst in der wässrigen Phase einer inversen Mizelle, s. Abbildung 1-6). Durch Kontakt der Mizellen untereinander, der von einem wechselseitigen Übergang von Reaktionsspezies aus einer Mizelle in die andere begleitet

wird, kommen komplementäre Reaktionspartner in Kontakt und reagieren. Das Volumen der Phase, in der die Reaktion stattfindet (hier wässrige Phase einer inversen Mizelle), dient dabei als natürliche Grenze für das Partikelwachstum des Produkts. Der Surfactant um die Mizelle stabilisiert idealerweise das gebildete NP. Häufig werden NP beobachtet, die größer sind als die Mizellen. In solchen Fällen wurde das NP nicht ausreichend durch den Surfactant stabilisiert.

Kontrolle über die Größe und Form der Mizellen und Wissen über die Wechselwirkungen zwischen Surfactant und wachsendem Nanopartikel erlauben somit Kontrolle über die resultierende Morphologie und Partikelgröße der herzustellenden Nanopartikel. In den folgenden Abschnitten werden die Reaktionsmechanismen in ME, das Nanopartikelwachstum und die verschiedenen Parameter, die diese beiden Prozesse beeinflussen erläutert. Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen wurden erstmals im Detail von Fletcher durchgeführt.[131] Seitdem erschien eine große Anzahl an Veröffentlichungen und Reviews, die das Wissen über die Mechanismen erweitert haben und Modelle zur Vorhersage von Nanopartikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen entwickelten.[112,113,131 - 135,135 - 140] Die Ausführungen hier konzentrieren sich auf inverse Mizellen, deren polarer Kern aus Wasser besteht, und nicht ionische Surfactants.

Fällungsreaktionen in Mikroemulsionen

Die Reaktionen in Mikroemulsionen laufen nach folgendem Schema ab. Mizellen kollidieren miteinander, formen einen Übergangszustand und Reaktanden vermischen sich, bevor sie wieder auseinanderbrechen. Die Bewegungen der Mizellen werden durch die Brownsche Molekularbewegung beschrieben. Der Schritt der Koaleszens von zwei Mizellen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für Reaktionen in ME. Nur wenn zwei Mizellen erfolgreich miteinander koaleszieren, können Reaktanden zwischen den Mizellen ausgetauscht werden. Für den Austausch von Farbmolekülen in einer AOT (Natrium-1,4-bis(2-ethylhexoxy)-1,4-dioxobutan-2-sulfonat) stabilisierten w/o ME wurde eine Reaktionskonstante zweiter Ordnung von 10^6 - $10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ bestimmt. Die Kollisionsrate der Mizellen nach der Diffusionstheorie von Smoluchowski liegt in der Größenordnung von $10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Damit führen nur 0,01%-1% der Kollisionen zur Formung eines Übergangszustandes. Die Form des Übergangszustandes gilt als aufgeklärt. Zwei Mizellen fusionieren miteinander und formen einen Dimer, der durch einen Wasserkanal den Austausch von Reaktanden zwischen den Mizellen erlaubt. Die Krümmung der Mizelle wird im Falle einer Dimerenbildung verformt. Dieser Prozess ist energetisch ungünstig.

Untersuchungen zeigten, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Dimer geformt wird, abhängig ist von der Art des Surfactants, der Temperatur und anderen Faktoren, die direkten Einfluss auf den interfacialen Surfactant-Film einer Mizelle nehmen. Die Dimerenbildung wird hingegen nicht von der Art der solubilisierten Spezies beeinflusst. Die Verteilung der ionischen Spezies wird bestimmt durch den vorliegenden Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Mizellen. Die Reaktionszeiten der solubilisierten ionischen Spezies sind sehr klein im Vergleich zur Lebenszeit eines Dimers (Mikrosekunden- bis Sekundenbereich).[141] Die Reaktion setzt sofort ein. Das Wachstum beginnt somit an den Rändern einer Mizelle und setzt sich im weiteren Verlauf der Reaktion vom Rand aus in Richtung Kern fort. Nach der Trennung der Mizellen, der Dekoaleszens, gelangen weitere Reaktanden durch erneuten intermizellaren Austausch in die Mizellen. Wird eine gewisse Konzentration an Produktmolekülen in einer Mizelle erreicht, kommt es zur Nukleation (Keimbildung). Ältere Reaktionsmodelle berücksichtigten Keime nicht. Neuere Modelle zeigen, dass das Wachstum und der Austausch von Keimen zwischen Mizellen starken Einfluss auf die resultierende Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung nehmen. De Dios et al. entwickelten erst kürzlich ein sehr genaues Modell der Wachstumskinetik von Nanopartikeln in Mikroemulsionen zur Vorhersage der Partikelgrößen.[136] Wenn eine Mizelle mit einem Keim mit einer Mizelle ohne Keim koalesziert, findet die Reaktion noch vorhandener solubilisierter Edukte an dem Keim statt. Wenn beide Mizellen einen Keim enthalten, findet die Reaktion an dem größeren Keim statt. Größere Keime besitzen eine größere Oberfläche, die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion dort stattfindet, wächst. Außerdem besteht eine Wahrscheinlichkeit, dass der größere Keim auf Kosten des kleineren Keimes wächst (Ostwald-Reifung), wenn der Wasserkanal ausreichend groß für einen Übergang des kleineren Keims in die Mizelle des größeren Keims ist.

Sowohl der Austausch zwischen den Mizellen als auch die chemische Reaktion in den Mizellen sind kritisch für die Bildung von Nanopartikeln. Eine Fällungsreaktion in einer ME kann auf zwei Arten eingeleitet werden. Zwei identische ME können angesetzt werden, wobei jede nur einen Reaktanden enthält. Diese beiden ME werden dann in einem zweiten Schritt miteinander vermischt und die Fällungsreaktion setzt ein. Eine alternative Methode ist die direkte Einbringung eines der Reagenzien, meist des Fällungsreagens, direkt in die ME (als Flüssigkeit durch Zupipettieren, als Feststoff oder gasförmig durch Begasen), in der der andere Reaktand bereits solubilisiert vorliegt.

Kontrolle von Größe und Form der Nanopartikel

Die Größe des Wasserkerns einer inversen Mizelle bestimmt maßgeblich die resultierende Partikelgröße des gebildeten Produktes. Im Wasserkern werden die Edukte solubilisiert und die produktbildende Reaktion findet dort statt. Durch Einstellen der Wasserkerngröße kann man die resultierende Partikelgröße steuern. Die Wasserkerngröße wird beeinflusst durch verschiedene Parameter. Die Ionenstärke, die Surfactantkonzentration und besonders das molare Verhältnis von Wassergehalt zu Surfactantgehalt W wurden als die wichtigsten Kontrollparameter identifiziert.[142]. Sie bestimmen hauptsächlich die Größe und Größenverteilung der gebildeten Wasserkerne.

$$W = \frac{[Wasser]}{[Surfactant]}$$

Für größere Werte von W werden wachsende Mizellengrößen beobachtet. Wenn zu wasserleeren, inversen Mizellen Wasser gegeben wird, werden in einem ersten Schritt die Kopfgruppen bis zu einem kopfgruppenspezifischen Maximum hydratisiert. Wird weiter Wasser zugegeben, geht dieses Wasser in das Innere der inversen Mizellen und führt zu einem kontinuierlichen Anschwellen des Wasserkerns. Bei diesem Prozess kommt es zwangsweise zur Umordnung der Surfactantmoleküle und resultiert in der Fusion von kleineren Mizellen zu größeren Mizellen. Pileni beobachtete ein Maximum für die gebildeten Nanopartikelgrößen[143]. Größere NP mit steigendem W werden häufig beobachtet, dieser Zusammenhang darf aber nicht auf jedes System angewendet werden, da Wechselwirkungen des Surfactants mit den Oberflächen der sich bildenden NP auch starken Einfluss auf die letztendliche Größe der NP nehmen können. Lisiecki zeigte in ihrem Übersichtsartikel den starken Einfluss des Surfactants AOT auf das Wachstum von Metall-NP auf.[143] Für Mischungen von nichtionischen Surfactants (der Surfactant mit geringerem Anteil wird häufig als Kosurfactant bezeichnet) wurden wachsende Mizellengrößen bei zunehmendem Anteil des stärker an den Mizellen adsorbierenden Surfactants beobachtet. Stärker adsorbierend ist der Surfactant, der stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit dem solubilisierten Wasser eingehen kann. Im Falle eines NP4/NP7-Systems (Polyethylenglycol(4)-nonylphenoether, die Zahl 4 bzw. 7 gibt die Anzahl der enthaltenen Ethylenoxidgruppen an) ist NP7 aufgrund seiner längeren Polyoxyethylenkette der stärker wechselwirkende Surfactant. Mit größerem Anteil an NP7 wurden größere Mizellen gebildet. Surfactantmischungen von großen Surfactants mit einem nicht wesentlich kürzeren Surfactant (z.B. NP7/NP9) sind nicht

geeignet für die Bildung von homogenen Mizellen. NP7 ist zu groß, um in den Zwischenraum von zwei NP9 Molekülen zu passen.

Eine Zunahme der Surfactantkonzentration für das nichtionische Surfactantsystem NP4/NP7 bei gleich bleibendem W (möglich durch Erniedrigen des Öl-Gehaltes einer Mikroemulsion) führt zur Abnahme der Mizellengröße. Diese Ergebnisse können damit erklärt werden, dass weniger Surfactantmoleküle in der Ölphase gelöst werden können. Mehr Surfactantmoleküle für die Bildung von Mizellen stehen zur Verfügung, kleinere Mizellen können effektiv stabilisiert werden. Der Typ des Surfactants nimmt Einfluss auf die Form der gebildeten Nanopartikel. Untersuchungen zeigten, dass kationische Surfactants anisotropes Partikelwachstum unterstützen. Isotropes Wachstum wird von nichtionischen Surfactants unterstützt. Sowohl die Steifheit des Surfactants als auch die Ladung der Kopfgruppen (kationischer Surfactant) scheinen für diese Effekte verantwortlich zu sein.[144]

Einige Untersuchungen zu dem Einfluss der Salzkonzentration in Mizellen legten nahe, dass die Salzkonzentration Einfluss auf die Mizellengröße nehmen kann. Neuere Studien, auch mit dem nichtionischen Surfactant NP, zeigen keinerlei Abhängigkeit der Mizellengröße von der Salzkonzentration. Wahrscheinlicher ist eine Abhängigkeit von der Art des gelösten Salzes. Wenn das Salz zur Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Surfactant und dem Wasser einer inversen Mizelle führt, kann dies in kleineren Mizellen resultieren.[145]

Die Art der apolaren Phase (Öl) spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Synthese mit Mikroemulsionen. Die Größe der Ölmoleküle ist hierbei der Parameter mit dem größten Einfluss. Kleine Ölmoleküle, wie z.B. Cyclohexan, führen zu einer Erhöhung der Krümmung und Versteifung des Surfactantfilms einer Mizelle. Dies hat zur Folge, dass das Partikelwachstum verlangsamt wird, da die intermizellaren Austauschprozesse verlangsamt werden. Im Vergleich zu einer ME mit Isooktan werden die intermizellaren Austauschprozesse mit Cyclohexan um den Faktor 10 verringert.[112] Die Wechselwirkung zwischen dem kleinen Ölmolekül und dem Surfactant gestaltet sich derart, dass das Molekül zwischen die Schwanzgruppen diffundiert und somit die Eigenschaften des Surfactantfilms durch dessen Aufspreizung ändert.

Neben der Zusammensetzung der Mikroemulsion nehmen die zwei äußeren Parameter Temperatur und Druck (p/T) starken Einfluss auf die Mikroemulsion. Zu hohe oder niedrige Temperaturen und Drücke führen zu Phasenübergängen und Phasentrennungen. Einphasige

ME sind nicht mehr stabil. Die Zusammensetzung der ME und p/T bilden einen komplexen Parameterraum, der bestimmt, ob eine stabile ME gebildet wird und ob diese einphasig oder mehrphasig ist. Studien zur Abhängigkeit der Mizellengröße von der Temperatur in einer ME mit nichtionischem Surfactant offenbarten eine starke Abhängigkeit. Die Temperaturerhöhung ohne Phasenübergang führte zu kleineren Mizellen. Eine Abnahme von 14,5nm auf 12,5nm bei einer Temperaturerhöhung von 20°C auf 30°C wurde beobachtet. Die Verkleinerung wurde begründet mit einer Störung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und NP.[142]

Synthese von Metallchalkogenid-NP mit Mikroemulsionen und anderen Methoden

Thurston and Wilcoxon verwendeten in ihren Experimenten zur Darstellung von nanoskaligen MoS₂-Katalysatoren inverse Mizellen. Sie lösten Mo(IV)chloride in einer inversen Mizellenlösung und gaben zwecks Fällung der Nanopartikel eine inverse Mizellenlösung mit Schwefelwasserstoff hinzu. Die Arbeiten mussten in Inertgasatmosphäre unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt werden. MoS₂-Cluster mit Größen zwischen 4,5nm und 10nm entstanden.[146] Boayke et al. stellten 10nm-80nm große MoS₂-NP aus einer w/o-ME mit Cyclohexan, Wasser und dem Surfactant NP5 dar.[128] Als Precursoren setzten sie Ammoniumtetrathiomolybdat ein. Die ME mit den Ammoniumtetrathiomolybdat enthaltenden inversen Mizellen wurde zwecks Fällung angesäuert. Liu zeigte die Synthese von Ag₂S-NP aus einer inversen superkritischen ME.[147] Zhang und Gao beschrieben eine hydrothermale Mikroemulsionssynthese zur Herstellung von gut kristallinen CdS-NP. Sie untersuchten den Einfluss des Stabilisierungsmittels Dodecanthiol auf die Morphologie der Produkte und den Einfluss von Konzentration, Temperatur und W auf die Morphologie und Partikelgrößenverteilung. Dabei gelang ihnen keine Kontrolle der Partikelgröße durch Variation von W. Ding et al. synthetisierten hohle PbS-Nanosphären mit einer Wanddicke von 40nm unter Verwendung einer Mikroemulsion.[148] Als Precursoren wurden Thioacetamid und Bleiacetat verwendet, wobei Nanosphären nur bei einem Überschuss an Thioacetamid gebildet wurden. Die o/w-ME setzte sich hierbei aus einem nichtionischen Copolymer (F 127, Pluronic) Cyclohexan und Wasser zusammen. Cyclohexan und die erhöhte Reaktionstemperatur von 25°C führten zu kleineren Nanosphären. Khiew et al. synthetisierten 5-8nm große NP von NiS in einer quarternären w/o ME bestehend aus Sucrose (Surfactant), Tetradecan/1-Butanol und Wasser bei 37°C.[149] Als Precursoren wurde Na₂S und Nickelnitrat eingesetzt. Die Bandlücke der NiS-NP war mit 1,48eV deutlich vergrößert im Vergleich zum Volumenmaterial mit ~0,2eV[150]. Wang et al. verwendeten ebenfalls eine

o/w ME erzeugt durch Ultraschall zur Darstellung von 6-15nm großen NP von PbS. Ultraschallmethoden wurden für die Synthese von mehreren Metallsulfid-Nanomaterialien entwickelt.[151 - 154] Bei Beschallung mit starkem Ultraschall kommt es in Lösungen zur Bildung von lokalen Bereichen mit Temperaturen von 5000K und hohen Drücken (>1800bar). CdS, ZnS, MoS₂, HgS, CuS, Rutheniumsulfide und In₂S₃ wurden mit Ultraschallmethoden hergestellt.[148,155] Wang et al. verwendeten superkritisches CO₂ für die Abscheidung von geordneten Arrays von stabilisierten CdS und Ag₂S-NP aus Toluol. Die NP wurden vor der Abscheidung in einem separaten Schritt in einer w/o Mikroemulsion bestehend aus Wasser, Hexan und AOT dargestellt. Als Precursor wurden Cadmium- und Silbersalze und Na₂S verwendet. Das Stabilisierungsgens Dodecanthiol wurde direkt nach Zugabe von Na₂S zu der Metallionen enthaltenden ME gegeben. Die synthetisierten NP wurden von der ME abgetrennt und in Toluol gelöst. Die Abscheidung der NP tritt durch Umkehr der Polarität der Toluollösung ein. Die Arrays bilden sich durch Wechselwirkungen der Dodecanthiolgruppen der NP aus.[156]

Eine Reihe von Metallchalkogeniden wurde durch die thermische Zersetzung von organischen Metallkomplexen in Anwesenheit von einer Chalkogenidquelle, koordinierenden Liganden und/oder Lösemitteln in einer einzigen Reaktion dargestellt. Murray et al. entwickelten dieses Verfahren für die Synthese von 1,2-11,5nm großen CdE-NP (E=S,Se,Te).[157] Die Methoden wurden für weitere Metallchalkogenide adaptiert (z.B. ZnS und EuS) und dahingehend optimiert, dass ein Metallkomplex auch gleich die Chalkogenidquelle in Form seiner Liganden enthält.[158,159] SnS Nanostäbe und Nanoblätter wurden über eine hydrothermale Syntheseroute mit Thioglykolsäure (TGA) dargestellt.[160] TGA wirkte als Komplexierungsgens für kleine SnS-Cluster vor dem hydrothermalen Prozess und steuerte während des hydrothermalen Prozesses durch selektive Dissoziation von bestimmten Kristallflächen das Nanokristallwachstums und damit die entstehende Morphologie des SnS. Zhu und Liu stellten erst kürzlich mittels einer hydrothermalen Synthese bei niedrigen Temperaturen von 120°C einkristalline Bi₂S₃-Nanostäbe und andere Nanostrukturen her. Als Precursoren wurden Thioharnstoff und Bismuthnitrat verwendet.[161] Chai et al. entwickelten eine Syntheseroute für größere Mengen an Bi₂S₃-Nanostäben durch direkte Sulfidierung von Bi-Nanoröhren mit Thioharnstoff.[162] ZnS-NP wurden durch eine Flüssig-Festphasenreaktion zwischen Zinkacetat und Thioharnstoff dargestellt.[153,163] Routkevitch et al. beschrieben eine Technik zur elektrochemischen Ablagerung von CdS-Nanodrähten mit Längen von 1µm und Breiten von 9nm in poröses Aluminiumoxid. Die Abscheidung geschah aus einem Elektrolyten, der Cd²⁺-Ionen und Schwefel in Form von Dimethylsulfoxid

enthält.[164] PVD- und CVD-Techniken wurden auch für die Synthese von Metallchalkogenid-Nanostrukturen eingesetzt.[165]

1.2.2 Gasphasenabscheidung von schichtartigen Übergangsmetallchalkogeniden

Übergangsmetallchalkogenide (ÜMC) der vierten bis sechsten Übergangsmetallgruppe mit graphitartiger, quasi-2D Schichtstruktur finden in vielen Bereichen Anwendung. Die Rolle der ÜMC in der Katalyse wurde bereits besprochen (siehe 1.1.3). Daneben können ÜMC und deren Nanostrukturen als Elektrodenmaterial in Feststoffbatterien verwendet werden.[166] MoS₂ und WS₂ zählen aufgrund ihrer tribologischen Eigenschaften zu den besten bekannten Feststoffschmiermitteln.[167,168] Insgesamt hat sich der Großteil der Forschungsanstrengungen vor allem auf Molybdändisulfid und in geringerem Maß auf Wolframdisulfid konzentriert. Sie weisen im Vergleich zu anderen Schicht-ÜMCs die höchste Stabilität auf und zeichnen sich durch ihre gute Verfügbarkeit und ihre relativ niedrigen Preise aus.[169]

Die häufigste, natürlich vorkommende Modifikation des Molybdändisulfides ist hexagonales 2H-MoS₂. Neben ihr kommt in der Natur noch die metastabile rhomboedrische Modifikation 3R-MoS₂ vor. Eine dritte bekannte, synthetische metastabile Modifikation ist trigonales 1T-MoS₂. 2H-MoS₂ kristallisiert in einer hexagonalen Schichtstruktur und ist in die Raumgruppe P6₃/mmc (D⁴_{6h}) einzuordnen.[170] Die Struktur kann als Sandwich-Schichtstruktur mit der Stapelfolge A_γAB_γB_A beschrieben werden. Jede Schicht von Mo-Atomen liegt zwischen zwei Schichten S-Atomen nach dem Schema ...[SMoS][SMoS]..., wobei die Mo(IV)-Atome trigonal prismatische Lücken von zwei übereinander gestapelten S-Schichten einnehmen (Abbildung 1-7 und Abbildung 1-8).[171,172] Zwischen Mo und S herrschen relativ starke ionisch-kovalente Bindungen, zwischen den Schichteinheiten [SMoS] herrschen nur schwache van-der-Waalsche Kräfte, wodurch sich Van-der-Waals Lücken ausbilden. Dadurch sind die Schichten leicht spaltbar und gegeneinander verschiebbar. Hieraus resultieren die guten Schmiereigenschaften. Die Schichten sind entlang der c-Achse mit zwei Schichtpaketen pro Elementarzelle (a=3,14Å, c=12,53Å) gestapelt. Die Abstände zwischen den Schichten betragen ~6,14Å.[173]

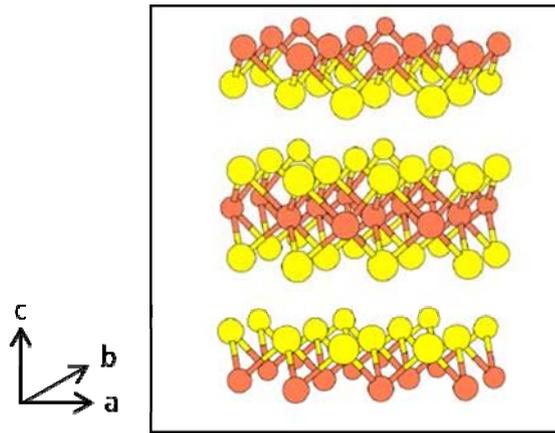


Abbildung 1-7: Schichtstruktur von 2H-MoS₂ (gelbe Kugeln stellen S dar, braune Kugeln Mo)

Die van-der-Waals Lücken erlauben die Darstellung von Interkalierungsverbindungen. Interkalierung beschreibt die Aufnahme von Interkalaten (Ionen, Atomen, Molekülen und Makromolekülen) durch ein kristallines Wirtsgitter und deren Einbau in selbiges. Dies sollte unter weitestgehender Erhaltung der Strukturmerkmale des Kristallgitters geschehen. Häufig zieht die Interkalierung Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangssubstanzen nach sich. Besonders interessant für die Katalyse sind die Änderungen der elektronischen und magnetischen Eigenschaften.[171]

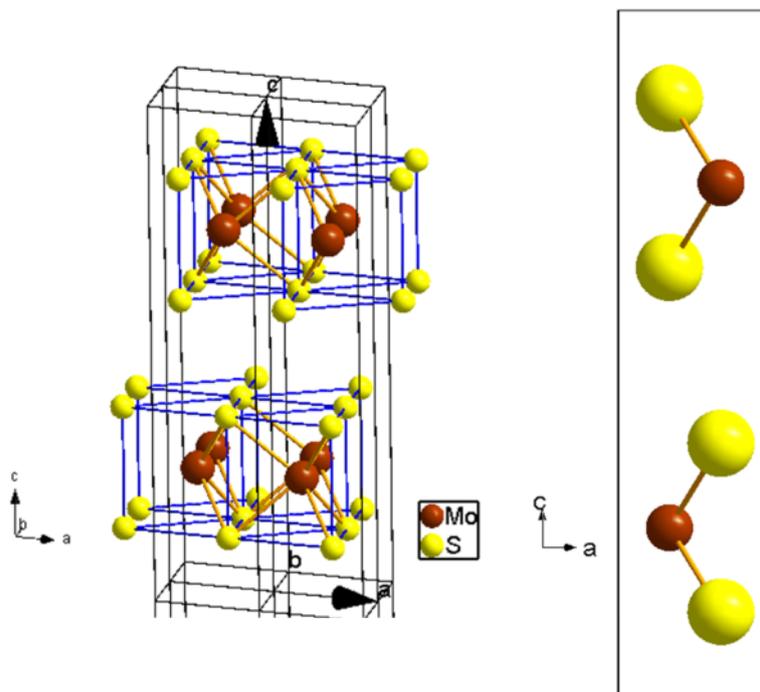
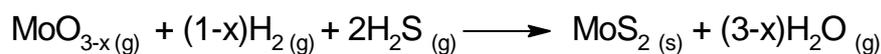
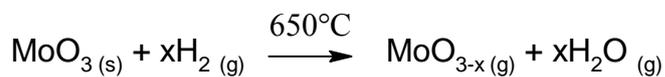


Abbildung 1-8: Die Abbildung rechts zeigt die trigonal prismatische Koordination des Mo in den Schichtpaketen. Die Abbildung links zeigt die Einheitszelle von 2H-MoS₂.

Klassische Präparationsmethoden von MoS₂-Katalysatoren beruhen auf diffusionskontrollierten Festphasenreaktionen, die bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Diese Herstellungsart führt zu Materialien mit sehr kleinen Oberflächen. Alternative Methoden zur Herstellung von MoS₂ wurden beschrieben, beispielsweise die Thermolyse von MoS₃[174,175], Festphasen-Metathese von MoCl₅ und Na₂S[176], Laserpyrolyse[177], Laserablation von Presslingen im Argonstrom[178], Lichtbogenentladung bei hohen Drücken[179], sonochemische Synthese[180], chemische Dampfabscheidung[181], Synthese in organischen Lösemitteln[182] und solvothermale Zersetzung von (NH₄)₂Mo₃S₁₃·H₂O[183,184]. Die Produkte dieser Synthesemethoden sind meist nanoskalig und haben für die Katalyse vorteilhafte, große Oberflächen.

Weitere Arbeiten wurden inspiriert durch die Entdeckung von MoS₂- und WS₂- Nanoröhren und den Fullerenen ähnlichen Strukturen. Tenne et al. beschrieben die Darstellung von fullerenähnlichen MoS₂-Strukturen und MoS₂-Nanoröhren aus der Gasphase durch Sulfidierung von unterstöchiometrischem Molybdäntrioxid MoO_{3-x} mit H₂S in Gegenwart von kontrollierten Mengen an Wasserstoff.[185]. Die Autoren schlugen als Reaktionsweg die Bildung von MoS₃ vor, das bei den hohen Reaktionstemperaturen durch Schwefelverlust langsam in das nanokristalline 2H-MoS₂ übergeht und dann spontan in fullerenähnliche Strukturen kollabiert.



Close et al. entwickelten einen Pyrolysereaktor zur kontrollierten Darstellung von MoS₂ Nanopartikeln mit großen Oberflächen für die heterogene Katalyse.[181]. In dieser Darstellungsmethode wurde Mo(CO)₆ eingesetzt, im Gegensatz zu den vorherigen Methoden, die auf Molybdänprecursoren in höheren Oxidationsstufen zurückgriffen (MoS₃, MoO₃, MoCl₅, MoF₆). Als Sulfidierungsagens wurde wieder H₂S verwendet.



Der Vorteil des in der Oxidationsstufe Null vorliegenden Mo(CO)₆ besteht darin, dass keine reduktive Atmosphäre (z.B. H₂) für die Darstellung von MoS₂ benötigt wird. Außerdem

erlaubte $\text{Mo}(\text{CO})_{6(s)}$ aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit die genaue Steuerung des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ Partialdruckes in der Gasphase. Der Pyrolysereaktor bestand aus einem Quarzglasrohr, dessen Temperatur durch äußere Beheizung mit einem Ofen eingestellt wurde. Die Darstellungsmethode ermöglichte die Synthese von MoS_2 -Nanopartikeln, die sich in Oberfläche, Kristallstruktur und Zusammensetzung unterschieden. Diese Variabilität wurde erreicht durch Kontrolle der verschiedenen zur Verfügung stehenden Syntheseparameter. Das Verhältnis der Precursorgase und die Flussgeschwindigkeit des Trägergases (Ar, He) konnte durch ein Injektionssystem beeinflusst werden. Die Temperatur (500°C - 1100°C) wurde mit dem Ofen gesteuert. Bei hohen Reaktionstemperaturen wurden größere MoS_2 Nanopartikel mit kleineren Oberflächen erhalten (von $82\text{m}^2/\text{g}$ bei 500°C auf $16\text{m}^2/\text{g}$ bei 1100°C). Die beobachtete Abnahme der Oberfläche wurde mit Sinterungseffekten im Reaktor erklärt. Verkürzte Aufenthaltszeiten des Produkts in der beheizten Zone des Reaktors führten zu deutlich größeren Oberflächen bei hohen Temperaturen. Der Anteil an elementarem Schwefel an der Oberfläche nahm ebenfalls bei steigenden Reaktionstemperaturen zu. Niedrigere Temperaturen von 300°C - 400°C ergaben niedrigervalente Molybdänsulfide. Die Untersuchung der Abhängigkeit der MoS_2 -Oberflächengröße vom $\text{Mo}(\text{CO})_6$ Partialdruck bei 500°C zeigte, dass die kleinsten Nanopartikel bei niedrigeren Partialdrücken gewonnen werden. Der Grad der Kristallinität der Produkte verbesserte sich stark für höhere Partialdrücke von $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Lee et al. entwickelten ebenfalls eine Gasphasensynthese für MoS_2 - und WS_2 -Nanopartikel, die auf der von Close beschriebenen Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$) mit H_2S und der anschließenden Abscheidung der Produkte aus der Gasphase basiert.[186] Die Art des verwendeten Synthesereaktors weicht aber stark von den beschriebenen Reaktoren von Close et. al. ab. Die Apparatur besteht aus einer von außen beheizten Probenkammer und einer Reaktionskammer, die über ein Ventil miteinander verbunden sind. Die Reaktionskammer ist zusätzlich im Inneren mit einem Heizfilament ausgestattet. Die Apparatur besteht aus Vakuumbauteilen und erlaubt die Evakuierung der Apparatur. Im Synthesebetrieb wird zumindest die Reaktionskammer evakuiert. In der Probenkammer befinden sich $\text{M}(\text{CO})_6$ Feststoff und H_2S Gas (533 - 666mbar). H_2S wird mit deutlichem Überschuss eingesetzt. Durch Heizen von außen (130°C - 190°C) wird das vorliegende Metallcarbonyl verdampft. Der Transfer der Reaktanden in die Reaktionskammer findet durch Öffnen des Ventils statt. Aufgrund des Druckgradienten, der zwischen Probenkammer und der evakuierten

Reaktionskammer herrscht, strömt die Gasmischung aus $M(CO)_6/H_2S$ in die Reaktionskammer. Der heiße Draht ($300^\circ-800^\circ C$) liefert die Aktivierungsenergie für die Reaktion. Die Nanopartikel scheiden sich an der Reaktorwand ab. Mit dieser Methode wurden 2-5nm große MoS_2 - und 3-6nm große WS_2 -Nanopartikel dargestellt. Die Untersuchungen zeigten keine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Filamenttemperatur. Nanoröhren oder andere Nanostrukturen wurden unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht gebildet.

Die Synthese aus der Gasphase bietet einige Vorteile. Die erhaltenen Produkte sind besonders rein und die Oberflächen der Nanopartikel sind nicht mit Surfactants oder Lösemittelmolekülen belegt, wie dies bei nasschemischen Synthesemethoden häufig der Fall ist. Der größte Vorteil liegt allerdings in den sehr kleinen Partikelgrößen, die im Bereich von kleinen bis sehr kleinen Clustern liegen ($>1nm-6nm$). Der technische Aufwand ist vergleichbar mit CVD und Lasermethoden, in der technischen Realisierung allerdings etwas billiger. Die Ausbeuten der technischen Verfahren liegen in derselben Größenordnung, liegen jedoch unter den Ausbeuten für die nasschemischen Verfahren. Ausbeuten zwischen einigen mg und 100mg sind realistisch.

1.3 Kombinatorik und Hochdurchsatzmethoden

In Zeiten des globalen Wettbewerbes in Forschung und Produktentwicklung ist es das Ziel eines jeden Wettbewerbes, mit minimalen Kosten in der schnellst möglichen Zeit ein Produkt zu optimieren oder zu entwickeln. Kombinatorik- und Hochdurchsatzmethoden (HT-Methoden) bilden eine Forschungs- und Entwicklungsstrategie, die einen effektiven Lösungsansatz für schnelle und kostengünstige Entdeckung und Entwicklung neuer Materialien in chemischen und materialwissenschaftlichen Bereichen erlaubt.[187 - 190] Ein Entwicklungszyklus, der auf kombinatorischen und HT-Methoden beruht, setzt sich zusammen aus einer HT-Synthese, einem Screeningverfahren, einer konventionellen Validierung und meist computergestützten Auswertungs- und Planungsmethoden (s. Abbildung 1-9). Die HT-Synthese dient der praktischen Herstellung einer großen Anzahl an Materialien, sogenannter Materialbibliotheken. Wird bei der Auswahl und Herstellung der Materialien einer Bibliothek auf kombinatorische Methoden zurückgegriffen, so bedeutet dies, dass sich die Materialien in Elementgruppen, einzelnen Elementen oder Art des Herstellungsrezeptes unterscheiden.[189] Unterscheiden sich die Materialien nur in dem

Verhältnis der einzelnen, selben Komponenten voneinander, beschreiben sie also den Parameterraum der Zusammensetzung eines Materials aus gegebenen Komponenten, so wird diese Untersuchung nur den HT-Methoden zugeordnet.[189] Systematische Variationen von einzelnen Parametern, die einen Parameterraum beschreiben, werden allgemein den HT-Methoden zugeordnet. Der Term „Hochdurchsatz“ beschreibt allgemein die Durchführung einer großen Anzahl an Experimenten.

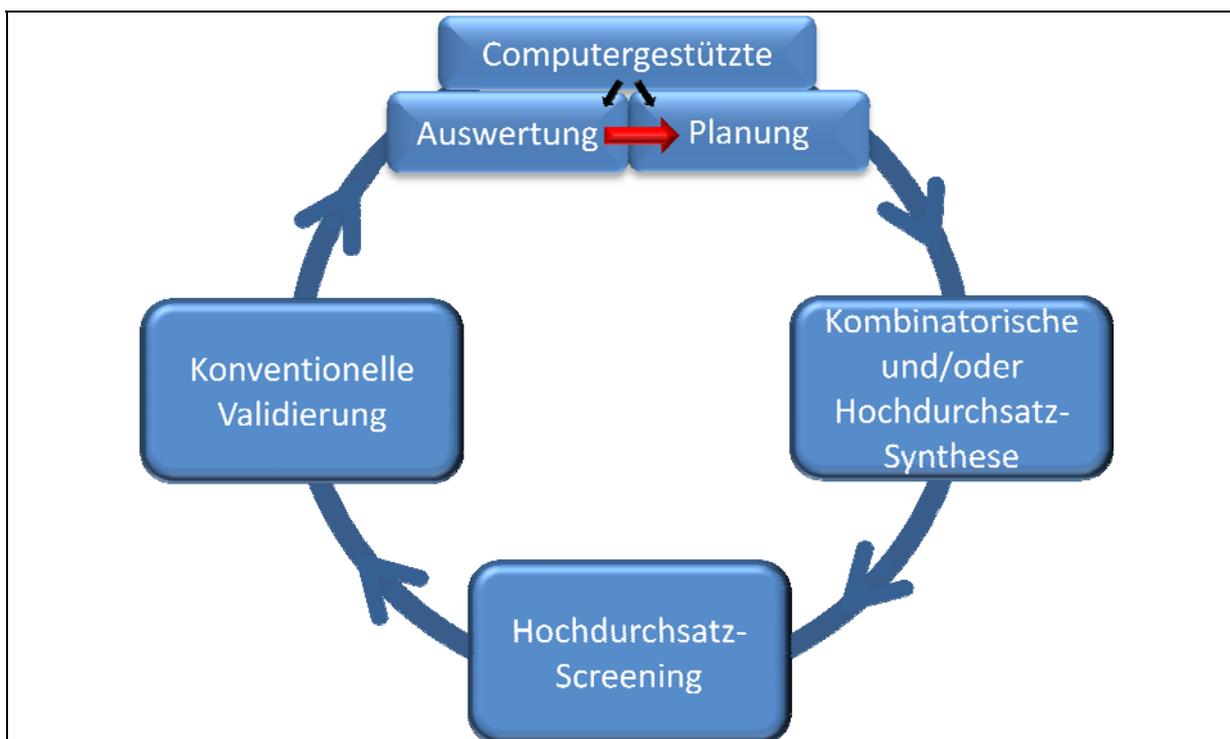


Abbildung 1-9: Entwicklungszyklus für die Entdeckung oder Optimierung von Materialien unter Zuhilfenahme von chemischer Kombinatorik und Hochdurchsatz-Methoden.

Das Hochdurchsatz-Screening beinhaltet die Untersuchung der Bibliotheken durch eine schnelle, automatisierte, aussagekräftige Methode auf chemische, physikalische oder strukturelle Eigenschaften, die die synthetisierten Bibliothekssubstanzen für eine geplante Anwendung interessant machen. Substanzen mit vielversprechenden Ergebnissen im Screening werden häufig erneut in größerem Maßstab synthetisiert und einer konventionellen Validierung unterzogen. Für einen Katalysator kann dies z.B. die Validierung seiner katalytischen Eigenschaften sein mit genaueren Analysemethoden unter den gewünschten realeren Reaktionsbedingungen, die im Screeningverfahren häufig nur in angenäherter Form bestehen. Das gewonnene Wissen wird für die Planung einer weiteren Substanzbibliothek herangezogen und der Entwicklungszyklus wird erneut durchlaufen, bis, idealerweise, eine

oder mehrere Substanzen gefunden werden, die alle Eigenschaften, die den gesetzten Zielen möglichst nahe kommen, besitzen.

Es existiert inzwischen eine Vielzahl an Synthesemethoden, die für Hochdurchsatz-Experimente geeignet sind.[187 - 190] Mehrere Reviews auf den Gebieten der Kombinatorik und Hochdurchsatz-Technologie im Bereich der Katalyse und Werkstoffentwicklung zeigen auf, dass in ihrer Zusammensetzung sowohl einfache als auch komplexe Materialien in Bibliotheken dargestellt werden können. Der Begriff Bibliothek steht hier für eine große Sammlung an Materialien. Eine Gradientenbibliothek, auch kontinuierliche Bibliothek, beschreibt eine Bibliothek, die sich örtlich, kontinuierlich ändernde Materialzusammensetzungen enthält. Dünnschicht- und verwandte Techniken, lösungsbasierte Methoden und die Mikrofluidtechnik erlauben die Darstellung von Bibliotheken und Gradientenbibliotheken von Mischkristallen, intermetallischen Phasen und vielkomponentigen Metalloxid, -nitrid und -boridverbindungen.[189] Im Bereich der Metallsulfide und -selenide gibt es nur wenige HT-Synthesemethoden. Der Autor berichtet im Folgenden neben einigen bekannten HT-Synthesen für die Darstellung einer Vielzahl an Materialien von allen ihm bekannten kombinatorischen und HT-Methoden zur Synthese von Metallsulfiden und Metallseleniden.

1.3.1 Hochdurchsatz-Synthesemethoden

Zur HT-Synthese von komplexen Materialbibliotheken finden Dünnschichttechniken und der „Diffusion-Multiple Approach“ breite Anwendung.[189] Beim „Diffusion-Multiple Approach“ diffundieren positionierte Komponenten durch Tempern bei hohen Temperaturen (z.B. kleine Blöcke aus reinen Elementen) ineinander an ihren jeweiligen Kontaktstellen und bilden z.B. reine Phasen, Mischkristalle oder intermetallische Phasen aus.[191] Die Suche nach z.B. neuen intermetallischen Phasen und die Bestimmung von Phasendiagrammen wurde dadurch erheblich beschleunigt.[191] Die zu den Dünnschichttechniken zählenden Techniken des Cosputterns und der Coevaporation erlauben die Synthese von Gradientenbibliotheken. Bei diesen Synthesemethoden werden verschiedene Materialien aus unterschiedlichen Quellen über die Gasphase gleichzeitig auf ein Substrat aufgebracht (Codeposition). Die Zusammensetzung der Materialien auf der Bibliothek variieren in Abhängigkeit vom Ort. Dover et al. stellte beispielsweise mittels Codeposition eine Gradientenbibliothek des System

Zr-Ti-Sn-O her und fand ein neues amorphes Dielektrikum.[192] Sputtern und „Pulsed Laser Deposition“ (PLD) sind die am häufigsten verwendeten Methoden für die Darstellung von Gradientenbibliotheken. Die „Pulsed Laser Deposition“ bedient sich eines gepulsten, hochenergetischen Lasers zur Evaporation (Laserablation) der Materialquellen. Christen et al. verwendeten PLD zur sequentiellen Abscheidung von Submonoschichten von mehreren Komponenten.[193] Durch den Laser wird eine solch schnelle sequentielle Abscheidung ermöglicht, dass sich die Komponenten bereits während der Abscheidung untereinander vermischen. Besonders vorteilhaft daran ist die Bildung von pseudo-binären und pseudo-ternären Phasendiagrammen ohne eine Temperaturbehandlung der Materialien. Dadurch können auch metastabile Phasen dargestellt werden.[189,193] Neben Cosputtering und Coevaporation wurden auch elektrochemische Methoden zum Abscheiden dünner Filme entwickelt. Die Vorteile dieser Methoden bestehen darin, dass kein Ultrahochvakuum benötigt wird und die Methode die Kontrolle der Oberflächenrauigkeit (ohne Temperaturerhöhung) der Filme erlaubt. Dies ist von besonderem Vorteil bei der Entwicklung von Katalysatoren. In parallelen oder schnellen sequentiellen Experimenten wurden beispielsweise Au-NP auf einem Titandioxidsubstrat abgeschieden und für die photoelektrochemische Spaltung von Wasser und Elektrooxidation von CO getestet.[194] Stritzker et. al synthetisierten kombinatorische Bibliotheken von Cadmiumseleniden und Zinktelluriden mittels der Ionenstrahlsynthese.[195 - 197] In einen 500nm dicken SiO₂ Wafer wurden Cd-Ionen und Se-Ionen implantiert. Die Cadmiumselenide unterschiedlicher Zusammensetzung wurden dann durch Tempern bei 1000°C für 30s in einer Ar+6%H₂ (bei ca. 1bar) gebildet. Die Zusammensetzung der Cadmiumselenide wurde gesteuert über die auf den Wafer auftreffende Ionendosis. Der Wafer wurde mittels eines computergesteuerten und vollautomatisierten Blendensystems mit unterschiedlichen Dosen in x und y Richtung abgefahren und anschließend getempert.

In der kombinatorischen und Hochdurchsatz-basierten Katalysatorforschung werden hauptsächlich lösungsbasierte Methoden zum Einsatz gebracht, da die dünnen Filme und Schichten für katalytische Untersuchungen meist nicht geeignet sind.[189] Viele Autoren imprägnierten erfolgreich aktive Komponenten in poröse Trägermaterialien mit Hochdurchsatz-Methoden. Fällungsreaktionen, die zweite klassische Methode zur Darstellung von Katalysatoren, sind schwieriger durchzuführen, wenn kombinatorische und Hochdurchsatz-Methoden eingesetzt werden sollen. 16-fach parallele Copräzitation von auf TiO₂ geträgerten Goldkatalysatoren zeigten Hoffmann et al.[198]

HT-Synthesen für hydrothermale oder solvothermale Reaktionsführung in Form von parallelisierten Reaktoren wurden von mehreren Gruppen beschrieben.[199,200] Die Entwicklung von Sol-Gel Syntheserouten ist eng mit der Hochdurchsatz-Forschung verbunden. Sol-Gel Routen erlauben die Synthese einer breiten Palette an mehrkomponentigen Metalloxiden, die unter Einsatz von Pipettierrobotern oder Tintenstrahldruckern als HT-Experiment durchgeführt werden können. [201] Metallsulfide können ebenfalls über Sol-Gel Routen dargestellt werden.[202] Die Zahl der kombinierbaren Metalle ist allerdings im Vergleich zu den Metalloxiden stärker eingeschränkt. Die Routen basieren auf Metallalkoxiden die mit H_2S umgesetzt werden. Nur eine Route für die Darstellung von mehrkomponentigen Metallsulfiden ist bekannt und benötigt mehrere Temperschritte in H_2S -Atmosphäre.[202]

Die Nanosphere-Lithographie ist eine HT-Methode zur Darstellung von Nanopartikeln mit maßgeschneiderten Partikelgrößen. Hulteen et al. beschrieben die parallele Darstellung von zweidimensionalen, wohl geordneten Arrays an Silber-NP, deren Größe zwischen 21-126nm variiert werden konnte.[203] Die Autoren verwendeten eine auf einem Substrat durch Selbstassemblierung aufgebrachte Nanolithographie-Maske, deren Bausteine aus Polystyrol-Nanokügelchen bestanden. In die Zwischenräume der Maske wurde mittels physikalischer Dampfabcheidung (PVD) Silber abgeschieden. Die Maske wurde dann in Dichlormethan aufgelöst.

Chan et al. realisierten kürzlich eine automatisierte sequentielle Synthese von CdSe- und CdTe-NP durch die schnelle Zersetzung von Metallprecursoren (Cadmiumoleate, CdO) in Anwesenheit von TOPSe (Trioctylphosphinselenid für die Synthese von CdSe) und koordinierenden Liganden (Oleylamin, Oleylsäure).[204] Die 96-fachen Synthesen wurden von einem Syntheseroboter der Firma Symyx und mit eigens dafür entwickelten Reaktoren durchgeführt. Durch das ausgereifte technische System wurde ein hohes Maß an Kontrolle über die synthesesrelevanten Reaktionsparameter erreicht und dadurch ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit ermöglicht.[204] Kombinatorische und Hochdurchsatz-Experimente im Bereich der Feststoffe sind oft begrenzt durch die Anzahl an zur Verfügung stehenden Reaktoren (bspw. 96-fach Titerplatte, 16-fach Hydrothermal-Reaktor). Das kombinatorische „Single Sample Concept“ (SSC) ist unabhängig von Reaktoren und wurde für die Entdeckung neuer Feststoffe mit spezifischen Eigenschaften entwickelt.[205] Die Darstellung der Feststoffe wird erreicht durch Mischen von ungefähr $1\mu m$ großen Körnern der Edukte (bis zu

30 Komponenten) und Pressen dieser Mischung zu Proben von ungefähr 1cm^3 Größe. Diese Proben werden dann temperaturbehandelt; die entstandenen Phasen müssen anschließend durch einen geeigneten Separationsschritt voneinander getrennt werden. Hülliger et al. verwendeten Metalloxide mit dem Ziel, neue eisenoxidbasierte magnetische oder supraleitende Phasen zu entdecken.[202,205] Die Autoren dehnten die theoretische Anwendbarkeit des SSC auch auf die Stoffgruppen der Metallsulfide und Metallchloride aus. Arbeiten zu einem SSC-Ansatz für die Darstellung von Metallsulfiden wurden jedoch nicht veröffentlicht.

Wie aus den beschriebenen Methoden hervorgeht, existiert bereits eine große Fülle an Methoden, die für die kombinatorische und HT-Forschung geeignet sind. Einige Stoffklassen, wie die Metallsulfide und ihre höheren Homologen, die Metallselenide und Telluride, wurden bisher kaum mit Hochdurchsatz-Methoden untersucht. Dies ist sicherlich nicht auf den Mangel interessanter Eigenschaften dieser Materialien, die in den vorigen Kapiteln besprochen wurden, zurückzuführen. Die Entwicklung effektiver HT-Synthesen für nanopartikuläre oder Volumenmaterialien von M_nX_m (M=Metalle, X=S,Se,Te) steht noch aus.

1.4 Ziele dieser Arbeit

Teile dieser Arbeit wurden durch die DFG im Rahmen des Projektes „NanoChalk“ finanziert. Zentrale Ziele des Projektes waren unter anderem die

- Synthese von Übergangsmetallchalkogenid-Nanopartikeln (ÜMS-NP)
- Arbeiten zur Entwicklung einer Hochdurchsatz-Synthese für ÜMS-NP
- Untersuchungen zur Modifikation und Funktionalisierung von ÜMS-NP

Die besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln, im Speziellen von ÜMS-NP, wurden in der Einleitung ausführlich vorgestellt. Dabei fand eine Reihe an Synthesemethoden für NP und ÜMC-NP Erwähnung. In dieser Arbeit sollen zwei „bottom-up“-Synthesemethoden zur Synthese der ÜMS-NP eingesetzt werden. Zum einen sollen Synthesen in Mikroemulsionen untersucht werden. Für diese Synthesen wird ein geeigneter Sulfidanionenprecursor benötigt, der die Synthese eines breiten Spektrums an ÜMS-NP und Mischmetallsulfid-NP mit möglichst guter Kristallinität erlaubt. Auf Basis der ME-Synthesen soll dann eine Strategie für eine Hochdurchsatz-Synthese entwickelt werden. Zum anderen sollte eine

Syntheseapparatur zur Gasphasenabscheidung von schichtartigen ÜMS-NP aufgebaut und getestet werden. Zunächst soll hierbei der Abscheidung von MoS₂-NP besondere Aufmerksamkeit zukommen. Mit den synthetisierten ÜMS aus beiden Syntheseansätzen können dann erste Untersuchungen zu einfachen Modifizierungen, im Speziellen Oberflächenmodifizierungen, begonnen werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Charakterisierungsmethoden

Pulver-Röntgendiffraktometrie: Die Pulverdiffraktogramme (PXRD) dieser Arbeit wurden auf drei unterschiedlichen Systemen gemessen. Die Auswertung der Beugungsdiagramme erfolgte mit den Programmen FORMFIT[206] oder *X'Pert HighScore Plus*[207]. Die Mikrostrukturanalysen wurden mit TOPAS[208] unter Verwendung des Fundamentalparameter Ansatzes durchgeführt (s. Tabelle 2-1 für eine Auflistung der Strukturmodelle, mit denen die jeweiligen Diffraktogramme der Proben verfeinert wurden). Kartennummern, die in Diffraktogrammen angegeben werden und mit der Zahl 98 beginnen, basieren auf der internen Nummerierung von *HighScore Plus*.

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der Strukturmodelle, die für die Rietveld-Verfeinerungen verwendet wurden; eingeklammerte Phasen in Spalte zwei der Tabelle wurden mit dem Strukturmodell bereits in der Tabelle aufgeführter Phasen erfolgreich verfeinert.

Probe	Strukturmodell	Raumgruppe	ASTM Kartennummer
1a-14a,16a,18a,25a, 30a-34a, HT1-HT18	CdS	$P6_3mc$	75-1545
		$F\bar{4}3m$	75-1546
19a,20a	$CdCO_3 + (CdS)$	$R\bar{3}c$	85-989
21a,26a,28a,29a,35a,36a	ZnS	$P6_3mc$	80-7
		$F\bar{4}3m$	80-20
21b	In_2S_3	$F\bar{4}3m$	5-731
15a	$In(OH)_3$	$I\bar{3}m$	85-1338
37a,42a,43a,1c,2c	CuS	$P6_3mmc$	76-1725
HT26	$CuCl + (CuS)$	$F\bar{4}3m$	82-2114
38a-40a	$(Cu,Zn)S$	$P6_3mmc$	76-1725
41a	$(Cu,Fe)S$	$P6_3mmc$	76-1725
45a	$(Cu,Ni)S$	$P6_3mmc$	76-1725
HT20,HT22-HT25,HT27	Ag_2S	$P2_1/n$	14-72
2b	MoS_2	$P6_3mmc$	73-1508
1b	$MoO_3 + (MoS_2)$	$Pbnm$	76-1003

G670 Guinier-Kammer der Fa. Huber (Guinier-Geometrie): Bestehend aus einer Cu-Feinfokusröhre, primärseitigem Quarzkristallmonochromator Typ Johannson der Fa. Huber, Sollerblendenblock und Streustrahlabschirmung durch Pb-Blättchen. Auf der sekundären Seite wurden ein Primärstrahlfänger mit Fluoreszenzschirm und ein weiteres Pb-Blättchen zur Streustrahlabschirmung verwendet. Als Detektor wurde eine gebogene Bildplatte der Fa. Huber verwendet. Transmissionsplanpräparate wurden für die Messungen verwendet. Das Pulver wurde auf einem Klebebandfilm von *Pritt* durch Streichen aufgebracht (s. Abbildung 2-1 für Untergrundbestimmung des Pritt-Films).

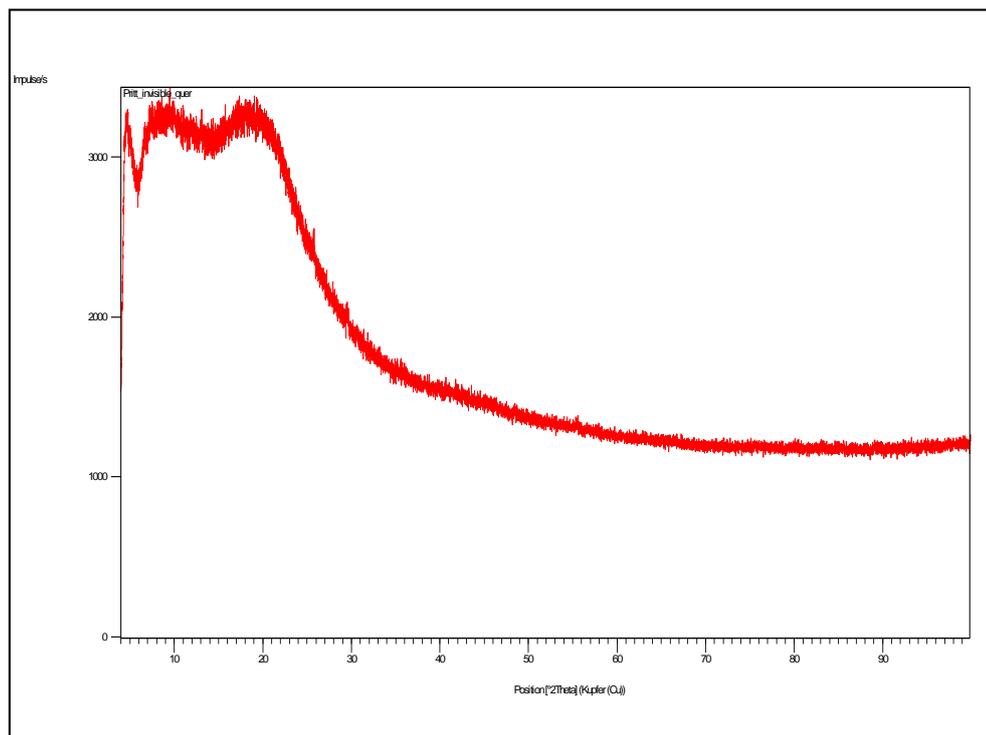


Abbildung 2-1: Diffraktogramm des Pritt-Films

D 5000 Pulverdiffraktometer von Siemens (Bragg-Brentano-Geometrie): Bestehend aus einer Cu-Feinfokusröhre, primärseitigem Quarzkristallmonochromator Typ Johannson und einem ortsauflösenden Proportionalzähler OED 50M (Fa. M. BRAUN, Garching) als Detektor. Die Proben wurden in Pulverform in offene Glasträger eingestrichen.

PANalytical X'Pert PRO Diffraktometer (Bragg-Brentano-Geometrie): Dieses System mit θ/θ -Geometrie verwendet Ni-gefilterte Cu-Strahlung und den PiXcel-Detektor (Photonenzähler) und verfügt über einen 16-fach-Probenwechsler sowie einen Probendreher. Die Proben wurden in Pulverform flach in Kunststoffprobenträger eingestrichen.

Thermogravimetrie/Dynamische Differenzkalometrie: Die Untersuchungen wurden mit dem *TGA Analyzer TGA/DSC1 (Fa. Mettler Toledo)* durchgeführt. Inertgas wurde über einen Massenflussregler ($50\text{mlmin}^{-1}\text{ N}_2$) durch den Waagenraum und Ofenraum geleitet. Die linearen Heizraten betragen 5°Cmin^{-1} bzw. 20°Cmin^{-1} . Die Kurven wurden mit der Software *Star^e SW 9.20* von *Mettler* ausgewertet.

Zur massenspektroskopischen Untersuchung der Abgase wurde ein *Omnistar GSD 300T* von *Balzers Instrument* an den Ausgang der DSC/TG-Apparatur gekoppelt. Die physikalische Kopplung bestand aus einer Methyl desaktivierten *Fused Silica Kapillare (Hersteller SGE)* mit einem Innendurchmesser von $0,075\text{mm}$ und einem Außendurchmesser von $0,19\text{mm}$. Diese Kapillare wurde durch eine PEEK-Kapillare mit einem Innendurchmesser von $0,220\text{mm}$ und Außendurchmesser von $1/16$ Zoll geführt. Die PEEK-Kapillare wird am Massenspektrometer mit einem $1/16$ Verbinder verbunden, der Anpressdruck überträgt sich von der PEEK-Kapillare auf die *Fused Silica Kapillare* und stellt eine stabile Verbindung her. Auf der anderen Seite wird über eine Verschraubung mit Septum die Einheit an ein T-Stück aus Glas angeschlossen. Ein Glaseingang führt an die TGA, der verbleibende Glaseingang führt in die Abluft. Die Software *Quadstar 32-Bit V. 7.10* von *Balzers Instrument* wurde zur Steuerung verwendet.

FT-IR Festkörperanalyse (Diffuse Reflexion): Bei dem Spektrometer handelte es sich um das *System 2000-FT-IR* von *PerkinElmer* mit dem DRIFT-Zubehör *The Selector 19900er Serie* von *Graseby Specac Inc.* Die Aufnahme des Untergrundspektrums erfolgte mit KBr. Die Kubelka-Munk Beziehung wurde zur Beschreibung der diffusen Reflexion verwendet.

Dynamische Lichtstreuung: Die Bestimmung der Mizellengrößenverteilung wurde auf einem *ALV/CGS-3* Goniometer System der *ALV GmbH* durchgeführt. Der Goniometer ist mit einem 22mW HeNe-Laser und zwei Faseroptik-Detektoren (s. Abbildung 3-2, rote und blaue Kurven stammen jeweils von einem der Detektoren) ausgerüstet. Die Detektoren wurden bei einem Streuwinkel von 90° positioniert. Als Korrelator wurde ein *ALV7004 Digital Korrelator* verwendet. Die Messzelle wurde auf $19,5^\circ\text{C}$ temperiert. Zur Aufnahme und Auswertung der Korrelationsdaten wurde die *ALV Software 3.0* und die *ALV Fit&Plot Software* verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie: Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem *JEOL JEM 2011* angefertigt. Die Pulverproben wurden in Ethanol gegeben und in einem Ultraschallbad

dispergiert. Ein Tropfen dieser Dispersion wurde dann auf 3,05mm große mit Kohlenstoff beschichtete Gold-Netze (von *Plano GmbH, Wetzlar*) aufgetragen.

Rasterelektronenmikroskopie: Das Rasterelektronenmikroskop *JSM-7000* von *JEOL* kam zum Einsatz. Das Mikroskop verfügt über eine Elektronenenergie von bis zu 30kV und einen maximalen Sondenstrom von 200nA. Das Gerät war zusätzlich ausgestattet mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer des Typs *Genesis 2000* der Firma *EDAX*.

2.1.1 Energiedispersive-Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Untersuchungen wurden mit dem Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometer *Eagle μ Probe II* der *Roanalytic GmbH* durchgeführt. Die Apparatur ist mit einer Rh-Röntgenröhre ausgestattet. Zur Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde die zugehörige Software *Vision32* verwendet. Die Elementzuordnung erfolgte durch Vergleich der gemessenen Energielinien mit der *Vision32*-Datenbank. Für die quantitative Auswertung wurde der Fundamentalparameter-Ansatz angewendet. Hierbei wurden ebenfalls die Elementdatenbanken der mitgelieferten Software *Vision32* verwendet.

Aufgrund des großen Probenaufkommens wurden Computer-Skripte für die Messungen eingesetzt. Hierfür wurden rechteckige Probenhalterplatten mit Löchern für die Pulverproben angefertigt, die genau die Dimensionen des Probentisches der Apparatur besitzen. Die Positionen der Probenlöcher auf den Platten wurden mit der Autostage-Funktion der *Vision32*-Software aufgezeichnet und abgespeichert. Dadurch war es möglich, vollständig automatisch die einzelnen Proben abzufahren und zu untersuchen.

2.1.1.1 Röntgenfluoreszenzanalyse von Metallsulfid-Referenzen

Der hier verwendete Fundamentalparameter-Ansatz basiert auf Parametern von reinen Elementen. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Verbindungen. Die Eindringtiefen der Röntgenstrahlen und die erneute Absorption von Röntgenfluoreszenzstrahlung durch die Probe können sich teilweise stark von denen reiner Elemente unterscheiden. Die bestimmten quantitativen Elementzusammensetzungen können

sich daher teilweise, auch abhängig von der Form der Probenpräparation, von den tatsächlichen Zusammensetzungen unterscheiden.

In dieser Arbeit wurden teilweise starke Unterbewertungen von Schwefel gegenüber dem Metall beobachtet. Einige kommerziell erworbene Metallsulfide wurden untersucht, um die Ergebnisse der quantitativen RFA besser einschätzen zu können (s. Tabelle 2-2).

Mit Ausnahme der Silbersulfid-Referenz wurden alle Proben in Pulverform in die Probenlöcher der Probenhalterplatten gefüllt und untersucht. Die Silbersulfid-Referenz wurde dünn auf einem Tesafilm ausgestrichen und untersucht (die Silbersulfidproben wurden ebenfalls auf Tesafilm untersucht (s. Abschnitt 2.3.2.3)).

Tabelle 2-2: Zusammensetzungen der untersuchten Metallsulfid-Referenzen.

Referenz	Metallgehalt [At%]	Schwefelgehalt [At%]	Theo. Metallgehalt [At%]	Theo. Schwefelgehalt [At%]
PtS ₂	63,44	36,56	33,33	66,66
RuS ₂	51,94	48,06	33,33	66,66
NiS	68,70	31,30	50,00	50,00
ZnS	66,89	33,11	50,00	50,00
Ag ₂ S	62,05	37,95	66,66	33,33
CoS	60,52	39,48	50,00	50,00
NiS	68,70	31,30	50,00	50,00
FeS ₂	48,92	51,08	33,33	66,66

2.1.1.2 Untersuchung von (Cu,Zn)-Mischsulfiden

Für eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Metallsulfide muss das Spektrometer kalibriert werden. Das Spektrometer wurde für Mischsulfide, die Kupfer und Zink enthalten kalibriert. Dafür wurden fünf Kalibrierproben bekannten Gehalts, deren Zusammensetzung den Zusammensetzungsbereich der zu untersuchenden Proben abdeckt, hergestellt.

Die Kalibrierproben wurden durch Mischen von reinem ZnS und CuS hergestellt. Die reinen Metallsulfide wurden dafür in einen Mörser gegeben und mindestens 5min homogenisiert. Die Pulver der Kalibrierproben wurden in eine Probenhalterplatte gefüllt und ihre Zusammensetzung an fünf verschiedenen Punkten bestimmt (s. Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3: Bestimmte Zusammensetzungen der Kalibrierproben; grau unterlegt sind die Proben, die als Ausreißer deklariert wurden und nicht in die Regressionsanalyse mit einbezogen wurden.

Zusammensetzung [At%]	Gemessene Zusammensetzung		
	Zn [At%]	Cu [At%]	S [At%]
Zn ₅₀ S ₅₀	67,44	-	32,56
	68,6	-	31,4
	78,77	-	21,23
	69,09	-	30,91
	67,74	-	32,26
Cu ₅₀ S ₅₀	-	67,16	32,84
	-	82,00	18,00
	-	66,3	33,7
	-	66,27	33,73
	-	67,82	32,18
Cu ₄₀ Zn ₁₀ S ₅₀	14,22	51,22	34,56
	23,25	73,71	3,04
	15,26	51,68	33,06
	14,21	50,89	34,9
	14,43	51,13	34,43
Cu ₄₅ Zn ₅ S ₅₀	7,81	59,02	33,17
	10,58	76,65	12,77
	8,54	60,52	30,94
	7,59	58,16	34,25
	8,39	59,41	32,19
Cu _{47,5} Zn _{2,5} S ₅₀	4,41	61,44	34,15
	6,07	80,98	12,95
	5,27	72,37	22,35
	4,46	61,7	33,85
	4,69	64,6	30,71

Für die Konzentrationen von Cu und Zn wurde eine Mehrfachregression durchgeführt ($R^2 > 0,99$).

$$c[\text{Cu}] = 0,00407 \cdot c[\text{Zn gemessen}] + 0,74983 \cdot c[\text{Cu gemessen}]$$

$$c[\text{Zn}] = 0,73161 \cdot c[\text{Zn gemessen}] - 0,01004 \cdot c[\text{Cu gemessen}]$$

Die theoretische Konzentration an Schwefel $c[\text{S}]$ wurde durch Subtraktion der $c[\text{Cu}]$ und $c[\text{Zn}]$ von 100 berechnet. Die Korrekturfunktionen sollten nur auf Proben angewendet werden, die in den Probenhalterplatten präpariert wurden.

2.1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die XAFS-Spektren wurden an der *Beamline KMC-1 des Synchrotron BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin)* in Berlin (Adlershof) aufgenommen. Die Proben wurden präpariert durch Aufstreichen von Pulvern auf leitende Haft-Aufkleber (Leit-Tabs aus Polycarbonat mit Graphit). Die Aufkleber wurden auf Probenhaltern aufgebracht, die dann im Strahl platziert wurden. Die Probenträger bestanden aus Eisen oder Kupfer. Kupferhaltige Proben wurden nur auf Probenträgern aus Eisen gemessen. Die Pulverproben wurden mit BN verdünnt. Die Spektren wurden im Fluoreszenzmodus im Ultrahochvakuum ($<5 \cdot 10^{-7}$ mbar) unter Verwendung eines Multielement-Halbleiterdetektors *QM-100 (Siemens)* aufgenommen. Die Energie-Kalibrierung der Spektren erfolgte nur einmalig vor Beginn der Messzeit. Die Spektren sind daher als nicht kalibriert anzusehen.

Für die Datenreduktion wurde das Programm *Athena* aus dem Software-Paket *IFEFFIT* 1.2.11 von Bruce Ravell verwendet. Die Datenreduktion und Analyse der Daten wird anhand des gemessenen Spektrums von kommerziell erworbenen CuS besprochen (s. Abbildung 2-2). Die einzelnen Schritte der Datenreduktion werden besprochen, auf die tatsächlichen Programmeinstellungen wird zur vereinfachten Orientierung in Klammern verwiesen. Die Abfolge der Schritte ist von untergeordneter Bedeutung, wichtig ist vielmehr, dass Spektren die direkt miteinander verglichen werden sollen, auf dieselbe Art und Weise behandelt wurden (selbe Methoden bei der Datenreduktion).

Der erste Schritt ist die Konvertierung der Beamline-Daten in $\mu(E)$.

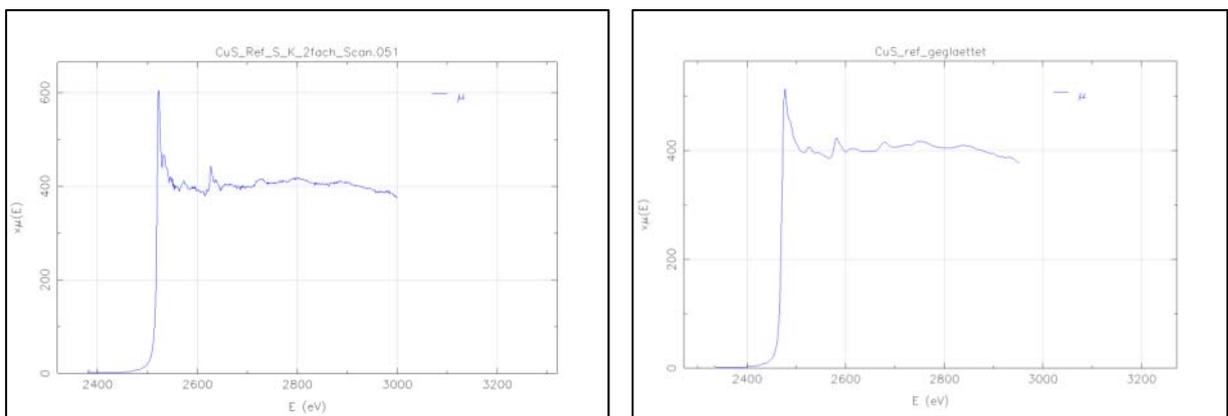


Abbildung 2-2: (links) Importiertes XAFS-Spektrum der Schwefel K-Kante der CuS-Referenz; für die CuS-Referenz entstand aufgrund der Kristallinität der Substanz und zweifachen Abfahrens des Scanbereiches das am besten aufgelöste Spektrum ; (rechts) 20-fach iterativ 3-Punkt geglättetes Spektrum.

Dafür wurde der einfache Import-Dialog des Programms (Open files) verwendet, wobei die Datenreihen für Energie (gescannter Bereich), Signal und Ausgangssignal festgelegt wurden. $\mu(E)$ (Absorptionskoeffizient, im Programm $\mu(E)$ bzw. μx) wurde durch Division der gemessenen Intensität (Signal I, im Programm Numerator) durch die Ringenergie (I_0 , im Programm Denominator) erhalten. Im nächsten Schritt wurden alle Kanten der besprochenen Spektren auf die K-Kantenenergien von Schwefel (2472eV) kalibriert (Calibrate Energies im Programm). Dabei wurde der Kantensprung immer als der erste Nulldurchgang der zweiten Ableitung der Daten angenommen (Option Display: second Deriv; s. Abbildung 2-3).

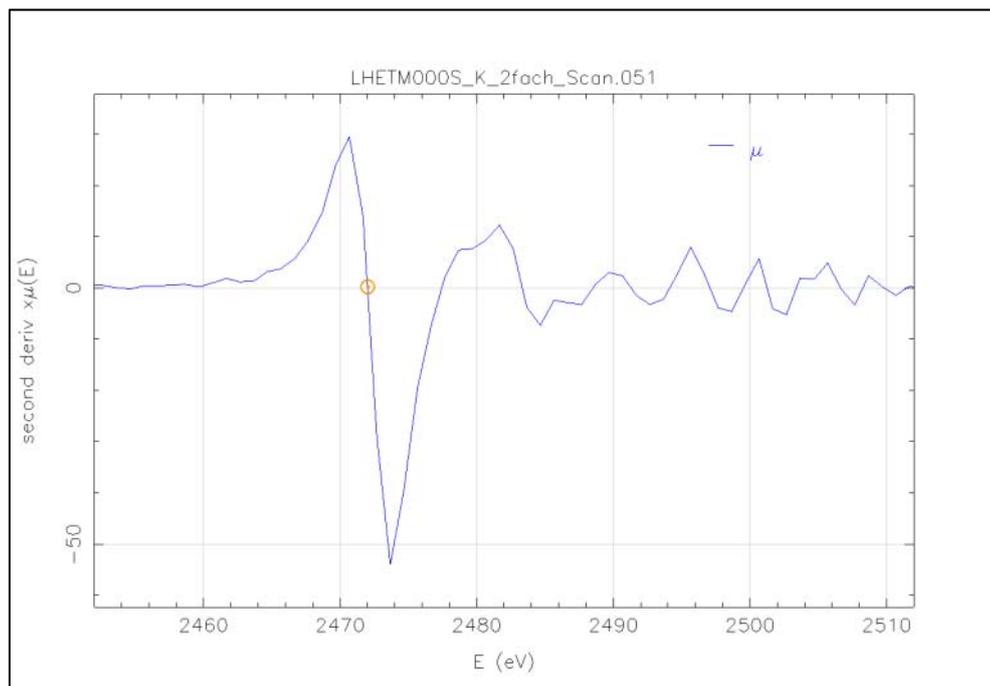


Abbildung 2-3: Der Graph zeigt das Ergebnis der zweiten Ableitung der Daten und die Auswahl des ersten Nulldurchgangs (gelber Kreis), der auf die K-Kantenenergie von Schwefel kalibriert wurde.

Für den nächsten Schritt, die Bestimmung der Basislinie von $\mu(E)$ und anschließender Subtraktion der Basislinie vom Spektrum, muss der Vorkantenbereich bestimmt werden (s. Abbildung 2-4).

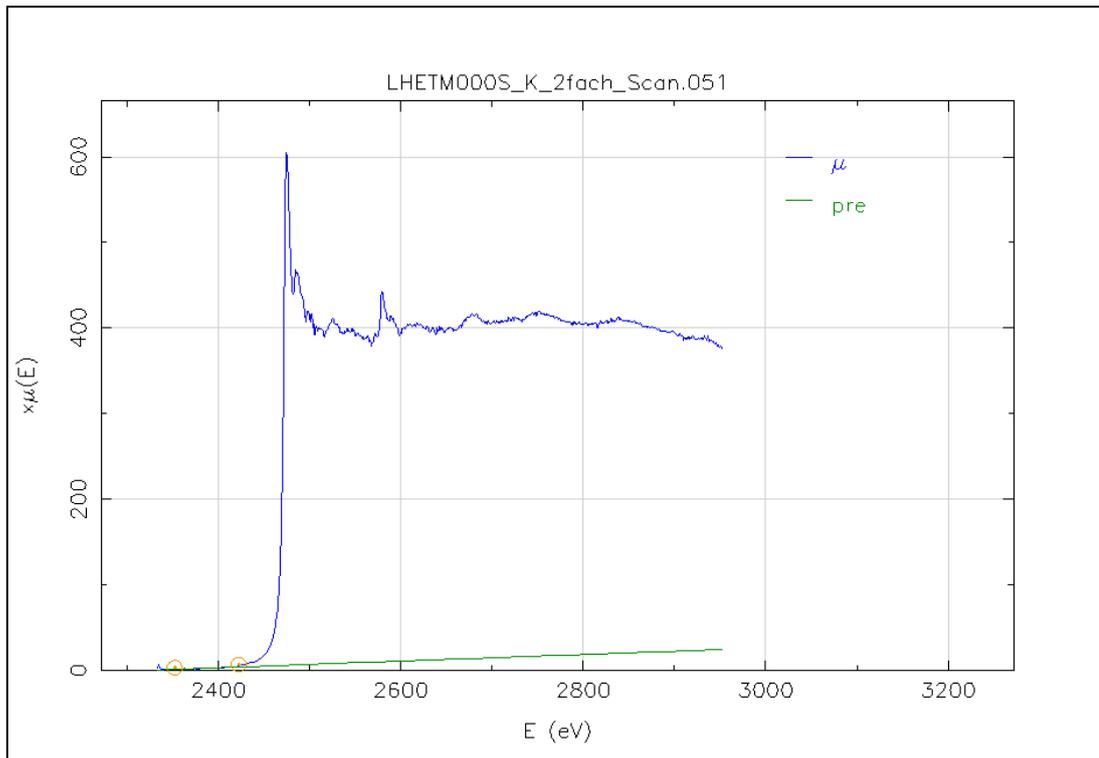


Abbildung 2-4: Festlegung der Grenzen des Vorkantenbereichs (gelbe Kreise geben linke und rechte Grenze wieder) und gezeichnete Vorkantenlinie (grün), die den Verlauf des Vorkantenbereichs wiedergibt.

Bei der Festlegung des Vorkantenbereiches (Background removal: Pre-edge range) wurde darauf geachtet, dass der Vorkantenbereich durch eine lineare Regression gut wiedergegeben wurde (Vorkantenlinie durchläuft die Mitte der Daten) und der Vorkantenbereich klar vom Kantensprung abgetrennt war.

Als nächstes musste der Untergrund nach dem Kantensprung („smooth background“, post-edge line, $\mu_0(E)$) bestimmt werden. Dieser Untergrund sollte den oszillierenden Teil des Spektrums in der Mitte der Daten durchlaufen (Background removal, additional parameters: Normalisation order 3). Der Nachkantenbereich beginnt ab ca. 50eV nach dem Kantensprung und erstreckt sich auf den Bereich von bis zu 1000eV danach. Beginn und Ende des Nachkantenbereiches wurden jeweils manuell bestimmt, sodass auch hier wieder die Nachkantenlinie möglichst die Daten in der Mitte durchlief (für die gezeigte Auswertung ist dies bereits schwierig). Nun konnten die Spektren normalisiert werden. Die Normalisierung erfolgt auf die Höhe des Kantensprungs (Kantensprung-Normalisierung).

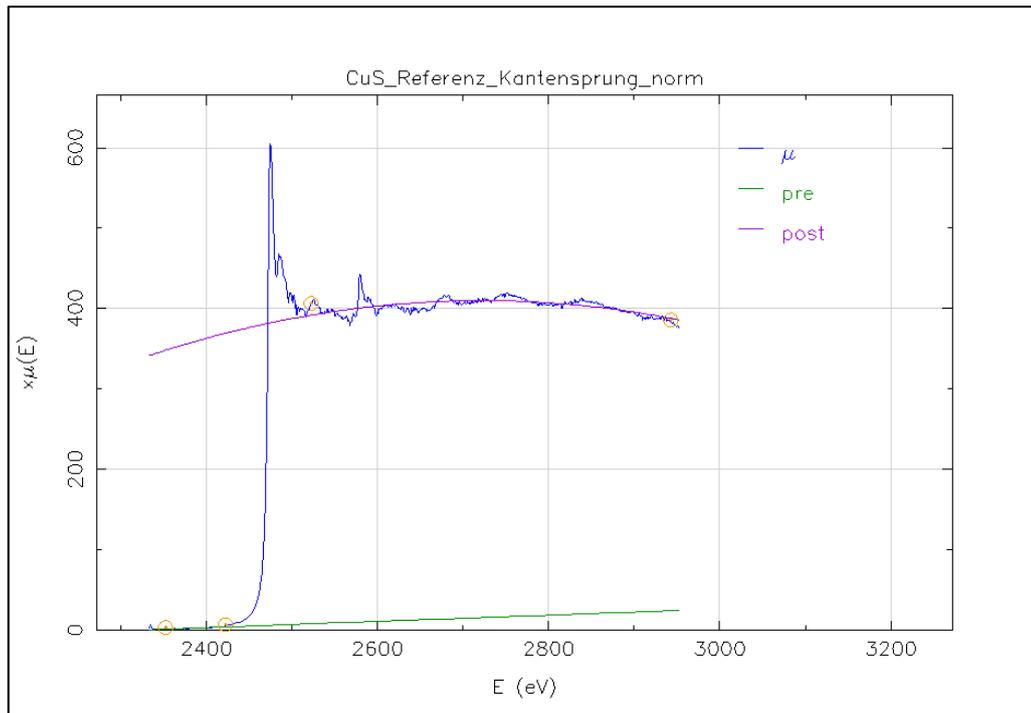


Abbildung 2-5: Festlegung des Nachkantenbereichs (gelbe Kreise zeigen linke und rechte Grenze an) und Anpassung der Daten mit einem Polynom 3. Ordnung (violette Linie).

Das Programm extrapoliert sowohl die Vorkantenlinie als auch die Nachkantenlinie auf E_0 (Kantensprungenergie) und subtrahiert den Wert des Schnittpunktes der Vorkantenlinie bei E_0 vom Wert des Schnittpunktes der Nachkantenlinie bei E_0 (man erhält den edge-step parameter, $\mu_0(E_0)$). Die Vorkantenlinie wird außerdem zu allen Werten des Spektrums extrapoliert und von $\mu(E)$ subtrahiert. $\mu(E)$ wird dann dividiert durch $\mu_0(E_0)$.

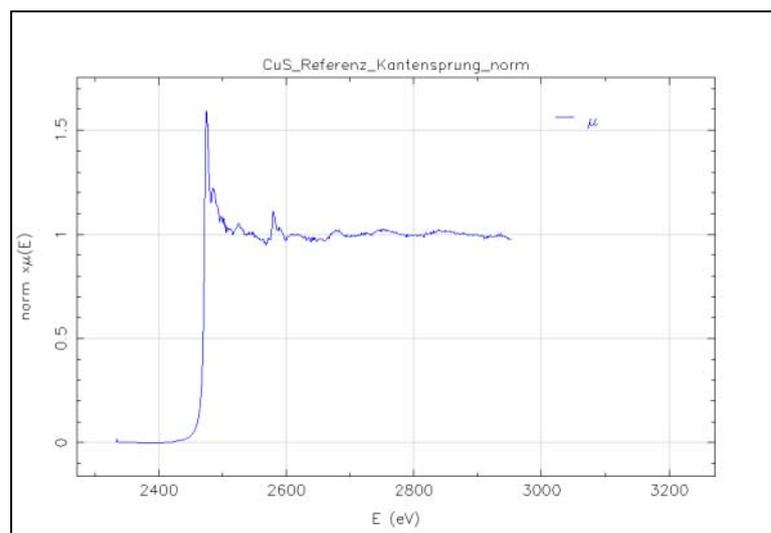


Abbildung 2-6: Normalisiertes XAFS-Spektrum der CuS-Referenz

Das normalisierte Spektrum war nun von allen messspezifischen Einflüssen befreit und konnte mit jedem anderen normalisierten XAFS-Spektrum verglichen werden (s. Abbildung 2-6).

Zur weiteren Auswertung der Spektren musste die EXAFS-Oszillation $\chi(k)$ von $\mu(E)$ extrahiert werden. Dafür muss der Untergrund von $\mu(E)$ bestimmt werden, der aus den niederfrequenten Anteilen besteht. $\chi(k)$ setzt sich aus den hochfrequenten Anteilen zusammen. Für die Bestimmung von $\chi(k)$ wurde die AUTOBK-Funktion (im Programm unter Background removal) von IFEFFIT verwendet. Der Parameter Rbkg wurde auf 1,0 gesetzt (Cut-off Frequenz im FT-Spektrum; Glätten mit Spline-Methode bis die Frequenzanteile bis zu 1\AA minimiert sind). k-weight wurde von 2 auf 1 gesetzt, da die Daten stark verrauscht sind und eine höhere Gewichtung der Daten bei hohen Energien nur wenig sinnvoll ist (nimmt großen Einfluss auf die Bestimmung von $\chi(k)$). Die Spline-Clamps Optionen wurden auf den Standardeinstellungen von IFEFFIT belassen (Einstellungen gut geeignet für die Daten). Rbkg sollte so gewählt werden, dass die Funktion $\mu_0(E)$ folgt, ohne sich an $\chi(k)$ anzupassen (d.h. den Oszillationen zu folgen; die strukturellen Informationen sind in den Oszillationen vorhanden, da der Untergrund subtrahiert wird, würden Informationen über die Struktur der untersuchten Substanz verloren gehen; dies ist der Fall bei zu großen Rbkg-Werten) (s. Abbildung 2-7).

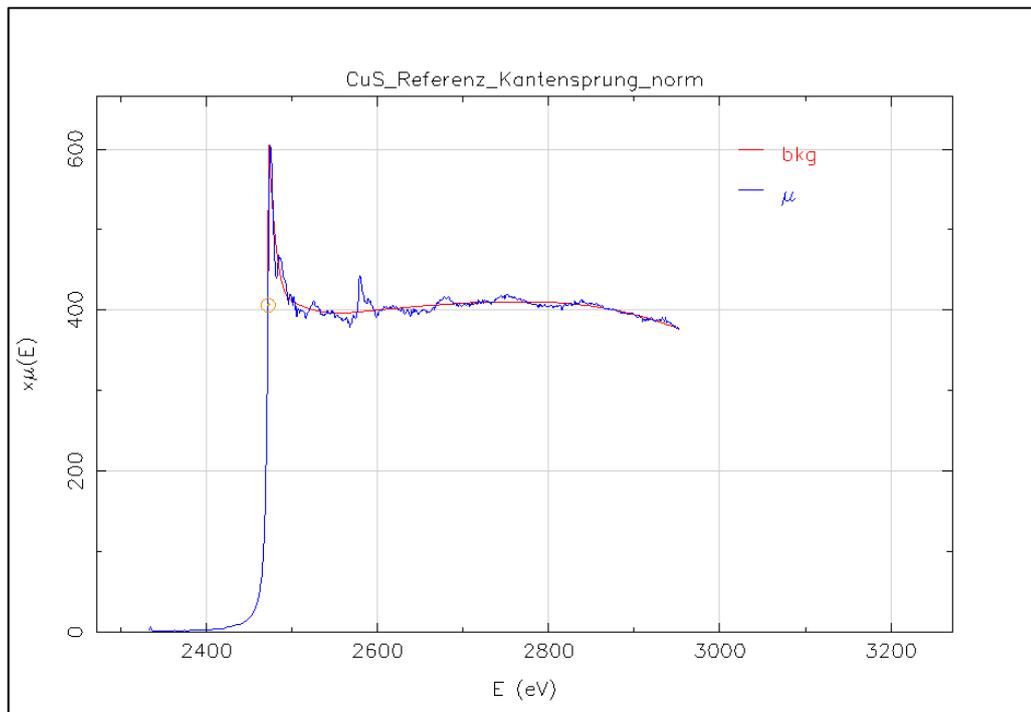


Abbildung 2-7: Spektrum mit angepasstem Untergrund (rote Kurve)

Danach erfolgt die Transformation in den k - und R -Raum. Anhand der Auftragung von $\chi(k)$ gegen k wird bereits deutlich, dass die Daten stark verrauscht sind (der Graph zeigt, außer bei sehr kleinen Werten für k , keine Kurven, sondern ein gezacktes Profil; s. Abbildung 2-8). Anhand dieser Daten würde man keine weitere Auswertung der Daten anstreben. Der Graph, den man nach einer Fourier-Transformation erhält (einfache k -Gewichtung der Daten, als Fensterfunktion wurde Hannig gewählt), gibt auf den ersten Blick keinen Hinweis darauf, dass die Daten nicht belastbar sind (man würde versuchen den Anteil bei kleinen Frequenzen durch Variation der Untergrund-Parameter zu verringern). Anhand der nach R transformierten Daten werden im Allgemeinen die Verfeinerungen zur Bestimmung der Nahstruktur in den Substanzen durchgeführt. Bei Betrachtung des Einflusses der gewählten Grenzen (Spline range) auf den μ_0 -Fit wurde allerdings offensichtlich, dass es nicht möglich ist, einen stabilen μ_0 -Fit durchzuführen. Selbst geringe Änderungen ($0,1$ - $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ an der rechten oder linken Grenze) in der Ausdehnung des anzupassenden Bereiches führen zu signifikanten, nicht vorhersagbaren Änderungen in $\chi(k)$ (s. Abbildung 2-9). Ein μ_0 -Fit ist allerdings nur dann verlässlich, wenn der Fit stabil ist, d.h. wenn kleine Änderungen in Parametern, besonders für die Ausdehnung des betrachteten Bereich (Spline range), nur geringe Auswirkungen auf $\chi(k)$ bzw. $\chi(R)$ haben.

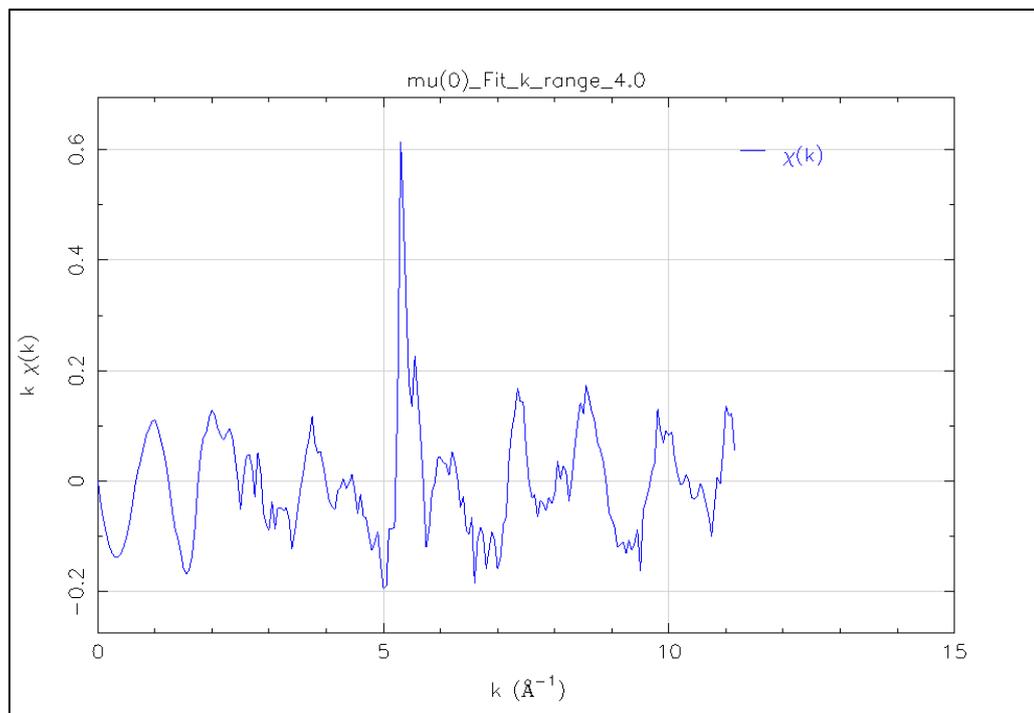


Abbildung 2-8: $\chi(k)$ aufgetragen gegen k

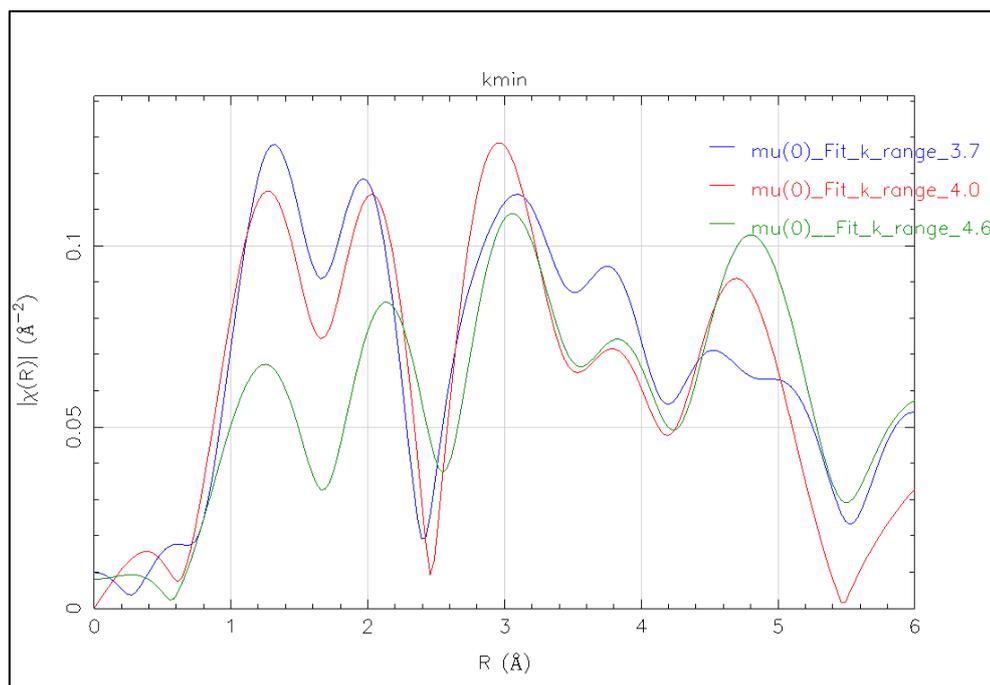


Abbildung 2-9: Magnitude von $\chi(R)$ aufgetragen gegen R ; die drei Kurven zeigen den Einfluss der linken Grenze bei der Durchführung des μ_0 -Fits (blau ab $3,7\text{\AA}^{-1}$, rot ab $4,0\text{\AA}^{-1}$ und grün ab $4,6\text{\AA}^{-1}$).

Das starke Rauschen der gemessenen Spektren ist auf die geringe Eignung der Beamline für Messungen im Energiebereich von $<3\text{keV}$ zurückzuführen, als auch auf die geringe Eignung der Fluoreszenz-Methode für die Bestimmung von Metallsulfiden. Für zukünftige Messungen sollte die Transmissions-Methode für die Messung der XAFS-Spektren angewendet werden. Abbildung 2-2 (rechts) zeigt die ungefähre Qualität eines Spektrums, das nach einer XAFS-Messung idealerweise vorliegen sollte.

Die Spektren wurden nur in Hinblick auf das Vorhandensein von Metallsulfaten in Metallsulfiden untersucht. Die XANES-Studien von Bostick et.al. wurden für Vergleichsspektren herangezogen.[209] Im Nahkantenbereich kann die Sulfat-Spezies gut von der Sulfid-Spezies in normalisierten XAFS-Spektren unterschieden werden. Die Spektren unterscheiden sich in der Energie des Kantensprungs und der Intensität der „White Line“. Die Position des Kantensprungs kann in den gemessenen Spektren nicht als Indikator für Sulfid/Sulfat verwendet werden, da die Messungen nicht kalibriert wurden. Die Intensität der „White Line“ für Sulfate ist bis zu zehnmal größer als die Intensität für Sulfide. Daher dominiert die „White Line“ die Spektren bereits bei kleinen Mengen an Sulfat in einem Metallsulfid. In Abbildung 2-10 sind die normalisierten XAFS-Spektren eines mit

Ethylendiamin modifizierten (Cu,Zn)-Mischsulfids der CuS-Referenz abgebildet. Bei Betrachtung der Spektren wird deutlich, dass keine Sulfat-Spezies vorhanden ist. Die „White Line“ des modifizierten (Cu,Zn)-Mischsulfids weist keine hohe Intensität auf und besitzt dieselbe Form und Intensität wie die der CuS-Referenz. In Abbildung 2-11 werden die normalisierten XAFS-Spektren von einem (Cu,Ni)-Mischsulfid (bereits lange an Luft gelagert) und der CuS-Referenz gezeigt. Das Probenspektrum weist ein scharfes Signal mit zweifacher normalisierter Intensität nach dem Kantensprung auf. Dies könnte ein Hinweis auf das Vorhandensein eines kleinen Anteils an Metallsulfat in der Probe sein. In weiteren gemessenen Spektren von Metallsulfiden aus dieser Arbeit konnten keine starken Hinweise auf Metallsulfate gefunden werden.

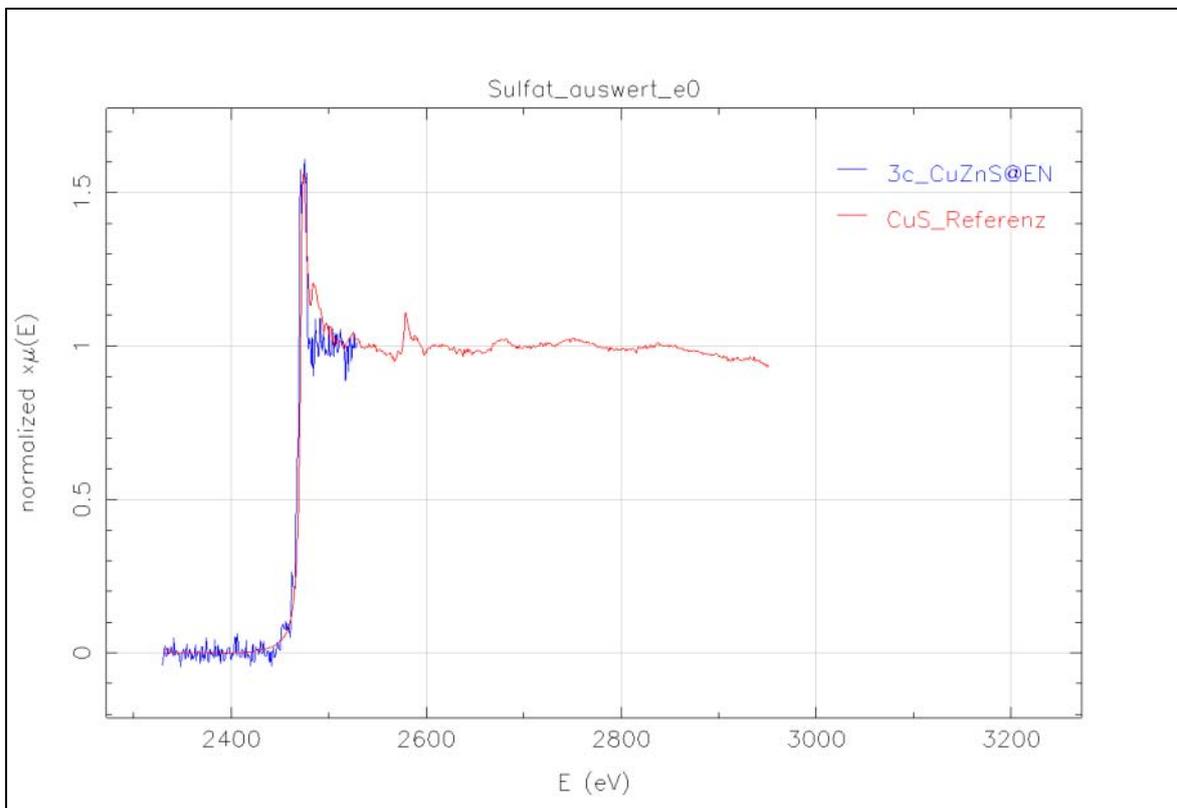


Abbildung 2-10: Normalisiertes XAFS-Spektrum der Probe 3c (CuZnS@Ethylendiamin (blau), s. Abschnitt 2.4.1.3) und gemessenes Spektrum von reinem CuS zum Vergleich (rot).

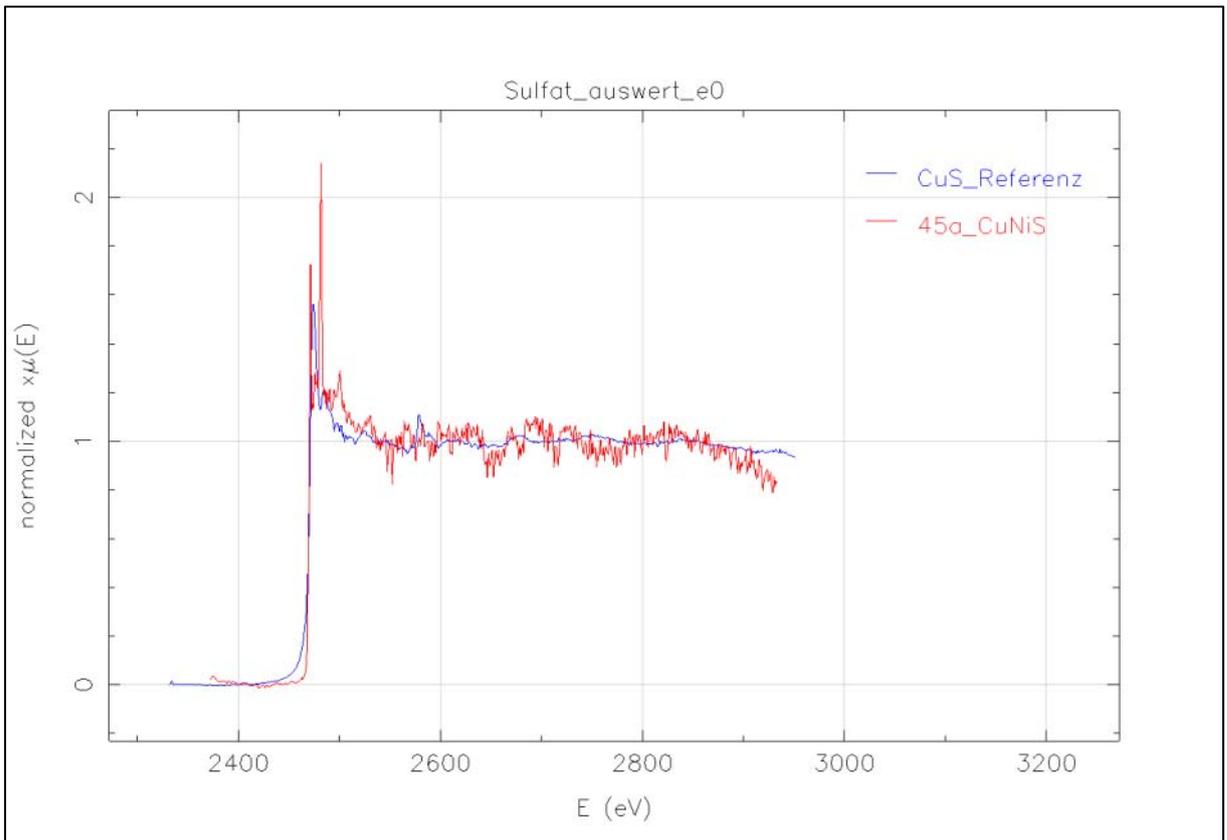


Abbildung 2-11: Normalisiertes XAFS-Spektrum der Probe 45a ($\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$) (rot), s. Abschnitt 2.2.5.2) und gemessenes Spektrum von reinem CuS zum Vergleich (blau).

2.2 Mikroemulsionssynthesen

2.2.1 Mikroemulsion

Die w/o-Mikroemulsionen, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, setzten sich zusammen aus Cyclohexan, dest. Wasser und dem nicht-ionischen Tensidgemisch aus Triton X-45 und NP10 (s. Tabelle 2-4). Das Massenverhältnis von Triton X-45 (NP5) zu NP10 betrug 2:1. In einigen wenigen Fällen wurde anstatt Triton X-45 auch NP5 verwendet. ME1 und ME2 setzten sich zusammen aus:

Tabelle 2-4: Zusammensetzung der Mikroemulsionen.

Mischung	Wasser [Gew-%]	Surfactant [Gew-%]	Cyclohexan [Gew-%]
ME1	16	28	56
ME2	10	30	60

Die Mikroemulsionen wurden normalerweise vor einer Synthese durch Einwiegen der Komponenten frisch hergestellt. Zuerst wurde Öl, dann Surfactant und zuletzt Wasser zugegeben. Zur besseren Vermischung der Komponenten wurde das Gemisch in der Regel kurz geschüttelt. Eine optisch klare und farblose Flüssigkeit bildete sich innerhalb einer Minute.

2.2.1.1 *Bestimmung des Phasendiagramms*

Das Phasendiagramm der ME wurde durch Titration bestimmt. Für die Titration wurde eine halbautomatische Titrationsbürette verwendet. Zehn feste Verhältnisse von Cyclohexan zu Surfactant wurden untersucht. Zu diesen Ansätzen wurde in zehn Schritten Wasser gegeben. Nach jeder Zugabe wurde das Gemisch geschüttelt und danach eine eventuelle Phasenbildung abgewartet. Dabei wurde unterschieden zwischen den Zuständen: keine ME gebildet, ME gebildet oder zwei Phasen gebildet. Die Grenze zwischen dem ME-Phasengebiet und dem Phasengebiet, in dem keine ME vorliegt, wurde genauer ermittelt durch weitere Titrationsen (vgl. Phasendiagramme in Abschnitt 3.1.1).

2.2.1.2 Bestimmung der Temperatur-Stabilitätsgrenzen der ME1

10g von ME1 wurden in einen 25ml Schlenkrundkolben gegeben, der dann mit einem Stopfen verschlossen wurde. Der Kolben wurde dann schrittweise in einem Ölbad erwärmt. Die erste leichte Trübung wurde bei dem Übergang von 42°C auf 43°C beobachtet.

2.2.1.3 Bestimmung der Stabilitätsgrenzen unter solvothormalen Bedingungen

2,14g der ME1 wurden in eine 5ml Duranglasampulle gefüllt. Die ME in der Ampulle wurde dann durch Eintauchen der Ampulle in flüssigen Stickstoff eingefroren und die Ampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in einem Ofen langsam erwärmt und die Veränderungen beobachtet (s. Abbildung 4-4). Der Ofen wurde auf 50-55°C geheizt. Nach 10min trat eine erste leicht milchige Trübung der ME auf. Mit weiter steigender Temperatur wurde die ME vollständig milchig trüb. Bei 85°C-90°C wurde eine teilweise Enttrübung im oberen Teil der Flüssigkeitssäule in der Ampulle beobachtet. Die Emulsion wurde schrittweise auf 110°C, 135°C und 150°C weiter erhitzt.



Abbildung 2-12: Fotografie der Ampulle im Ofen bei 85°C-90°C.

Der obere, nur leicht trübe Anteil der ME nahm zu. Bei ca. 180°C trat eine Phasenseparation ein. Es bildete sich eine vollständig klare Phase mit kleinem Volumen im unteren Teil der Ampulle aus. Die obere Phase blieb trüb. Weiteres Erwärmen auf 250°C führte zur Klärung der oberen Phase. Die beiden Phasen blieben aber deutlich getrennt.

2.2.1.4 *Dynamische Lichtstreuung an ME1*

Die untersuchten Proben waren auf 19,5°C temperiert. Die Proben wurden mit einem 20µm Spritzenfilter aufgereinigt. Streuexperimente wurden an allen Proben kurz nach deren Ansetzen und nach 10-15min nochmals durchgeführt. Drei Verdünnungen wurden untersucht (s. Tabelle 2-5). Die Probe mit einer 1:6,7 Verdünnung wurde nach ca. 15h Ruhezeit ein drittes Mal untersucht. DLS-Experimente an der reinen ME1 waren nicht erfolgreich. Das Verhalten der ME1 konnte nicht nach Stokes-Einstein beschrieben werden. Da die Viskosität der reinen ME1 zu groß war, wurde die ME1 mit ihrer kontinuierlichen Phase - Cyclohexan - verdünnt.

Tabelle 2-5: Verdünnungen für DLS-Experimente

Verdünnung	Einwaage	
	Cyclohexan	ME1
	[g]	[g]
1:9	1,6	0,18
1:6,7	1,43	0,21
1:4	1,2	0,3

2.2.1.5 *Wasserfreie Mikroemulsion*

Die Zusammensetzung einer einphasigen, wasserfreien, inversen ME wurde ermittelt. Als polare Komponente wurde Formamid eingesetzt. Als Öl diente Dodecan. Als geeignetes nicht-ionisches Tensid wurde Brij 30 ermittelt. Bei der folgenden Zusammensetzung entstand eine stabile, optisch klare ME:

Stoff		Dodecan	Formamid	Brij 30
Gew-%	[%]	51,12	39,6	9,23

Alle Mikroemulsionskomponenten verfügten über nur sehr geringe Anteile an Wasser.

2.2.2 Reaktoren und Ultrafiltration

2.2.2.1 *Stahlautoklaven*

Ein 300ml Stahlautoklav (Nachbau) von PARR Instrument (Part. No. 23 42 HC T316) und ein TÜV geprüfter 50ml Stahlautoklav unbekannter Herkunft wurden für die Synthesen in Autoklaven eingesetzt (s. Abbildung 2-13 und Abbildung 2-14). Bei dem PARR-Autoklaven handelte es sich um einen Nachbau, der in den PC-Werkstätten der Universität des Saarlandes, nach den CAD-Zeichnungen von Dipl. Ing. Rudolf Richter, angefertigt wurde. Der Autoklav ist theoretisch für einen Druck von bis zu 200bar und Temperaturen bis zu 200°C ausgelegt. Der nachgebaute PARR-Autoklav wird mit einem 250ml Tefloninlet verwendet. Der PARR-Autoklav verfügt über drei Zugänge, die über Kupfferring-gedichtete 3mm Swagelok-Einschraubverbindungen angeschlossen werden. Der PARR-Autoklav wurde vorwiegend für die ME-Synthesen mit H₂S und NH₃ verwendet. Einige solvothermale Synthesen wurden ebenfalls mit dem PARR-Autoklaven durchgeführt.

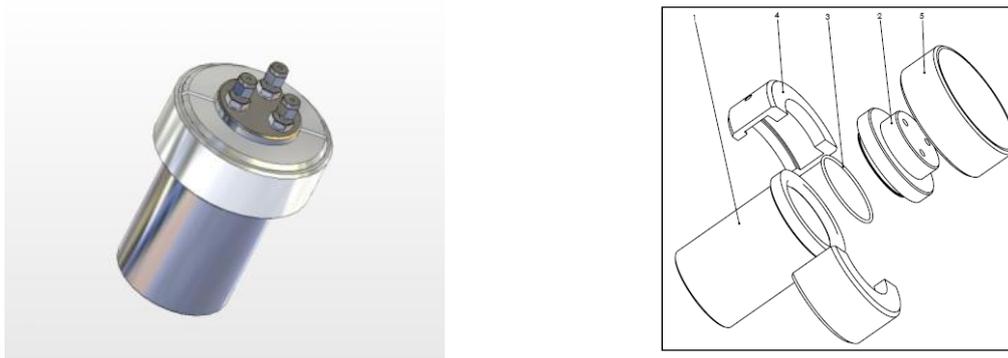


Abbildung 2-13: „ARR Autoklav; (links) 3D-Modell mit Swagelokanschlüssen; (rechts) Explosionszeichnung des Autoklaven.

Tabelle 2-6: Stückliste des PARR-Autoklaven; die Spalte Material gibt Werkstoffnummer oder Abkürzung für Kunststoffe an.

Position	Bezeichnung	Material
1	Zylinder	1.4571
2	Deckel	1.4572
3	O-Ring	EP/FKM
4	Splitring	1.7225
5	Überwurfring	1.4572

Als Reaktionsgefäß wurden Tefloninlets mit einem Volumen von 250ml verwendet. Während der solvothermalen Synthesen wurde der sich aufbauende autogene Druck mittels Manometer (Messbereich 200bar) überwacht. Zur Beheizung des Autoklaven diente ein von

Barnstead hergestellter, passgenauer Heizmantel mit integriertem Thermosensor, dessen Spitze auf der Außenwand des Autoklaven anlag.

Die 50ml Stahlautoklaven wurden für die solvothermalen Synthesen mit TMTMS, CS₂ und Harnstoff verwendet. Die 50ml Stahlautoklaven wurden mit verschlossenen Tefloninlets verwendet. Als Heizofen diente für die 50ml Stahlautoklaven ein kommerzieller *Siemens* Backofen. Die Temperaturüberwachung erfolgte über einen auf halber Höhe des Backofens eingebauten, zusätzlichen Thermosensor, der an einen JumoTron-Regler angeschlossen war. Der Backofen wurde im Umluftmodus betrieben, um einen möglichst kleinen Temperaturgradienten zu erhalten. Die grobe Regeltechnik des Backofens erforderte es außerdem, die Temperatur schrittweise zu erhöhen, um ein zu starkes Überschwingen der erwünschten Endtemperatur zu verhindern. Die konstant zu beobachtenden, kleinen Temperaturschwankungen von -2°C bis +8°C um die Endtemperatur, konnten aufgrund der Trägheit des Autoklaven in Bezug auf Temperaturänderungen vernachlässigt werden. Die Positionierung des Autoklaven erfolgte stets ca. 10cm über dem Backofenboden auf einem Backblech in Höhe des Thermosensors, somit konnten hohe Gradienten zwischen Fuß und Kopf des Autoklaven vermieden werden.



Abbildung 2-14: Fotografie des 50ml Stahlautoklaven. Abgebildet sind das Tefloninlet mit zugehörigem Deckel, Berstscheibe und der Stahlkörper des Autoklaven.

2.2.2.2 Ultrafiltration

Die NP wurden durch eine Ultrafiltration von der Mikroemulsion abgetrennt. Dafür wurde ein 3-fach-Ultrafiltrationsstand verwendet (s. Abbildung 2-15).

Der Stand erlaubte eine dreifache parallele Ultrafiltration. Die Mikroemulsion mit den Nanopartikeln wurde dafür in die Stahlbehälter der Ultrafiltrationseinheit überführt.

Normalerweise wurden dann noch ca. 0,5l Waschflüssigkeit hinzugegeben. Bei der Waschflüssigkeit handelte es sich um ein Gemisch aus Ethanol/dest. Wasser (2:1, v/v) bzw. 2-Propanol/dest. Wasser. (2:1 (v/v)). Als Membranen wurden 30kDa Polyethersulfon-Membranen verwendet. Der aufgebene Filtrationsdruck betrug normalerweise 5bar. In der Regel wurde Stickstoff oder Argon zur Bedruckung verwendet.



Abbildung 2-15: Fotografie des verwendeten 3-fach-Ultrafiltrationsstands (A); links auf dem Filtrationsstand ist eine betriebsbereite Filtrationseinheit abgebildet (B).

In Fällen, in denen die Membran vollständig verblockte, wurde der gebildete Filterkuchen mit einem Spatel aufgerührt und mit niedrigeren Drücken von ca. 2bar-3bar weiter filtriert. Nach abgeschlossener Filtration wurde normalerweise der Stahlbehälter geöffnet und die Innenwände des Stahlbehälters wurden mit reinem Ethanol oder 2-Propanol abgespült (50-100ml Waschflüssigkeit). Die Filtration wurde dann weiter fortgesetzt, bis die Flüssigkeit wieder vollständig von den NP abgetrennt war. Das Permeat wurde immer in Bechergläsern aufgefangen. Der Surfactant X-45 lässt sich in Wasser gut dispergieren und löst sich gut in den verwendeten Alkoholen.[210] Der Surfactant NP10 ist sowohl in Wasser als auch in den eingesetzten Alkoholen gut löslich.[211] Die Abtrennung der NP von der ME gestaltet sich daher einfach. Der Siebeffekt der Membran bewirkt die effektive Abtrennung der NP vom Reaktionsmedium. Die gute Löslichkeit und der mehrfache Einsatz von Waschflüssigkeit stellt die effektive Abtrennung des Reaktionsmediums von den NP sicher. Proben mit Ausbeuten über 100% nach Trocknung wurden anfangs nochmals in der Waschflüssigkeit

dispergiert und filtriert. Dieser zusätzliche Schritt führte nicht zur signifikanten Verringerung der Ausbeuten.

2.2.3 Solvothermale Mikroemulsionssynthesen

Die solvothermalen Synthesen mit den 50ml Stahlautoklaven unterscheiden sich nur in den Precursorkonzentrationen, Temperaturen, pH-Werten und Reaktionszeiten. Der technische Ablauf einer jeden Synthese war gleich.

In jeder Synthese wurden 25g der Mikroemulsion in das Tefloninlet eingewogen und ein Metallsalz hinzugegeben. Dann wurde der Sulfidanionen-Precursor zugegeben. Das Tefloninlet wurde mit dem zugehörigen Teflon-Deckel verschlossen und dann in den Stahlautoklaven eingefügt. Die Berstscheibe wurde eingefügt und danach der Deckel mit Bajonettverschluss angebracht und mit einem Gabelschlüssel angezogen. Der Autoklav wurde dann im Ofen platziert und erhitzt (s. Abschnitt 4.2.2.1). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Ofen abgeschaltet und der Autoklav im heißen Zustand aus dem Ofen genommen. Sobald der Autoklav abgekühlt war, wurde der Autoklav geöffnet und das Tefloninlet entnommen. Der Inhalt des Tefloninlets wurde in eine Ultrafiltrationseinheit überführt. Das Inlet wurde dabei mehrmals mit Waschflüssigkeit ausgewaschen. Für die Ultrafiltration wurden zusätzlich 500ml Waschflüssigkeit hinzugegeben.

Nach der Ultrafiltration wurde der Feststoff von der Membran entfernt und in einem Vakuumtrockenschrank bei 40°C am Vakuum getrocknet.

2.2.3.1 Solvothermale ME-Synthesen mit TMTMS

Die Synthesen 11a und 12a wurden in einer Mikroemulsion mit verringertem Wassergehalt durchgeführt (ME2) (s. Tabelle 2-7). Die CdS-NP der Ansätze 6a-8a wurden nicht durch eine Ultrafiltration von der Mikroemulsion abgetrennt, sondern durch Zentrifugation. Die Ansätze wurden dafür auf zwei 50ml Zentrifugenröhrchen aufgeteilt und mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (2:1 (v/v)) auf 40ml-50ml aufgefüllt, geschüttelt und dann bei 4000rpm zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde abgezogen. Dieser Schritt wurde zweimal

wiederholt. Anschließend wurden die geöffneten Zentrifugenröhrchen mit den NP im Vakuumtrockenschrank bei 40°C am Vakuum getrocknet.

Bei allen Ansätzen bildete sich ein gelb-orangefarbenes Pulver.

Tabelle 2-7: Ansätze der solvothermalen ME-Synthesen zur Darstellung von CdS-NP mit TMTMS

Probe	Precursor	m[ME] [g]	n[Metall] [10 ⁻⁴ ·mol]	c[Metall] [mol/l]	n[TMTMS] [10 ⁻⁴ ·mol]	c[TMTMS] [mol/l]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
6a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	2,00	0,04	1,55	0,039	150	52	61
7a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	1,25	0,025	0,969	0,024	150	52	48
8a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	4,00	0,1	4,00	0,1	150	62	74
9a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	2,00	0,05	2,00	0,05	150	52	55
10a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	4,00	0,1	4,00	0,1	150	52	67
11a ^x	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	2,00	0,05	2,00	0,05	150	52	64
12a ^x	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	4,00	0,1	4,00	0,1	150	52	94
13a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	4,00	0,1	4,00	0,1	200	52	56

Für die beiden folgenden Synthesen wurde der PARR-Autoklav mit Heizmantel verwendet (s. Tabelle 2-8). Die wässrige Phase der Mikroemulsion von Ansatz 15a wurde mit Salpetersäure auf einen pH von 3 unter Verwendung eines pH-Meters eingestellt.

Tabelle 2-8: Weitere Synthesen mit dem Precursor TMTMS

Probe	Precursor	m[ME] [g]	n[Metall] [10 ⁻⁴ ·mol]	c[Metall] [mol/l]	n[TMTMS] [10 ⁻³ ·mol]	c[TMTMS] [mol/l]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
14a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	125	6,24	0,0312	50,00	0,05	150	62	84
	ZnCl ₂		0,78	0,0039					
	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O		0,78	0,0039					
15a	In(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	125	10,00	0,05	1,00	0,05	150	62	64

Für Ansatz 14a wurde ein gelbes Pulver erhalten, für Ansatz 15a ein farbloses Pulver.

2.2.3.2 Solvothermale ME-Synthesen mit CS₂

Der Precursor CS_2 ist flüssig und leicht flüchtig. Daher wurde der Precursor kurz vor Verschluss des Autoklaven mit einer Spritze zur ME dosiert. Zu den Ansätzen 19a und 20a wurden zusätzlich $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol Harnstoff zugegeben (s. Tabelle 2-9).

Tabelle 2-9: Solvothermale ME-Synthesen mit dem Precursor CS_2

Probe	Precursor	m[ME] [g]	n[Metall] [10^{-4} ·mol]	c[Metall] [mol/l]	n[CS_2] [10^{-4} ·mol]	c[CS_2] [mol/l]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
16a	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	4,00	0,1	4,00	0,1	150	60	9
17a	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	4,00	0,1	4,00	0,1	200	4,5	-
18a	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	2,00	0,05	2,00	0,05	200	15	80
19a*	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	2,00	0,05	2,00	0,05	150	64,5	51
20a*	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	2,00	0,05	2,00	0,05	200	15	48
21a	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	4,00	0,1	4,00	0,1	200	4,5	15
21b	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25	2,00	0,05	2,00	0,05	200	9	19

2.2.4 Mikroemulsionssynthesen mit Lawessons Reagenz (LR)

2.2.4.1 Fällung von Kupfersulfid mit Lawessons Reagenz aus Wasser

Die Löslichkeit von LR wurde in verschlossenen 10ml Rollrandgläsern getestet. Die Lösemittel Cyclohexan und dest. Wasser wurden untersucht. Bei einer Konzentration von 0,1g LR pro Gramm Lösemittel konnte keine nennenswerte Löslichkeit von LR bei RT in den Lösemitteln beobachtet werden. Die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt und in einem Ölbad erhitzt. In Cyclohexan begann sich LR ab 40°C langsam zu lösen. Bei 60°C war ein Teil des Feststoffes noch nicht gelöst. In Wasser löste sich LR bei 60°C auf.

In beide Gläschen wurde eine Spatelspitze $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ gegeben.

In Wasser bildete sich sofort ein hellbrauner Niederschlag. Der Ansatz wurde über Nacht bei 50°C weiter gerührt. Es bildete sich ein schwarzgrüner Niederschlag. Die Suspension wurde durch Zentrifugation (5000rpm) aufgearbeitet. Als Waschflüssigkeit wurden erst THF verwendet, dann in einem zweiten Waschschrift 2-Propanol.

In Cyclohexan wurde zunächst keine Fällung beobachtet. Der Ansatz wurde bei 50°C über Nacht gerührt. Ein schwarzgrüner Niederschlag entstand. Die Aufarbeitung erfolgte analog zum Ansatz mit Wasser.

Beide Feststoffe wurden in einem Vakuumtrockenschrank bei 40°C am Vakuum getrocknet.

2.2.4.2 Fällung von Indiumsulfid mit Lawessons Reagenz aus Wasser

5ml dest. H₂O wurden in einem Rollrandglas vorgelegt und $1 \cdot 10^{-4}$ mol LR und In(NO₃)₃·5H₂O zugegeben. Dann wurde mit einem Ölbad auf 50°C geheizt und mittels Magnetrührer gerührt. In den ersten Stunden wurde keine Fällung beobachtet. Die ME hatte sich milchig getrübt. Über Nacht bildete sich ein gelbes Produkt, das durch Zentrifugation von der ME abgetrennt wurde. Als Waschflüssigkeit wurde erst ein Gemisch aus Ethanol/dest. Wasser (2:1 (v/v)) verwendet, dann THF.

Der gelbe Feststoff wurde im Vakuumtrockenschrank bei 40°C am Vakuum getrocknet.

2.2.4.3 Metallsulfidfällungen mit Lawessons Reagenz in Mikroemulsionen

Die Synthesen wurden in 100ml Glasrundkolben durchgeführt (s. Tabelle 2-10). Die Kolben wurden mit Glasstopfen verschlossen und in einem Ölbad auf Temperatur T erwärmt. Der Ansatz wurde durch einen Magnetrührer gerührt. Normalerweise wurden die ME und das Metallsalz im Kolben vorgelegt und gerührt, bis sich das Metallsalz vollständig gelöst hatte. Dann wurde LR hinzugegeben.

Die Produktsuspension wurde durch Zentrifugation aufgearbeitet (vgl. Abschnitt 2.2.3.1). Verschiedene Lösemittel wurden als Waschflüssigkeit verwendet. Die Ansätze 22a, 24a und 26a-27a wurden mit einem Gemisch aus Ethanol/dest. Wasser (2:1 (v/v)) gereinigt. Die verbleibenden Ansätze wurden mit dem Lösemittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) aufgearbeitet. LR löst sich schnell in NMP.

Tabelle 2-10: Ansätze der ME-Synthesen mit Lawessons Reagenz (LR)

Probe	Precursor	m[ME] [g]	n[Metall] [10 ⁻⁴ ·mol]	c[Metall] [mol/l]	n[LR] [10 ⁻⁴ ·mol]	c[LR] [mol/l]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
22a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	50	7,20 0,80	0,09 0,01	24,00	0,3	46	24	-
23a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	4,00	0,1	4,80	0,12	41	96	239
24a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	50	8,00	0,1	8,00	0,1	43-46	64	112
25a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	4,00	0,1	4,80	0,12	51	96	>99
26a	ZnCl ₂	50	8,00	0,1	8,00	0,1	44-47	24	-
27a	ZnCl ₂	50	8,00	0,1	2,40	0,3	44-47	24	<1
28a	ZnCl ₂	25	4,00	0,1	4,80	0,12	41	96	48*
29a	ZnCl ₂	25	4,00	0,1	4,80	0,12	51	96	>99

Alle abgetrennten Feststoffe wurden im Vakuumtrockenschrank bei 40°C am Vakuum getrocknet. Für die Ansätze 22a-25a wurden gelb-orangefarbenes Pulver erhalten. Für die Ansätze 27a-29a wurden weiße Pulver erhalten. Im Fall von Ansatz 26a kam es zu keiner Produktbildung.

2.2.5 Drucksynthesen mit H₂S

2.2.5.1 *Synthesesetup und Durchführung von Drucksynthesen*

Die Drucksynthesen wurden in dem PARR-Autoklaven durchgeführt. Der Autoklav wurde mit drei Gaszuleitungen, einem Manometer und einer Gasableitung versehen (s. Abbildung 2-16).

Alle Rohre bestanden aus 3mm Edelstahlkapillaren von Swagelok. Der Manometer am Autoklaven diente zur Bestimmung des Druckes im Autoklaven während einer Synthese. Der Autoklav wurde auf einen Magnetrührer gestellt.

Eine Drucksynthese wurde wie folgt durchgeführt:

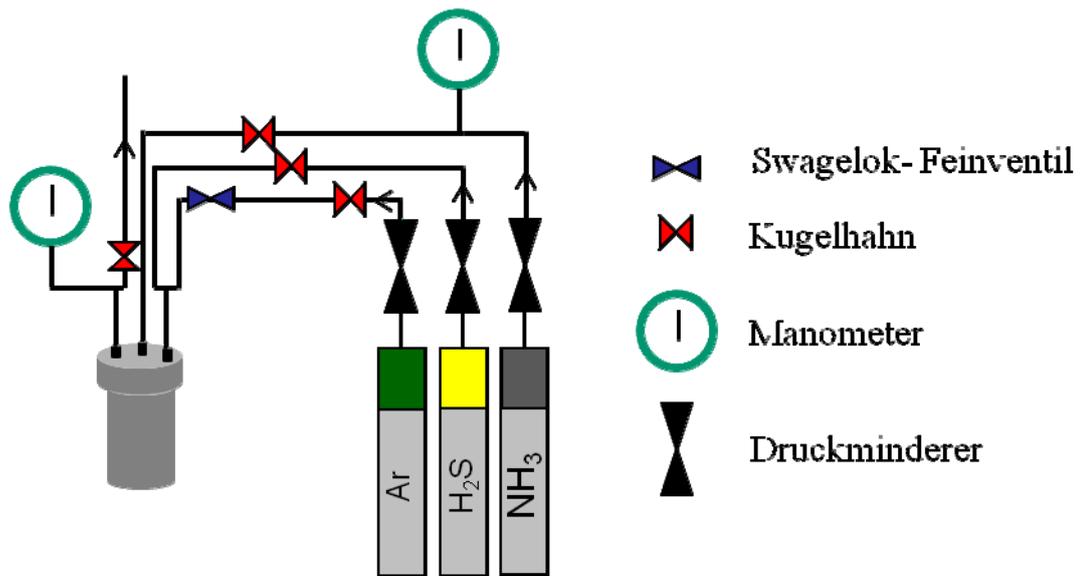


Abbildung 2-16: Schematisches Fließdiagramm des Aufbaus für die Drucksynthesen mit H₂S.

50g der ME wurden zusammen mit einem magnetischen Rührstab in das Tefloninlet des Autoklaven vorgelegt. Ein Metallsalz wurde zugegeben und dann wurde die Suspension gerührt, bis sich das Metallsalz gelöst hatte. Währenddessen wurde das Tefloninlet mit Parafilm oder einem Glasdeckel verschlossen. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurde das Tefloninlet in den Autoklaven eingelegt und der Autoklav verschlossen. Der Magnetrührer wurde auf ca. 700rpm eingestellt. Dann wurde der Autoklav mit Argon gespült. Dafür wurde der Autoklav mehrfach mit Argon bedrückt und wieder entspannt. Dann wurde der Autoklav mit H₂S bedrückt. Hierfür wurde der Druck am Gasflaschendruckminderer eingestellt und dann der Kugelhahn zum Autoklaven hin geöffnet. Der Druck wurde mit dem Manometer am Autoklaven überprüft. Die Gasflasche wurde wieder zugezogen. Wurde ein Druckverlust im Manometer beobachtet, wurde erneut H₂S aufgegeben.

NH₃ kann zu einem beliebigen Zeitpunkt der Synthese in den Autoklaven gegeben werden. In der Regel wurde NH₃ vor H₂S aufgegeben und wieder abgelassen.

In einigen Fällen konnte mit H₂S keine Fällung erreicht werden. Dann wurde NH₃ nach H₂S probeweise aufgegeben, um zu ermitteln, ob eine Fällung im Basischen erfolgreich ist.

Es wurde solange unter H₂S-Atmosphäre bei RT gerührt, bis die veranschlagte Reaktionszeit abgelaufen war. Dann wurde H₂S abgelassen und der Autoklav geöffnet. Die Produktsuspensionen wurden mittels Ultrafiltration aufgearbeitet (s. Abschnitt 4.2.2.2). Dafür wurde mit einer 2:1 (v/v) Ethanol/dest. Wasser Waschflüssigkeit das Tefloninlet aufgefüllt

und die Suspension in eine Ultrafiltrationseinheit überführt. Weitere 500ml Waschflüssigkeit wurden zugegeben. Das Tefloninlet wurde gründlich ausgespült (vgl. Abschnitt 2.2.2.2). Die Membran samt dem darauf befindlichen Feststoff wurde anschließend in ein Rollrandglas überführt und in einem Vakuumtrockenschrank bei 40°C am Vakuum getrocknet. Danach wurde der Feststoff mit einem Spatel vorsichtig von der Membran entfernt.

2.2.5.2 Durchgeführte Drucksynthesen

Alle Synthesen wurden in 50g der Mikroemulsion ME1 durchgeführt (s. Tabelle 2-11).

Für Ansatz 50a bzw. 53a wurde die wässrige Phase der Mikroemulsion mit 25% Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 10,2 bzw. 11,2 eingestellt.

Die Reaktionszeit des Ansatzes 66a war im Vergleich zu den anderen Synthesen deutlich größer. Die Fällung von Iridiumsulfiden mit H₂S läuft langsam ab, daher wurde eine besonders lange Reaktionszeit veranschlagt.

Die Ausbeuten von Ansatz 66a und 70a wurden nicht berechnet, da nicht bekannt ist, welche Phase gebildet wurde.

Tabelle 2-11: Drucksynthesen-Ansätze; [#] pH mit NH_{3(aq)} eingestellt.

Probe	Precursor	p H ₂ S / (p NH ₃) [bar]	t _{Reak} [h]	n[Metall] [mol]	c[Metall] [mol/l]	Ausbeute [%]
33a	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	0.2	60	0,0008	0,1	52
34a	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	5	15	0,0008	0,1	93
36a	ZnCl ₂	5	72	0,0008	0,1	
42a	Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	1	24	0,0008	0,1	117
43a	Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	1	72	0,0008	0,1	>99
44a	Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	5	24	0,00072	0,09	78
	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O			0,00008	0,01	
45a	Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	6	0.5	0,00072	0,09	92
	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O			0,00008	0,01	
50a [#]	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	10	1	0,00072	0,09	91
	Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O			0,00008	0,01	
51a	Fe(C ₂ H ₃ COO) ₂	10	0.2	0,0008	0,1	>99
52a	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	10	24	0,00072	0,09	115
	Co(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O			0,00008	0,01	
53a [#]	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	10	1	0,00072	0,09	137
	Co(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O			0,00008	0,01	
54a	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	10 / (7)	1.5	0,00072	0,09	91
	Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O			0,00008	0,01	
55a	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	10 / (6)	1	0,00076	0,095	76
	Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O			0,00004	0,005	
59a	Pd(C ₂ H ₃ COO) ₃	5-10	12	0,0008	0,1	70
60a	Pd(C ₂ H ₃ COO) ₃	10	12	0,0004	0,05	60
61a	Pd(C ₂ H ₃ COO) ₃	0.5-1	12	0,0008	0,1	30
62a	Pd(C ₂ H ₃ COO) ₃	0.5	12	0,0008	0,1	95
64a	Pt(NO ₃) ₂	10	12	0,0008	0,1	135
65a	RhCl ₃	10	12	0,0008	0,1	102
66a	Na[IrCl ₆](H ₂ O) ₈	10	90	0,0008	0,1	
67a	RuN ₂ H ₈ Cl ₇	10	12	0,0008	0,1	94
68a	HAuCl ₄ · 3H ₂ O	10	12	0,00224	0,28	74
69a	HReO ₄	10	12	0,0008	0,1	99
70a	(CH ₃ CN) ₂ MoCl ₄	10	12	0,0008	0,1	
71a	La(NO ₃) ₃	10 / (6)	2	0,0008	0,1	75

2.2.6 Dispersionssynthesen mit H₂S

2.2.6.1 Synthesesetup und Durchführung von Dispersionssynthesen

Die Dispersionssynthesen wurden in dem PARR-Autoklaven durchgeführt. Einige Veränderungen wurden am Drucksynthesesetup für die Dispersionssynthesen vorgenommen.

Der Gasauslass wurde an zwei in Reihe geschaltete Gaswaschflaschen angeschlossen. Die Gasflaschen wurden mit einer KI_3/NaN_3 -Lösung gefüllt. Das H_2S -Gas wurde mit dieser Lösung abgefangen. Um die niedrigen Flüsse für die Dispersionssynthese zu erreichen, wurde eine Kapillare als Durchflussrestriktor eingesetzt. Die Kapillare wurde zwischen der Gasflasche und dem Autoklavendeckel angebracht (s. Abbildung 2-17). Für die Übergänge von Swagelok-Rohr auf Durchflussrestriktor (und umgekehrt) wurden Swagelok-Übergangsstücke benutzt, die kompatibel zum Graphpak-Verbindungssystem sind. Graphit-Graphpak-Dichtungen wurden verwendet. Ein ca. 2m langes Stück *Silico Steel* Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,1mm von *Restek* wurde als Durchflussrestriktor verwendet. An der Innenseite des Autoklavendeckels wurde am H_2S -Gaseingang erst eine HPLC-Fritte angebracht. Die Fritte bzw. die Kapillare sollte durch die Bildung möglichst kleiner Bläschen für eine gute Dispersion des Gases in der ME sorgen. Die HPLC-Fritte wurde nicht weiter verwendet, da das Einleiten von Argon über die Fritte mit höheren Flussraten zu starker Schaumbildung führte. Die HPLC-Fritte wurde bereits nach einmaligem Gebrauch durch eine 3mm Kapillare ausgetauscht, die an dem Ende, das in die ME ragt, zu einem Dreieck gekantet wurde.

Die H_2S -Flussrate wurde für das beschriebene System bei 1bar H_2S mit einem Gasblasenzähler auf $0,8\text{mlmin}^{-1}$ bestimmt.

Die Dispersionssynthesen wurden analog den Drucksynthesen durchgeführt. Der H_2S -Fluss wurde über den H_2S -Druck auf die Kapillare eingestellt.

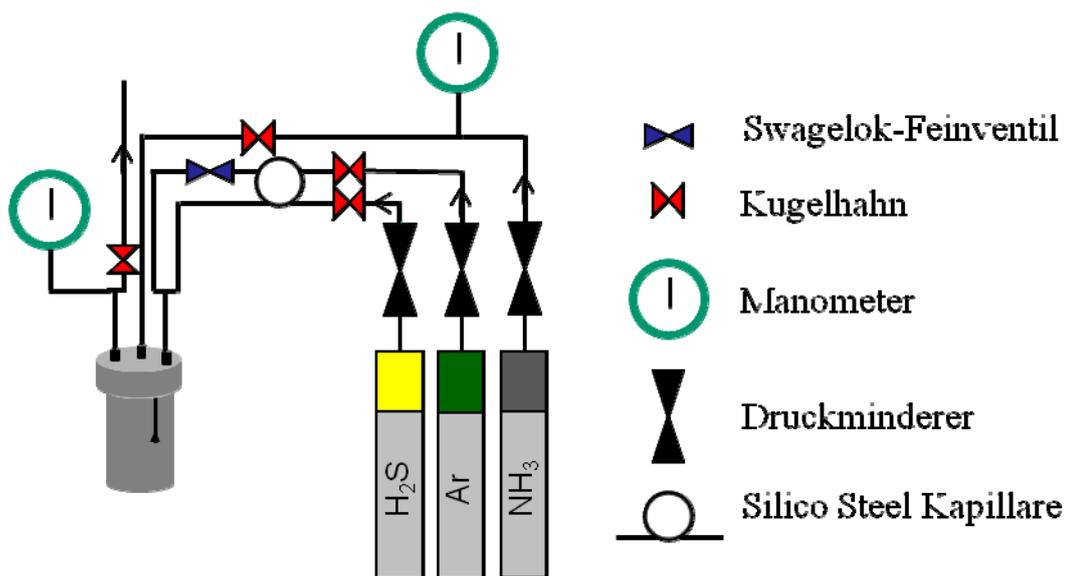


Abbildung 2-17: Schematisches Fließdiagramm des Aufbaus für die Dispersionssynthesen mit H_2S

2.2.6.2 Durchgeführte Dispersionssynthesen

Alle Synthesen wurden in 50g der Mikroemulsion ME1 durchgeführt (s. Tabelle 2-12).

Tabelle 2-12: Dispersionssynthesen-Ansätze; [#] ME mit NH₃-Gas basifiziert; [*] mit H₂S gesättigte ME wurde zu ME mit gelöstem Metallsalz gegeben.

Probe	Precursor	Fluss H ₂ S [ml/min]	t _{Reak} [h]	n[Metall] [mol]	c[Metall] [mol/l]	Ausbeute [%]
30a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.8	12	0,0008	0,1	94
31a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	*	0.5	0,00064	0,1	47
32a	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.8	3	0,0008	0,1	65
35a	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.8	3	0,0008	0,1	83
37a	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.8	3	0,0008	0,1	40
38a	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	0.8	17	0,00072	0,09	36
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			0,00008	0,01	
39a	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	0.8	21	0,00072	0,09	92
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			0,00008	0,01	
40a	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	0.8	12	0,00072	0,09	50
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			0,00008	0,01	
41a	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	2	2	0,00072	0,09	-
	Fe(C ₂ H ₃ COO) ₂			0,00008	0,01	
46a [#]	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.8	12	0,00072	0,09	78
	Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O			0,00008	0,01	
47a [#]	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.8	12	0,00072	0,09	136
	Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O			0,00008	0,01	
48a [#]	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.8	12	0,00072	0,09	56
	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O			0,00008	0,01	
49a [#]	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.8	12	0,00072	0,09	79
	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O			0,00008	0,01	
56a	Pd(C ₂ H ₃ COO) ₃	0.8	2	0,0008	0,1	124
57a	Pd(C ₂ H ₃ COO) ₃	20	3	0,0008	0,1	64
58a	Pd(C ₂ H ₃ COO) ₃	0.8	12	0,0008	0,1	113
63a	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.8	3	0,0008	0,1	42

Die CdS-NP von Ansatz 31a wurden auf eine gänzlich andere Art gefällt. $6,4 \cdot 10^{-4}$ mol Precursor wurden in 20g ME gelöst. Zu der ME mit dem gelösten Precursor wurden dann langsam 20g einer mit H₂S gesättigten ME (ca. 0,1mol/l) gegeben. Der Ansatz wurde gerührt und in einem Becherglas durchgeführt. Zur Herstellung der H₂S-gesättigten ME wurde für 0,5h H₂S-Gas mit einer Flussrate von 10mlmin⁻¹ in die ME eingeleitet

Ansatz 41a wurde nicht im Autoklaven, sondern im 9-fach-Reaktor durchgeführt (s. Abschnitt 2.3).

Die Ansätze 47a-49a wurde vor der Dispersion von H₂S mit NH₃-Gas behandelt.

In Ansatz 46a wurde eine Stunde lang H₂S eingeleitet. Es kam zu keiner Fällung. Dann wurde NH₃-Gas für einige Minuten eingeleitet. Ein Niederschlag bildete sich. Danach wurde H₂S für weitere 11h eingeleitet.

2.2.6.3 Reifung von Palladiumsulfiden

Die PdS-NP wurden über eine Dispersionssynthese hergestellt.

Zu 100g ME1 wurden 7ml Pyridin und 0,0016Mol Palladium(II)acetat zugegeben und durch Rühren vollständig vermischt bzw. gelöst. Der Ansatz wurde für 15min mit Argon gespült. H₂S wurde für 5h mit einer Flussrate von 1mlmin⁻¹ eingeleitet. 50g der Produktsuspension wurden sofort aufgearbeitet. Die restlichen 50g der Produktsuspension wurden in einen 500ml Einhalskolben überführt. Der Kolben wurde verschlossen und für 18h bei 47°C gerührt und dann aufgearbeitet.

Beide Produktfraktionen wurden in einem Vakuumtrockenschrank bei 40°C am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,174g für direkte Aufarbeitung und 0,02g nach Reifung (insgesamt 88% der theoretischen Ausbeute für PdS); die Unterschiede in den Ausbeuten sind darauf zurückzuführen, dass der Großteil des Produktes sich nach kurzem Stehen am Boden des Tefloninlets und dessen Wand absetzt. Die 50g ME, die in den Kolben überführt wurden, enthielten einen vergleichsweise geringeren Anteil des Feststoffs.

Charakterisierung: XRD (s. Abbildung 2-18 und Abbildung 2-19); TEM

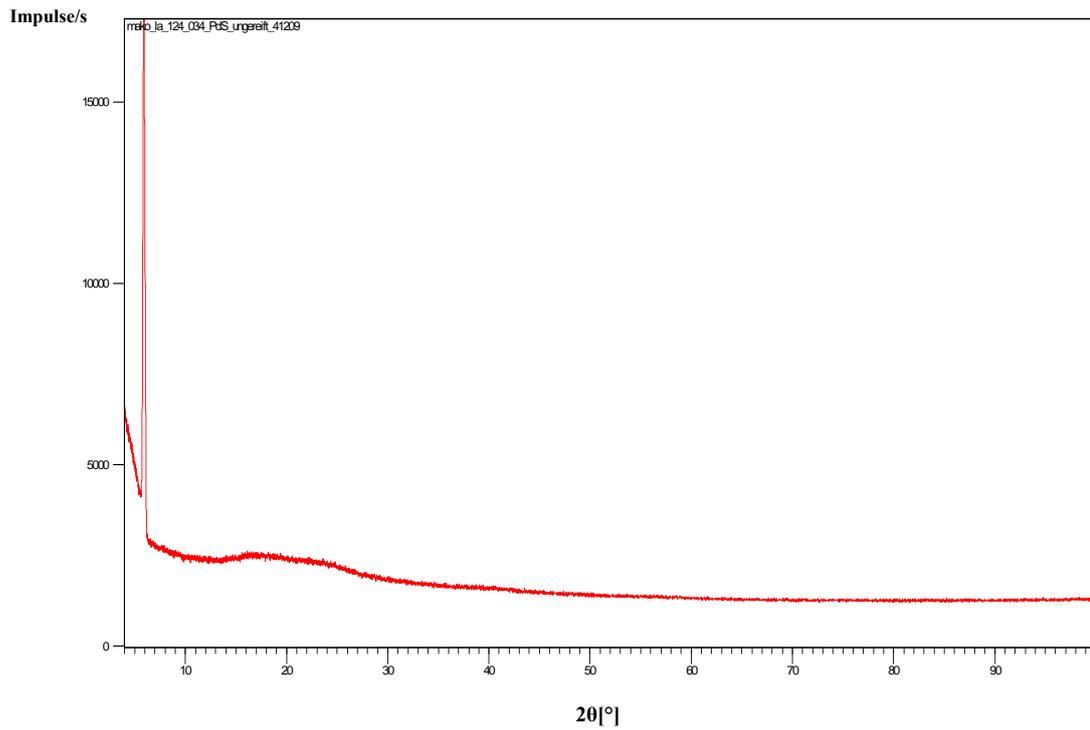


Abbildung 2-18: PXRD der amorphen Produktfraktionen die nach der direkten Aufarbeitung erhalten wurde; das scharfe Signal unter 10° ist messtechnisch bedingt (Streuung am Primärstrahlfänger).

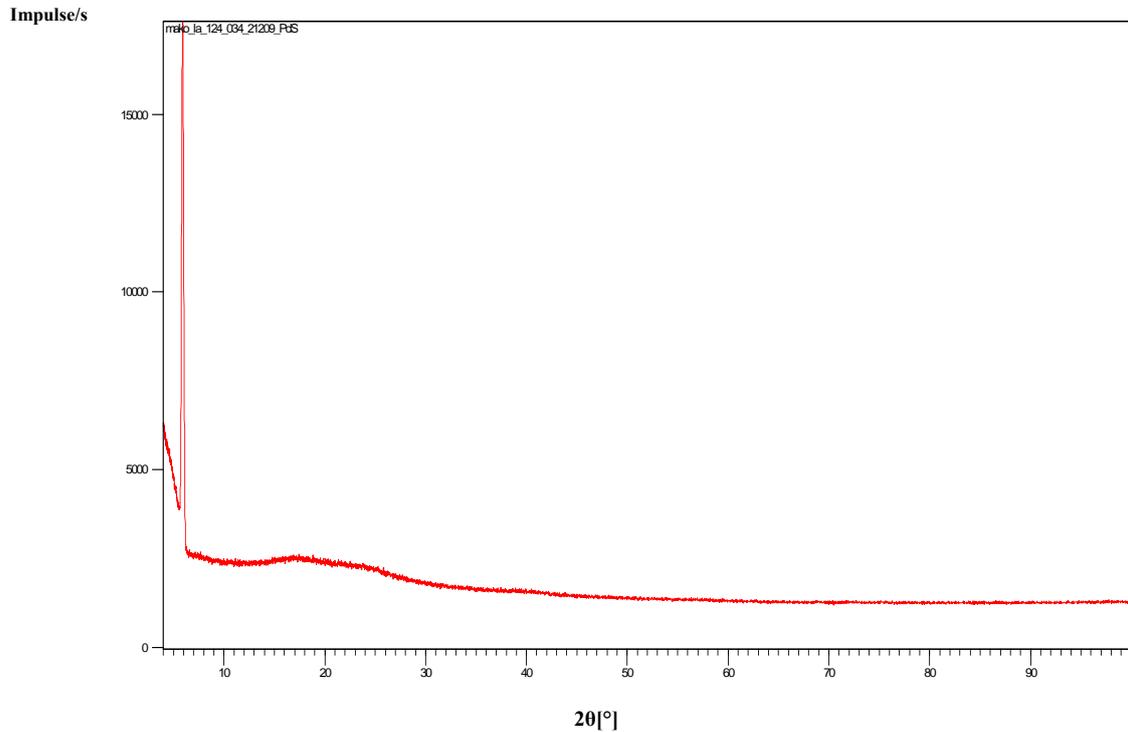


Abbildung 2-19: PXRD der amorphen Produktfraktionen die nach der Alterung erhalten wurde; das scharfe Signal unter 10° ist messtechnisch bedingt (Streuung am Primärstrahlfänger).

2.2.7 Weitere ME-Synthesen ohne Produktbildung

An dieser Stelle sollen kurz einige Synthesen aufgeführt werden, die nicht zur Bildung von Metallsulfiden führten. Die Synthesen wurden analog den Drucksynthesen durchgeführt.

2.2.7.1 *Iridiumsulfide*

Mit Iridium(III)acetylacetonat ($[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{Ir}$) erfolgte keine Fällung eines Feststoffes. Es bildete sich eine gelbe Lösung. Mit Iridium(III)chlorid als Precursor wurde ebenfalls kein Produkt gefällt. Es bildete sich ebenfalls eine gelbe Lösung. Eine Bedruckung mit Ammoniak und anschließende Bedruckung mit H_2S blieb ebenfalls ohne Ergebnis. Fällungsversuche mit Iridium(IV)chlorid führten nach 2h zu keiner Niederschlagsbildung. Nach 16h bildete sich wenig brauner Niederschlag. Die gebildete Stoffmenge war zu gering, um durch eine Ultrafiltration aufgearbeitet zu werden.

2.2.7.2 *Wolframsulfide*

Phosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) und Natriumwolframatdihydrat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurden als Precursor für die Fällung von Wolframsulfiden untersucht.

Mit Phosphorwolframsäure wurde kein Niederschlag gebildet. Mit Natriumwolframatdihydrat wurde im Säuren (Zugabe von verd. HNO_3 zur ME) ein brauner Niederschlag gebildet. Die RFA des abgetrennten Feststoffs zeigte jedoch, dass kaum Schwefel im Produkt enthalten war. Möglicherweise wurde H_2WO_4 gebildet.

Weitere Experimente mit Natriumwolframatdihydrat zeigten, dass in einer salzsauren ME ebenfalls ein brauner Niederschlag gebildet wird, der keinen Schwefel enthält.

Ein weiterer Wolframsulfidprecursor wurde dargestellt. Dafür wurde 1g Wolframsäurehydrat ($4 \cdot 10^{-3}$ mol) in 10ml einer 8,12M Ammoniaklösung gelöst und mit 2ml Wasser weiter verdünnt. Diese Lösung wurde dann für 5h mit 0,5bar H_2S bedruckt und dann für weitere 12h mit 5bar H_2S bedruckt. Es entstanden orangegelbe Kristalle. Zwecks weiterer Kristallisation wurde für einen weiteren Tag unter Argon gerührt. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit

viel Diethylether gewaschen. Die Ausbeute betrug 75%. Die PXRD-Untersuchung der Kristalle bestätigte, dass es sich bei den Kristallen um reine $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ Kristalle handelt.

Auch mit $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ als Precursor wurde kein Wolframsulfid gefällt. Auch in einer salzsauren ME findet keine Niederschlagsbildung statt. Aus einer wässrigen salzsauren Lösung (0,1M HCl) wurde jedoch ein Wolframsulfid erfolgreich gefällt. Weitere Untersuchungen sind notwendig.

2.3 9-fach-Parallelreaktor

2.3.1 Aufbau des 9-fach-Reaktors für Hochdurchsatz-Experimente

Ein Reaktor aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) mit neun separaten 100ml Reaktoren wurde mit den CNC-Fräsmaschinen der PC-Werkstätten der Universität des Saarlandes nach den Bauplänen von Dipl. Ing (FH) Rudolf Richter hergestellt. Eine Explosionszeichnung des Reaktors mit dem Ultrafiltrations-Bodendeckel wird in Abbildung 2-21 gezeigt. Jeder Einzelreaktor wird von O-Ringen (EPDM oder FKM) abgedichtet. Der nötige Anpressdruck wird durch die Verschraubung der Deckel mit dem Reaktorblock erreicht. Kreuzflüsse zwischen den Einzelreaktoren sind daher nicht möglich. Die Funktionalität des Reaktors wird durch zwei verschiedene Bodendeckel hergestellt. Ein Bodendeckel ist ein Blinddeckel. Der andere Bodendeckel verfügt über eine eingebaute Ultrafiltrationseinheit. Der Reaktor wurde für die Synthesen in Einheit mit dem in Abbildung 2-20 gezeigten Aufbau verwendet.

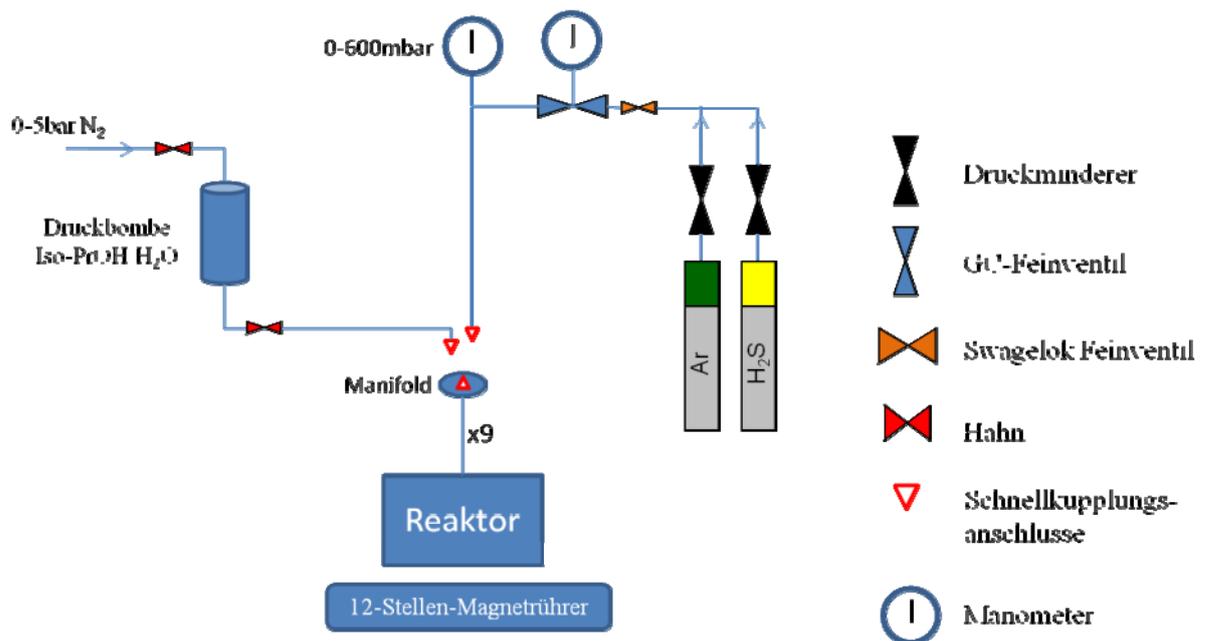


Abbildung 2-20: Schematisches Diagramm des Aufbaus, der für die Synthesen mit dem 9-fach-Reaktor verwendet wurde.

Der Reaktordeckel (oberer Verschlussdeckel) verfügt über neun Zugänge. Die Zugänge liegen zentrisch über den Einzelreaktoren des Reaktorblocks und wurden mit Gewinden für Einschraubverbindungen für die Außen- und Innenseite des Reaktordeckels versehen. Die Zuleitung von Gasen oder Flüssigkeiten durch die Zugänge erfolgt über 3mm Swagelok-

Einschraubverbindungen aus Edelstahl, die an den Gewinden der Außenseite des Deckels angebracht sind. Die parallele Verteilung der Gase und Flüssigkeiten zwischen den Einzelreaktoren erfolgt über ein 12-fach-Manifold (ein Haupteingang, 12 Verteileranschlüsse). Neun der Manifold-Anschlüsse führen zu den Eingängen der Einzelreaktoren. Dafür wurde ausgehend von den 1/8“ Anschlüssen des Manifolds mit 1/8“/3mm Rohrverschraubungs-Übergangsstücken auf 3mm Rohre adaptiert. Dann wurde an jedem der elf Manifoldausgänge ein 3mm-Kugelhahn angebracht. Vom Kugelhahn aus führt dann ein 3mm Rohr zu den 3mm Einschraubverbindungen im Reaktordeckel (s. Abbildung 2-22, links). Drei Verteileranschlüsse am Manifold bleiben frei. Diese Anschlüsse können z.B. für einen Inertgas-Anschluss oder Ammoniakgas-Anschluss und zum Entgasen des Reaktors verwendet werden. Durch die Kugelhähne ist es möglich, die Einzelreaktoren individuell zu versorgen. Durch Öffnen der neun Reaktorhähne und anschließende Aufgabe über das Manifold werden die neun Einzelreaktoren parallel versorgt.

Die Gasversorgung bestand aus einer 10l Druckgasflasche H₂S 2.7 an die ein zweistufiger Edelstahldruckminderer angeschlossen wurde. Argon 5.0 und Stickstoff 4.0 standen über eine zentrale Gasversorgung bis zu Drücken von 5bar zur Verfügung.

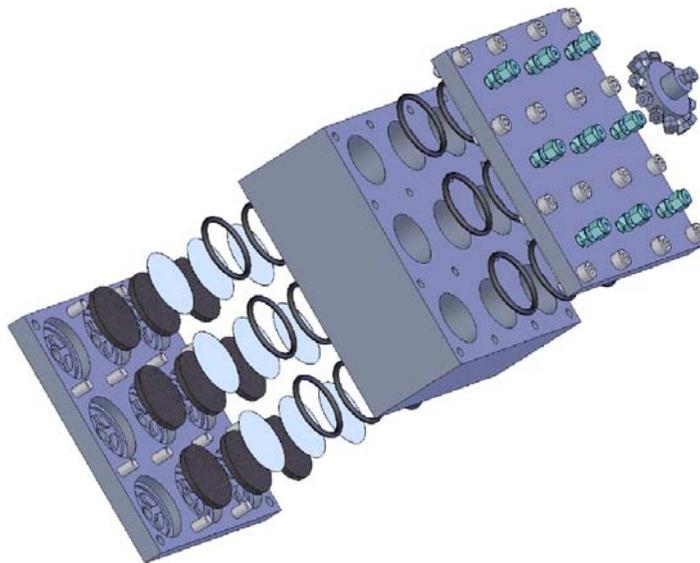


Abbildung 2-21: Explosionszeichnung des 9-fach-Reaktors mit Membranfiltrationseinheit und Manifold

Mit dem 9-fach-Reaktor können Dispersionssynthesen und Drucksynthesen mit H₂S durchgeführt werden. Der Reaktor ist maximal bis zu einem Druck von 15bar geeignet. Der Reaktor wird auf einer Mehrfachstellen-Rührplatte mit einstellbarer Drehzahl positioniert. In

den vorliegenden Synthesen wurden 3cm lange, zylindrische PTFE-Rührstäbe mit SmCo-Kern verwendet. Die magnetischen Wechselwirkungen von normalen Rührstäben mit der Rührplatte wurden durch die Stahldeckel zu stark abgeschwächt, um noch eine zuverlässige Durchmischung zu ermöglichen.

Für die Dispersionssynthesen müssen 9-fach parallel geringe Flussraten erreicht werden. Daher wurden analog zu den Synthesen mit dem PARR-Autoklaven GC-Kapillaren als Durchflussrestriktoren verwendet. Theoretisch kann der Fluss an verschiedenen Stellen des Reaktorsetups restringiert werden. In den beschriebenen Synthesen wurden die Kapillaren gleichzeitig als Einleitrohr innerhalb jedes Einzelreaktors verwendet. Die GC-Kapillaren wurden mit 1/16“ Einschraubverbindungen in die Gewinde der Reaktordeckelinnenseite eingeschraubt. Als Kapillaren kamen *Siltek*® Edelstahlkapillaren von *Restek* mit einem 1/16“ Außendurchmesser und einem Innendurchmesser von 0,254mm zum Einsatz. Flussraten bei unterschiedlichen Kapillarlängen und Vordrücken wurden mit dem Programm *Column Pressure/Flow Calculator* von *Agilent* bestimmt. Flüsse zwischen $0,8\text{mlmin}^{-1}$ und 20mlmin^{-1} lassen sich mit entsprechendem Vordrücken gut bei einer Kapillarlänge von 0,5m realisieren. Die Kapillaren wurden spiralförmig gebogen. Der Durchmesser der Spiralen muss kleiner sein als der Durchmesser der Einzelreaktoren. Das Anfangs- und Endstück wurde gerade gebogen (s. Abbildung 2-23).



Abbildung 2-22: Fotografien von Bauteilen des 9-fach Reaktors; (links) Manifold und Rohrverbindungen über Kugelhähne zum Reaktordeckel; rot herausstehend die Schnellkupplung an einem Eingang des Manifolds (rechts) beginnend beim Reaktorblock im Uhrzeigersinn: der Reaktorblock, Bodenverschlussdeckel für Drucksynthesen und Standbeine des Reaktors, Reaktordeckel und schließlich Bodenverschlussdeckel für die Membranfiltration.

Bei dieser Art Aufbau ist der auf das Manifold angelegte Druck der entscheidende Parameter für den H₂S-Fluss in den Einzelreaktoren. Der Vordruck aus der Gasflasche wurde mit einem GC-Feinventil auf den mit dem *Flow Calculator* berechneten Druck eingestellt. Ein dahinter in Reihe geschaltetes Feinmanometer von Swagelok (0-600mbar) wurde zu Feinjustierung des Druckes verwendet.

Bei einer Dispersionssynthese fungiert die Membranfiltrationseinheit gleichzeitig als Bodendeckel des Reaktors. Die Ultrafiltration kann direkt im Anschluss zur Fällung erfolgen. Bei einer Drucksynthese muss der Blinddeckel als Boden verwendet werden. Die Membranen sind bei erhöhten Drücken - funktionsbedingt - nicht dicht. Im Anschluss an eine Drucksynthese wird der Reaktordeckel entfernt und der Membranfiltrationsdeckel angebracht. Der Membranfiltrationsdeckel ist so konzipiert, dass die Membranen ausreichend fixiert sind, damit diese auch problemlos kopfüber verbaut werden können. Dann wird der Reaktor umgedreht, der Blinddeckel entfernt und der Membranfiltrationsdeckel an Stelle des Blinddeckels wieder befestigt. Um die Kopplung und Entkopplung der Gasversorgung bzw. Flüssigkeitsversorgung (Waschflüssigkeit für die Membranfiltration) des Reaktordeckels mit angeschlossenem Manifold einfach zu gestalten, wurden beidseitig schließende Schnellkupplungen von Swagelok an einen Anschluss des Manifolds und an die Ausgänge der Gas- und Flüssigkeitsversorgung angeschlossen.

Für die Ultrafiltration wurden dieselben Membranen wie für die herkömmliche Filtration verwendet (30kDa Polyethersulfon-Membranen). Die Membranen wurden mit einem Papierkreisschneider auf 49mm zurechtgeschnitten. Anfangs wurden als Membranstützplatten gesinterte Glasfilter (Porosität P0 oder P1) verwendet. Diese Filterplatten brechen allerdings leicht bei den angelegten Filtrationsdrücken (5bar). Daher wurden maßangepasste Edelstahlplatten mit Durchlassbohrungen (Siebplatten) angefertigt. Für die Membranfiltrationen wurde ein Gemisch aus 2-Propanol/dest. Wasser (2:1, (v/v)) verwendet. Die Waschflüssigkeit wurde in einer 1l Druckbombe aus Stahl vorgelegt. Der benötigte Filtrationsdruck wurde durch Aufgabe von Stickstoff erreicht. Der Filtrationsdruck betrug in allen Fällen 5bar.

Die ersten Synthesen mit dem 9-fach-Reaktor zeigten, dass die Trennung des Reaktorblocks von der Membranfiltrationseinheit schwierig ist. Durch den hohen Filtrationsdruck werden die beiden Einheiten so fest zusammengedrückt, dass sie nur mit großer Kraftanstrengung wieder getrennt werden können. Dabei kam es auch zum Verlust von Produkt und zur Vermischung der Produkte. Eine Methode wurde entwickelt, um diesen Prozess zu

vereinfachen. Daher wurde der Reaktorblock mit zwei durchgehenden Gewindebohrungen versehen. In diese Gewindebohrungen können nach der Synthese, wenn der Reaktordeckel abgehoben wurde, zwei Gewindestangen eingeschraubt werden. Wenn diese beiden Gewindestangen auf den Boden - die Membranfiltrationseinheit - treffen, wird diese langsam vom Reaktorblock weggedrückt. Die Membranfiltrationseinheit lässt sich dadurch wesentlich leichter entfernen.

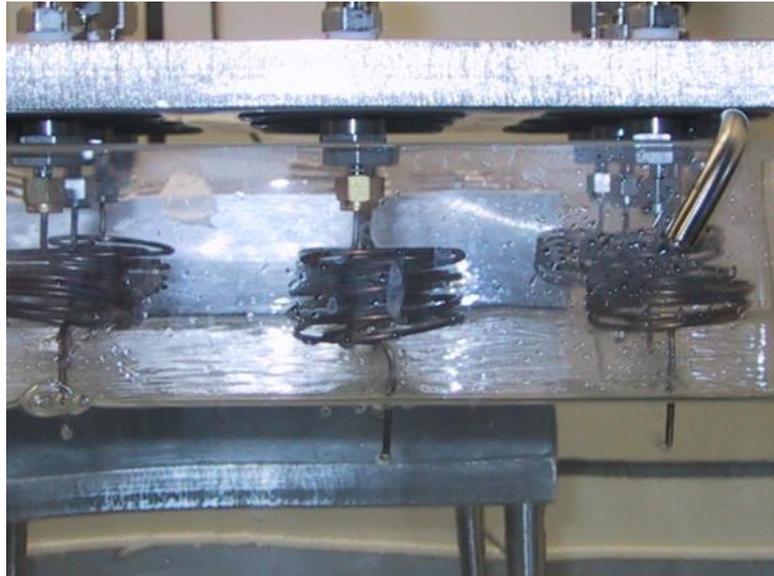


Abbildung 2-23: Fotografie der Restriktor-Kapillaren während eines Flusstests; zu sehen sind die Swagelok-Einschraubverbindungen an der Innenseite des Reaktordeckels und die daran befestigten spiralförmigen Kapillaren.

2.3.1.1 Dichtigkeitstest

Die Dichtigkeit des Reaktors wurde wie folgt überprüft. Der Reaktorblock mit Bodenverschlussdeckel und angeschlossenem Manifold wurde vollständig in ein Wasserbad getaucht. Anschließend wurde der Reaktor über das Manifold bedrückt. Der Reaktor ist unter der Voraussetzung dicht, dass der Membranfiltrationsdeckel und Bodenverschlussdeckel derart verschraubt werden, dass zuerst die vier Schrauben in der Mitte der Deckel festgezogen werden (mit einem herkömmlichen Innensechskantschlüssel) bevor die Schrauben am Rand der Deckel festgezogen werden.

2.3.1.2 Filtrationstest

Das Design der Ausgänge an der Filtrationseinheit erlaubt nicht die Bestimmung der Permeatströme für jeden Einzelreaktor. Teile der Permeatströme aus den Einzelreaktoren

verteilen sich erst über die Außenseite des Bodendeckels, bevor Tropfen gebildet werden, die sich vom Deckel ablösen.

In einem weiteren Versuch sollte untersucht werden, ob die Einzelreaktoren einigermaßen gleichmäßig mit Waschflüssigkeit versorgt werden. Dafür wurde die durchschnittliche Waschflüssigkeitsverteilung in den Einzelreaktoren bei drei Versuchen ermittelt. Der Reaktordeckel mit Durchflussrestriktoren wurde über neun Bechergläsern positioniert und für 90s 2bar Druck auf die Stahlbombe gegeben. Die Flüssigkeitsmengen in den einzelnen Bechergläsern wurden ausgewogen. Dieser Versuch wurde dreimal wiederholt. Die durchschnittliche Flüssigkeitsverteilung wurde bestimmt und auf das ermittelte Maximum von 59,4g Waschflüssigkeit normiert (s. Abbildung 2-24). Die Ergebnisse zeigen, dass die Einzelreaktoren schnell mit Flüssigkeit gefüllt werden und die Unterschiede zwischen den Einzelreaktoren bis zu 10% betragen können. Da mit großen Mengen an Waschflüssigkeit gearbeitet wird, sind diese Unterschiede aber nicht relevant.

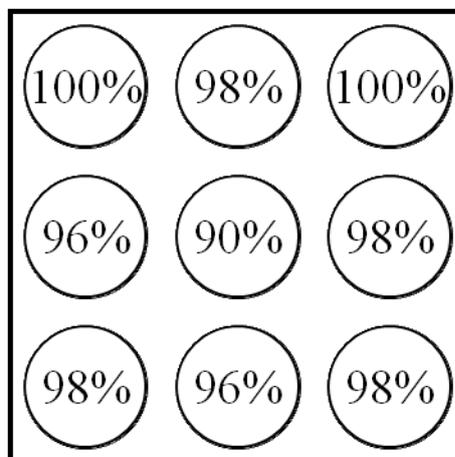


Abbildung 2-24: Normierte Flüssigkeitsverteilung in den Einzelreaktoren .

2.3.1.3 Durchflusstest

Es wurde überprüft, ob alle Einzelreaktoren mit Gas versorgt werden. Die Durchflussrestriktoren wurden an den Reaktordeckel angeschlossen und in Wasser getaucht. Die Entstehung von Blasen an allen Reaktorausgängen wurde für einen Druckbereich zwischen 20mbar und 2bar beobachtet (s. Abbildung 2-15).

Die Flüsse wurden mit einem Gasblasenzähler am Ausgang der Durchflussrestriktoren bestimmt. Es zeigte sich, dass die mit dem *Flow Calculator* berechneten Flüsse an allen Kapillaren mit hoher Genauigkeit erreicht wurden. Maximal zwei Durchflussrestriktoren wurden zur gleichen Zeit untersucht. Abweichungen können auftreten, wenn sich Partikel in der Kapillare oder direkt an deren Ausgang ablagern. Zur Reinigung wurden die Kapillaren nach einer Synthese an eine HPLC-Pumpe angeschlossen und mit Ethanol durchspült, um Verunreinigungen zu vermeiden.

2.3.2 Synthesen mit dem 9-fach-Reaktor

Im Folgenden wird beispielhaft eine Dispersionssynthese mit dem 9-fach-Reaktor beschrieben.

Das Experiment wird unter einem Laborabzug durchgeführt. Zur Vorbereitung wird die Druckbombe mit 1l eines Gemisches aus 2-Propanol/dest. Wasser (2:1, (v/v)) (Waschflüssigkeit) gefüllt. Die Membranfiltrationseinheit wird mit 30kDa Polyethersulfon-Membranen und O-Ringen ausgestattet und mit dem Reaktorblockboden verschraubt. Dabei werden die Schrauben in der Mitte des Deckels zuerst angebracht und dann am Rand über Kreuz verschraubt. Rührstäbe werden in die einzelnen Reaktoren gegeben. Der Reaktor wird auf einen Mehrstellen-Magnetrührer gestellt und ausgerichtet. Die Rührgeschwindigkeit, bei der die Rührstäbe in allen Reaktoren stabil rühren, wird bestimmt (ca. 250U/min). Danach werden in den Reaktordeckel O-Ringe eingesetzt und die Durchflussrestriktoren eingeschraubt. Der berechnete Vordruck wird am GC-Ventil eingestellt. Der Fluss wird mit einem Gasblasenzähler überprüft.

50g ME werden in jeden Reaktor gegeben und das entsprechende Metallsalz zugefügt. Danach wird gewartet, bis sich das Metallsalz vollständig gelöst hat. Der Reaktordeckel wird vorsichtig auf den Reaktorblock aufgesetzt, sodass alle Durchflussrestriktoren schadfrei in die Einzelreaktoren hineingleiten. Der Reaktordeckel liegt fest auf. Eine Verschraubung ist nicht nötig. H₂S entweicht langsam aus den Einzelreaktoren über den Reaktordeckelrand in den Laborabzug.

Alle Kugelhähne zu den Einzelreaktoren werden geöffnet. H₂S wird über das Manifold eingeleitet. Am Ende der Synthese wird die H₂S-Zufuhr abgestellt. Die Schnellkupplung zwischen Gasversorgung und Manifold wird gelöst. Der Reaktordeckel wird vom

Reaktorblock vorsichtig abgehoben. Die Durchflussrestriktoren werden abgeschraubt. Die Standbeine werden am Reaktorblock angebracht. Die neun Reaktoren werden nun gleichmäßig mit Waschflüssigkeit aufgefüllt. Dann wird der Reaktordeckel wieder auf den Reaktorblock aufgesetzt und mit dem Reaktorblock verschraubt. Der Reaktorblock wird in ein Gefäß gestellt, in dem das Permeat aufgefangen wird. Die inneren Schrauben werden auch hier zuerst angezogen. Die Schnellkupplung wird mit der Waschflüssigkeitsversorgung verbunden.

Die Druckbombe ist mit ca. 1l Waschlösung gefüllt. Der Gaszugang zur Druckbombe wird geöffnet und ein Druck von 5bar N₂ wird aufgegeben. Der Hahn zum Manifold wird geöffnet. Die Filtration benötigt mehrere Stunden. Nach Beendigung der Filtration werden alle Hähne wieder geschlossen und die Schnellkupplung zwischen der Waschflüssigkeitsversorgung und dem Manifold wird gelöst. Der Reaktordeckel wird vom Reaktorblock entfernt. Das Filtrationsergebnis wird begutachtet. Sollte in einem oder mehreren Reaktoren noch Flüssigkeit vorhanden sein, werden diese mit Waschflüssigkeit aufgefüllt. Der Reaktordeckel wird wieder angebracht und Druck wird über die Druckbombe nur auf die betroffenen Reaktoren aufgegeben.

Nach erfolgreich abgeschlossener Filtration wird der Reaktorblock unter Zuhilfenahme der Gewindestangen vorsichtig von der Membranfiltrationseinheit getrennt. Die gefällten Nanopartikel befinden sich auf der Membran und am O-Ring. Die Rückstände an den Reaktorwänden sind sehr klein. Die Produkte werden in Rollrandgläschen überführt und in einem Vakuumtrockenschrank am Vakuum bei 40°C getrocknet.

Der Reaktor und seine Komponenten sind voll Spülmaschinen tauglich. Die Durchflussrestriktoren werden mittels einer HPLC-Pumpe gereinigt.

2.3.2.1 Reaktortest mit CdS

Eine 0,1M Cd(NO₃)₂·4H₂O ME-Vorratslösung wurde angesetzt. Je 50g davon wurden in acht der neun Reaktoren gegeben. Aus Mangel an Vorratslösung wurden in den neunten Reaktor 38g der Vorratslösung gegeben und mit 12g ME aufgefüllt (s. HT8 in Tabelle 2-13). Ein H₂S-Fluss von 10mlmin⁻¹ wurde eingestellt. Die Reaktionszeit betrug 1h. Als Waschflüssigkeit wurde reines Ethanol verwendet. Die Gewindebohrungen zum Abdrücken der Membranfiltrationseinheit standen zu diesem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung. Um eine

Vermischung der Produkte zu verhindern, wurde zwecks Charakterisierung, ein Teil des Produktes aus jedem Reaktor (von den Reaktorwänden) mit einem Spatel entfernt. Die Bestimmung der Ausbeuten war nicht möglich, da beim Versuch, den Membranfiltrationsdeckel vom Reaktorblock zu entfernen, sich die Feststoffe vermischten. Bei der Entfernung der Membranen aus dem Membranfiltrationsdeckel kam es zu weiteren Verlusten an Feststoffen und Vermischung selbiger.

Es zeigte sich auch, dass die verwendeten Magnetrührstäbe sich untereinander beeinflussen. Die Ansätze wurden daher nur unzureichend und in unterschiedlichem Maße gerührt. Anschließende Rührversuche ergaben, dass SmCo-Magnetrührstäbe mit einer Länge von 3cm bei einer Rührgeschwindigkeit zwischen 150rpm und 400rpm stetig gute Rührung, bei optimaler Positionierung des Reaktors auf der Magnetrührplatte, ermöglichen.

In jedem Reaktor war ein gelber bis orangegelber Feststoff gebildet worden.

Tabelle 2-13: Ansatz Reaktortest mit CdS

Probe	m[ME] [g]	n[Cd-salz] [$10^{-4} \cdot \text{mol}$]	c[Cd ²⁺] [mol/l]
HT1	50	8,00	0,1
HT2	50	8,00	0,1
HT3	50	8,00	0,1
HT4	50	8,00	0,1
HT5	50	8,00	0,1
HT6	50	8,00	0,1
HT7	50	8,00	0,1
HT8	50	6,08	0,076
HT9	50	8,00	0,1

2.3.2.2 Variation der Cadmium-Precursor Anfangskonzentration

Mikroemulsion wurde in die neun Reaktoren vorgelegt. Der Precursor Cd(NO₃)₂·4H₂O wurde in den entsprechenden Molmengen in die Reaktoren gegeben und durch Rühren vollständig gelöst (s. Tabelle 2-14). Der H₂S-Fluss wurde auf 4mlmin⁻¹ eingestellt. Die Reaktionszeit betrug 2h. Als Waschflüssigkeit wurde Ethanol verwendet.

Einige der Membranstützplatten aus gesinterem Glas brachen. Leckage von Feststoff wurde beobachtet. Die genaue Quelle der Leckage konnte nicht zweifelsfrei ausgemacht werden. Es

ist davon auszugehen, dass die Schwankungen in den Ausbeuten auf die Leckagen zurückzuführen sind.

In jedem Reaktor wurde ein gelber bis orangefarbener Feststoff gebildet.

Tabelle 2-14: Ansatz zur Variation der Cd-Precursor-Konzentration

Probe	m[ME] [g]	n[Cd-salz] [10 ⁻⁴ ·mol]	c[Cd ²⁺] [mol/l]	Ausbeute [%]
HT10	50	0,80	0,01	12
HT11	50	1,60	0,02	74
HT12	50	2,40	0,03	55
HT13	50	3,20	0,04	62
HT14	50	4,00	0,05	90
HT15	50	4,80	0,06	90
HT16	50	6,40	0,08	94
HT17	50	8,00	0,1	67
HT18	50	2,00	0,25	>99

2.3.2.3 *Synthese von Silbersulfiden und (Ag,Cu)-Mischsulfiden*

Mikroemulsion wurde in die neun Reaktoren vorgelegt und die verschiedenen Precursoren wurden zugegeben (s. Tabelle 2-15). Silbersulfat löste sich nicht. Eine bräunliche Suspension wurde gebildet. Im Fall von HT21 trübte sich die ME milchig. Bei Ansatz HT26 verfärbte sich die ME langsam bläulich. Der H₂S-Fluss wurde auf 10mlmin⁻¹ eingestellt. Die Reaktionszeit betrug 1h.

Die Membranfiltration wurde mit einer Waschflüssigkeit aus 2-Propanol/dest. Wasser (2:1, (v/v)) durchgeführt. In dieser Synthese wurden die metallischen Siebplatten als Membranstützplatten eingesetzt. Eine große Menge an Feststoff wurde im Permeat beobachtet. Die Membranen hatten anscheinend etwas zu viel Spiel, die Dicke der O-Ringe schien nicht ganz ausreichend zu sein, um bei jedem Einzelreaktor zuverlässig die Membran an den Rändern abzudichten. Die Ausbeuten waren daher verringert.

Für alle Ansätze, außer HT19, wurde ein schwarzer Feststoff gefunden. Im Fall von HT19 wurde wieder braunes Silbersulfat gefunden.

Tabelle 2-15: Ansatz zur Synthese von Silbersulfiden und (Ag, Cu)-Mischsulfiden

Probe	Precursor	m[ME] [g]	n[Ag-Salz] [mol]	n[Cu-Salz] [mol]	c[Ag ⁺] [mol/l]	c[Cu-Kation] [mol/l]	Ausbeute [%]
HT19	Ag ₂ SO ₄	50	0,005	0	1,25	0	-
HT20	AgNO ₃	50	0,005	0	0,625	0	55
HT21	Ag(O ₂ CCH ₃)	50	0,005	0	0,625	0	49
HT22	AgClO ₄	50	0,005	0	0,625	0	86
HT23	AgNO ₃ /Cu(O ₂ CCH ₃)	50	0,000475	0,000025	0,059	0,005	21
HT24	AgNO ₃ /CuSO ₄	50	0,000475	0,000025	0	0,005	34
HT25	AgNO ₃ /Cu(NO ₃) ₂	50	0,000475	0,000025	0,095	0,005	32
HT26	CuCl	50	0	0,005	0	0,625	64
HT27	AgNO ₃ /CuCl	50	0,000475	0,000025	0,095	0,005	33

2.4 Oberflächenmodifizierung

2.4.1 Synthese von CuZnS@Ethyldiamin

2.4.1.1 Synthese von CuZnS@Ethyldiamin (Probe 4c)

8mg der (Cu,Zn)S-NP (Probe 44a) wurden in einen 50ml Schlenkkolben mit Rührstab vorgelegt. Der Kolben wurde mit einem Intensivrückflusskühler versehen. Die Apparatur wurde mit Argon gespült. Dann wurden 20ml absolutes Ethyldiamin im Argongegenstrom in den Kolben gegeben. Der Ansatz wurde in einem Ölbad auf 115°C erhitzt und für 17h unter Rückfluss gerührt.

Die überstehende Lösung nahm einen grünlichen Farbton an. Der schwarze Feststoff wurde durch Zentrifugation (1000rpm, 5min) abgetrennt, die überstehende Lösung wurde abdekantiert. Als Waschflüssigkeit wurde Diethylether verwendet. Der Feststoff wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 25°C im Vakuum getrocknet.

8mg des Feststoffes wurden in 2ml dest. Wasser dispergiert. Es entstand eine optisch klare, violette Dispersion. Die Dispersion war für mehr als einen Tag stabil. Der Feststoff wurde durch Zugabe von Diethylether wieder ausgefällt und durch Zentrifugation (1000rpm, 5min) abgetrennt. Es wurde ein schwarzer, leicht violett glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8mg

Charakterisierung: XRD (nach Dispersion in Wasser); FT-IR

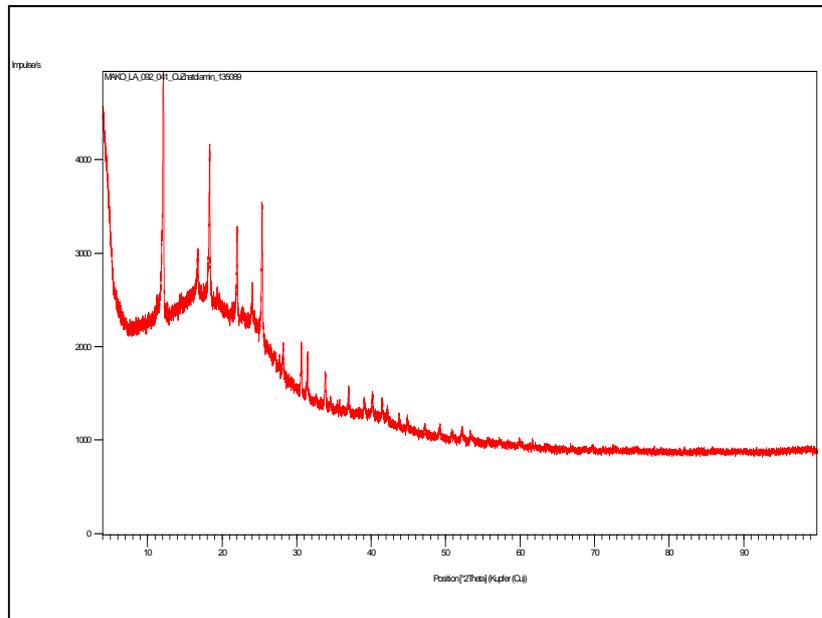


Abbildung 2-25: PXRD von Probe 4c CuZnS@Ethyldiamin nach Dispersion in Wasser und Fällung mit Diethylether

2.4.1.2 *Synthese der (Cu,Zn)S-NP (Probe 2c)*

Die (Cu,Zn)S-NP (Probe 2c) wurden über die Dispersionssyntheseroute dargestellt. Die NP stellen das Ausgangsmaterial für die folgende Synthese in Abschnitt 2.4.1.3 dar. Für die Synthese wurde die doppelte Menge an ME und Precursor benutzt wie in Ansatz 40a. Die Reaktionszeit betrug 12h, die H₂S-Flussrate betrug 3mlmin⁻¹.

Ausbeute: 150mg schwarzer Feststoff (98% der theoretischen Ausbeute für CuS)

Charakterisierung: RFA, PXRD

Die PXRD-Untersuchung wurde erst ein Jahr nach Synthese der Substanz durchgeführt (s. Abbildung 2-26).

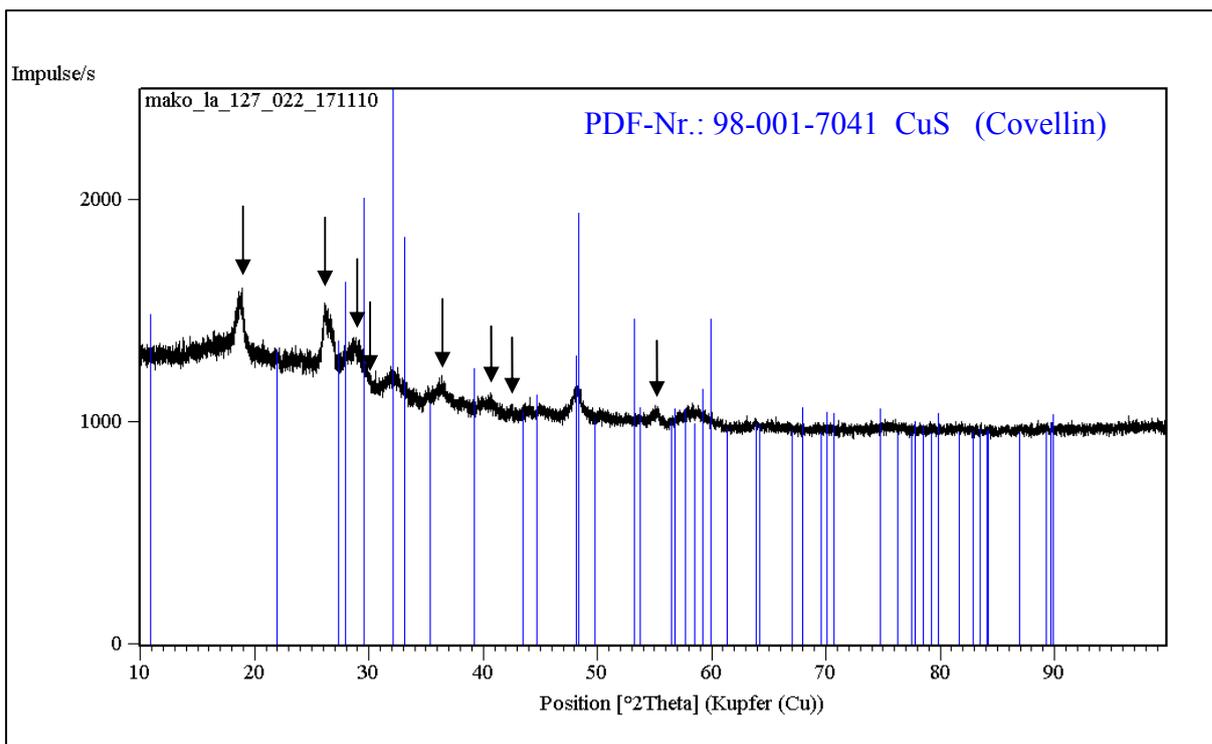


Abbildung 2-26: PXRD von Probe 2c; CuS-NP und (eine) unbekannte Phase(n) (markiert durch schwarze Pfeile).

2.4.1.3 *Synthese von (Cu,Zn)S@Ethylendiamin (Probe 3c)*

40mg der Probe 2c wurden in einen 25ml Schlenkkolben mit Rührstab vorgelegt. Der Schlenkkolben wurde mit einem Intensivrückflusskühler versehen. Die Apparatur wurde mit Argon gespült. Danach wurden im Argongegenstrom 15ml absolutes Ethylendiamin zugegeben. Der Ansatz wurde gerührt und weiter mit Argon gespült. Dann wurde der Ansatz mit einem Ölbad auf 110°C-120°C erhitzt und unter Argon unter Rückfluss 17h gerührt. Es entstand eine grünliche Suspension. Die Suspension wurde in ein 50ml Zentrifugenrohr überführt und mit wasserfreiem Ether auf 35ml aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Der Feststoff wurde von der Suspension durch Zentrifugation (2000rpm, 5min) abgetrennt, die überstehende Lösung abdekantiert. Der abgetrennte Feststoff wurde noch weitere zweimal mit Ether versetzt und abzentrifugiert. Schließlich wurde der Feststoff in einem Vakuumtrockenschrank bei 45°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 45mg schwarzer, leicht violettschwarzer Feststoff

Charakterisierung: RFA, PXRD, DSC/TG-MS.

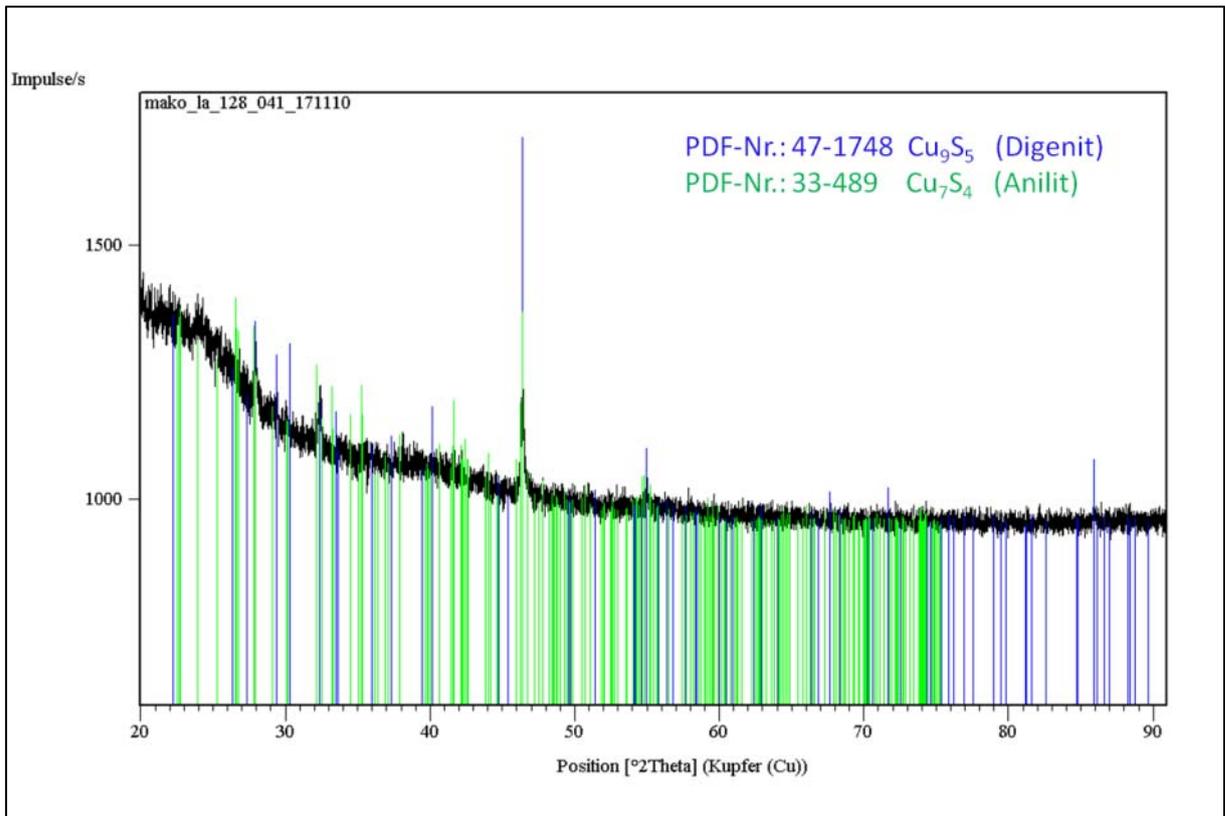


Abbildung 2-27: PXRD der Probe 3c; bei der kristallinen Phase handelt es sich entweder um das bei RT metastabile Digenit oder um das bei RT stabile Anilit.

2.4.2 PXRD-Untersuchung an Probe 1c

Probe 1c ist Probe 40a (s. Abschnitt 2.2.6.2; Tabelle 2-12; es handelt sich lediglich um einen zweiten Probenamen für die gleiche Substanz). Probe 1c wurde einige Wochen nach ihrer Synthese mittels PXRD untersucht (s. Abbildung 2-28) und über ein Jahr später nochmals (s. Abbildung 2-29). Die Probe lagerte in einem verschlossenen Rollrandglas an Luft.

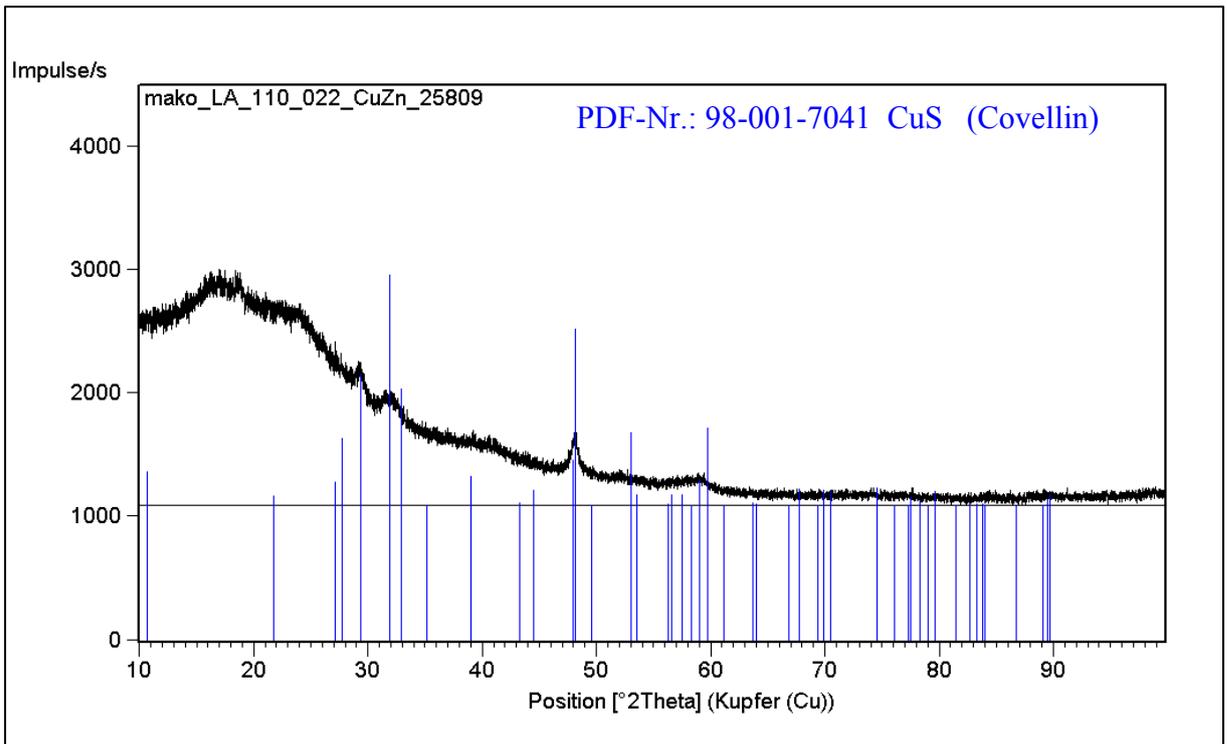


Abbildung 2-28: PXRD von Probe 1c (bzw. 40a) kurz nach Herstellung.

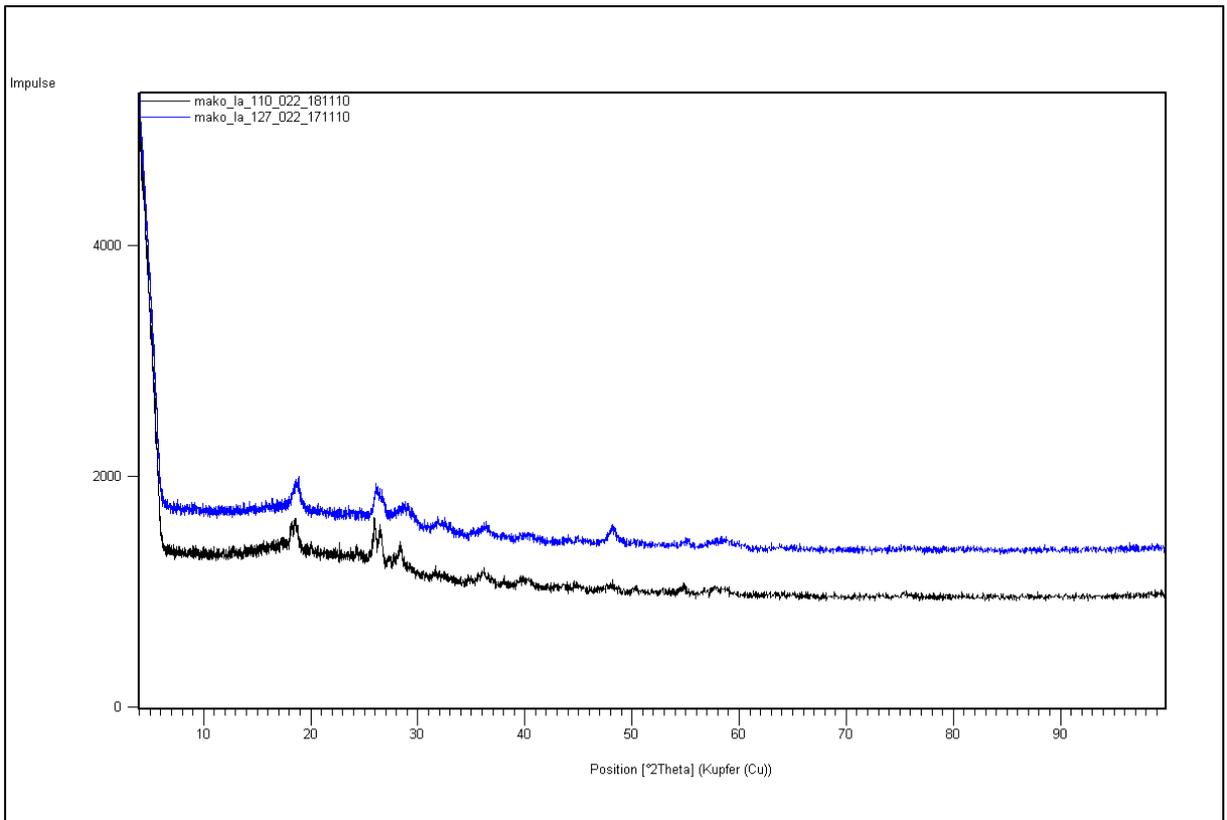


Abbildung 2-29: (schwarz) PXRD von Probe 1c (bzw. 40a) nach über einem Jahr mit anhand der ICSD nicht zuordbarer(n) Phase(n); (blau) zum Vergleich nochmals das PXRD von Probe 2c; die unbekannte Phase in 1c und 2c ist wahrscheinlich identisch, die Reflexlagen sind die gleichen.

2.5 Gasphasenabscheidung von MoS₂-NP

2.5.1 Aufbau der Gasphasenabscheidungsanlage

Die im Folgenden beschriebene Anlage ist ein Prototyp. Die einzelnen Komponenten wurden zum Teil käuflich erworben und teilweise angepasst oder vollständig maßangefertigt. Eine detaillierte Teileliste befindet sich in Abschnitt 5.4.1. Die Anpassungen und Maßanfertigungen erfolgten in den Werkstätten der Universität des Saarlandes (PC-Werkstätte, Feinmechanikwerkstatt der Organischen Chemie und in der Glasbläserei der Anorganischen Chemie). Die Anlage wird während einer Synthese weitestgehend über Computer gesteuert. Die Steuerungsprogramme basierten auf *Labview* (teilweise in Labview 8.2 von Grund auf programmiert oder als Labview-Treiber in modularer Form durch den Komponentenhersteller zur Verfügung gestellt) und Softwareanwendungen der Hersteller.

Die Anlage setzt sich zusammen aus einer Gasversorgung, einer kombinierten Reaktorhalterung und -heizung (im Folgenden Ofen), dem Synthesereaktor und einem System zur Vakuumerzeugung. Gasversorgung, Synthesereaktor und Vakuumerzeugung sind in Reihe über Ventile miteinander verbunden. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 2-30 in Form eines horizontalen Flussdiagrammes dargestellt. In Abbildung 2-31 wird ein 3D-Volumenmodell von dem Synthesereaktor im Ofen gezeigt. Der Synthesereaktor wurde zusätzlich mit einem Probenhalterungssystem versehen.

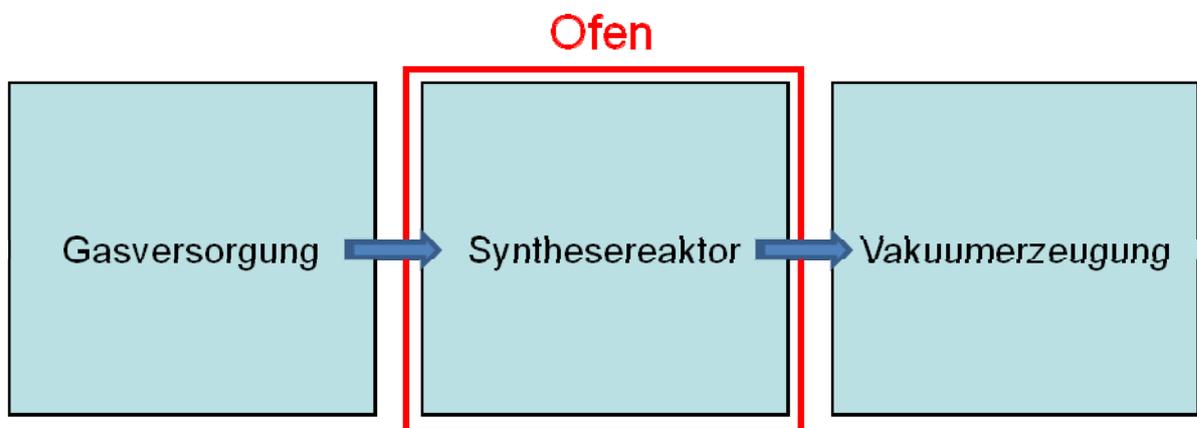


Abbildung 2-30: Diagrammatische Darstellung der Gasphasenabscheidungsanlage; die MoS₂-NP werden an den Wänden des Synthesereaktors abgeschieden, die blauen Pfeile zeigen die Strömungsrichtung der Gase in der Anlage an.

Die Hauptaufgabe der Gasversorgung ist die Dosierung des Reaktionsgases H_2S in den Synthesereaktor. Mittels der Vakuumerzeugung wird der Synthesereaktor bis in den UHV-Bereich evakuiert. Während der Synthese soll möglichst kein Sauerstoff vorhanden sein. Sauerstoff könnte zur ungewollten Nebenproduktbildung bei der Gasphasenabscheidungsreaktion führen. Der Metallprecursor, z.B. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$, wird im festen Aggregatzustand im Synthesereaktor vorgelegt und wird dann durch Erhitzen des Synthesereaktors mit dem Ofen in die Gasphase überführt. Die Mischung aus H_2S -Gas und gasförmigen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ fließt dann entlang des Druckgradienten über ein Ventil in den Reaktorraum mit einem „heißen Objekt“ (einem Stahlfinger). Das „heiße Objekt“ liefert die notwendige Energie für die Bildung der MoS_2 -NP. Die MoS_2 -NP scheiden sich an den Wänden des Synthesereaktors ab und können nach Abkühlen des Reaktors aus der Anlage entfernt werden (s. Abschnitt 3.2, Diskussion zur Abscheidung der MoS_2 -NP).

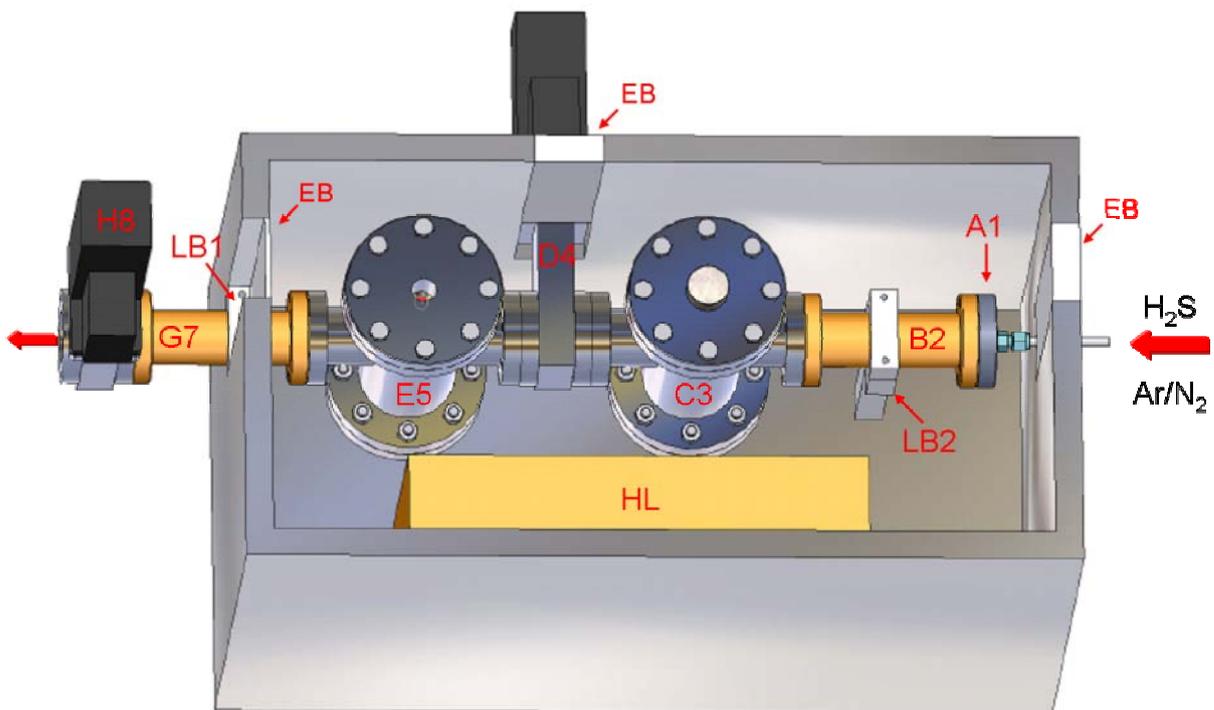


Abbildung 2-31: Modellzeichnung des Synthesereaktors eingebaut im Ofen; der Aufbau wird in den folgenden Abschnitten im Detail erklärt; die Gase werden von rechts her über den nicht eingezeichneten Hinterdruckregler in den Reaktor eindosiert; der rote Pfeil links deutet den Übergang zum Turbopumpenstand TS an; der „Roughing Port“ des Schieberventils H8 ist nicht dargestellt.

2.5.1.1 Gasversorgung

Die Gasversorgung liefert Schwefelwasserstoffgas (H_2S , Reinheit 2.7 der Firma Praxair) oder Argon/Stickstoff (Ar, 5.0 bzw. N_2 4.0 der Firma Praxair) aus zwei 10l Druckgasflaschen über eine 3mm Stahlkapillare. Die H_2S -Versorgung ist aus Sicherheitsgründen mit einem zusätzlichen Kugelhahn direkt hinter dem Gasflaschendruckminderer versehen. Mit diesem Hahn wird die H_2S -Versorgung zusätzlich abgesperrt, wenn keine Synthese durchgeführt wird. An die H_2S -Gasflasche ist ein zweistufiger Druckminderer mit Sicherheitsventil angeschlossen. Das zugehörige Arbeitsmanometer ist für einen Druckbereich von 0-10bar ausgelegt. Die Wahl zwischen dem Schutzgas (N_2 oder Ar) und H_2S erfolgt durch einen Dreiwege-Kugelhahn. Das gewählte Gas wird über einen speziell für H_2S geeigneten Hinterdruckregler (EL-PRESS, Typ P-602CV-1K1A) der Firma Bronkhorst High-Tech B.V. in den Synthesereaktor dosiert. Der Hinterdruckregler wurde nach einem ersten Funktionstest nachgerüstet. Die EPDM-Dichtungen im Inneren des Hinterdruckreglers wurden durch Kalrez-Dichtungen ersetzt und die Federspannung des EL-Pressventils über das normale Maß hinaus erhöht. Ohne diese Nachrüstung ist der Hinterdruckregler nur bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mbar dicht. Der angelegte Vordruck sollte nicht über 8bar betragen. Der Regelbereich für den Hinterdruck beträgt 0-650mbar. Druckreglung ist effektiv nur ab einem Vordruck von 2bar und einem Hinterdruck von <650 mbar möglich. Die Vordruck- und Hinterdruckseite verfügen über Gewindeanschlüsse passend zu 6mm Swagelok-Rohrverschraubungen. Die Kalibrierung des Hinterdruckreglers erfolgte werksseitig mit Stickstoff. Zwecks genauer Veranschaulichung ist der Aufbau der Gasversorgung im Folgenden schematisch dargestellt (s. Abbildung 2-32). Alle Rohrverschraubungen, Hähne und Stahlkapillare mit den angegebenen Gewindegrößen (3mm/6mm) stammen von Swagelok. Klemmringe wurden entsprechend den Kapillarmaterialien gewählt.

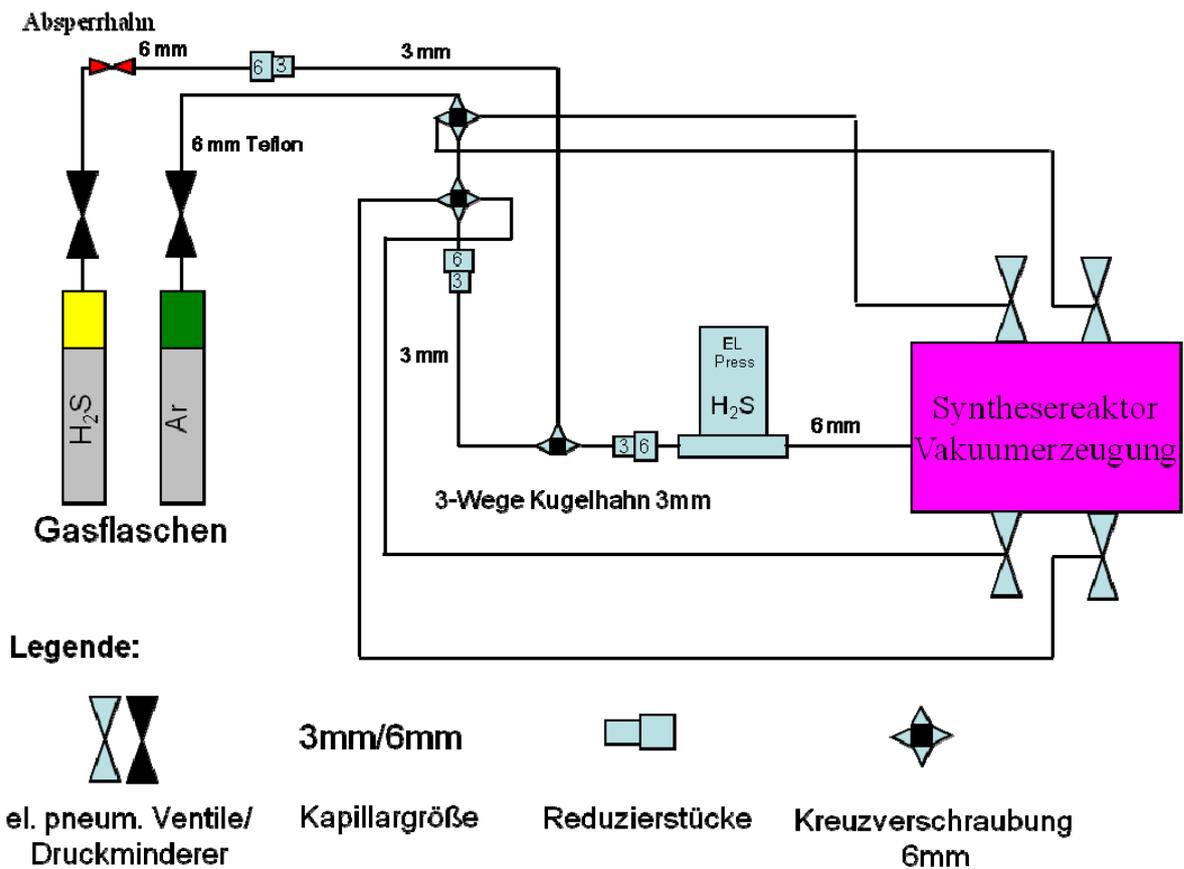


Abbildung2-32: Aufbau der Gasversorgung; die Gasversorgung gibt H₂S/Ar-Gas in den Synthesereaktor und versorgt die elektropneumatischen Ventile der Anlage mit dem nötigen Gasdruck.

2.5.1.2 Ofen

Der Ofen ist eine Maßanfertigung (s. Abbildung 2-33). Das Ofengerüst besteht aus einzelnen zusammenschweißten Stahlvierkantrohren (20mm). In der Gerüstkonstruktion sind vier Aussparungen (Fenster) vorgesehen. Auf den Längsseiten auf einer Seite für ein UHV-Schieberventil des Reaktors und auf der anderen Seite für die Heißluftereinheit des Ofens. Auf den Breitseiten einmal für den Gaseingang und auf der gegenüberliegenden Breitseite für den Reaktorausgang und einen Lagerbock (LB1) (Ende der beheizten Zone des Reaktors; Anfang des Vakuumsystems). Die Ofenwände sind doppelwandig und hohlraumisoliert. Innen- und Außenwand bestehen aus 1mm Edelstahlblech.

Die Innenwand besteht aus einem in Wannenform gekantetem Blech, das festsitzend an die Innenseiten der Gerüststreben angepasst und durch Schweißen an vier bis sechs Stellen angeheftet wurde. Der durch die Wannenform entstandene Wandhohlraum wurde mit 20mm dicken Isolationsplatten (PROMAFORM) ausgekleidet. An der Außenseite wurde ein

Deckblech mit Blindnieten am Stahlgerüst befestigt. Nicht ausgefüllte Teile der Fenster werden mit Einbauschiebern (**EB**) verschlossen. Die Schieber sind doppelwandig und hohlraumisoliert (Glaswolle). Der Schieber auf der Vakuumsystemseite (Ausgang des Reaktors) wurde nur aus 1mm Stahlblech gefertigt und fungiert als Innenwand. Diese Art der Konstruktion erlaubte die räumliche Anbringung eines Ventils am „Roughing Port“ eines Schieberventils direkt am Ausgang des Reaktors.

Der Zugang zum Inneren des Ofens erfolgt von der Oberseite. Während einer Synthese wird die Oberseite mit einem Deckel verschlossen. Der Ofendeckel wurde baugleich zum Ofen konstruiert und ist aufgrund seiner Bauweise selbstzentrierend.

Für den Deckel wurde in ein rechteckiges Stahlrohr-Grundgerüst (mit den Längen und Breitenmaßen des Ofens) eine 40mm tiefe Stahlblechwanne eingepasst und mit dem Stahlgerüst verschweißt. Der 40mm tiefe Hohlraum wurde mit zwei 20mm dicken Isolierplatten (PROMAFORM) gefüllt. Das Deckblech des Deckels wurde mit dem Stahlgerüst vernietet. Die zur Innenseite des Ofens um 20mm überstehende Außenseite der in den Deckel eingepassten Stahlwanne ermöglicht die Selbstzentrierung des Ofendeckels. Zentrales Bauteil des Ofens ist eine Heißlufteinheit (**HL**) (von *MDC-Caburn* mit 2,5kW Heizleistung), mit der in wenigen Minuten 200°C Betriebstemperatur im Ofeninnenraum erreicht werden.

Im Innenraum des Ofens befindet sich ein weiterer Lagerbock (**LB2**), der auf einer am Boden montierten Säule (Höhe 140mm) aufgesetzt ist.

Die beiden Lagerblöcke (einmal eingebracht in einer Aussparung einer Breitseite (**LB1**) und einmal im Ofeninnenraum (**LB2**)) wurden als horizontal geteilte Klemmschalen aus Aluminium konstruiert. Sie dienen der Halterung, Ausrichtung und Fixierung des Synthesereaktors und Teilen des Vakuumsystems. Die Klemmschalen werden mittels zweier Schrauben verbunden.

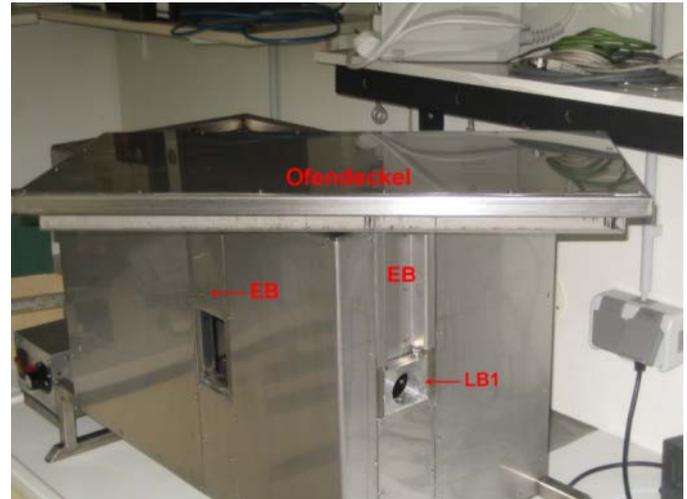


Abbildung 2-33: Fotografien des Ofens; gezeigt werden die Lagerblöcke LB1 und LB2, in denen der Synthesereaktor gelagert und arretiert wird, sowie der Einbauschieber EB am Gaseingang (links); rechts der Ofendeckel und zwei weitere Einbauschieber, einer an der Längsseite über der Aussparung für ein Schieberventil und am Ausgang des Ofens der einwandige Schieber über LB1.

2.5.2 Synthesereaktor

Der Synthesereaktor wurde zusammengesetzt aus gekauften Ultrahochvakuumkomponenten der Firmen *MDC-Caburn* und *Novotec*. In Abbildung 2-23 (und nochmals in Abbildung 2-37) wird ein 3D-Volumenmodell des Synthesereaktors im Ofen gezeigt. In Abbildung 2-38 (s. Seite 99) zeigt den Synthesereaktor außerhalb des Ofens mit Teilen der Vakuumerzeugung. Alle Flansche des Synthesereaktors wurden mit passenden Kupferflachdichtungen versehen. Der Gaseingang des Reaktors besteht aus einem Vakuumstahladapterflansch (**A1**) mit Bohrung für eine Einschraubverbindung. Ein M5x0,8 Gewinde wurde in die vorgesehene Gewindebohrung eingefräst. Dann wurde eine 6mm Einschraubverschraubung eingeschraubt, die zusätzlich noch mit einer ausgeglühten Kupferdichtung abgedichtet wurde.

Der Flanschadapter ist angeflanscht an ein gerades DN40CF Verbindungsstück (**B2**), das auf einen DN40CF Flansch eines Kreuzstücks (**C3**, 2xDN40CF, 2xDN63CF) übergeht. B2 liegt im Lagerblock im Innenraum des Ofens. Die zwei DN63CF-Flansche des Kreuzstücks sind während der Synthese mit zwei DN63CF Blindflanschen zu verschließen. Das Kreuzstück **C3** ist die Probenkammer des Synthesereaktors. In dieses Kreuzstück wird der Metallprecursor vorgelegt und H₂S eingelassen.

Der zweite DN40CF-Flansch von **C3** ist verbunden mit einem Schieberventil (**D4**). Das pneumatisch betriebene Schieberventil GV-1500 (**D4**) dient als Absperrung/Schleuse zur

Reaktionskammer des Synthesereaktors. Das Schieberventil **D4** ist UHV tauglich, besteht aus Edelstahl und ist mit einer Kalrez-Dichtung im Schieberraum versehen. Die Kalrez-Dichtung erlaubt Synthesen bei bis zu 200°C und Ausheizen bis zu Temperaturen von 250°C. **D4** schließt an einen DN40CF eines zweiten, zu **C3** baugleichen Kreuzstücks (**E5**) an. Das zweite Kreuzstück fungiert als Reaktionskammer. Der Boden der Reaktionskammer wird mit einem DN60CF-Blindflansch (Flanschdeckel) verschlossen. Der obere DN60CF-Flansch von **E5** wird mit einem modifizierten Blindflansch (**F6**) verschlossen. Dafür wurde der Flanschdeckel mit einer zentrischen Bohrung versehen. Das „heiße Objekt“ besteht aus einem Stahlrohr (**F6a**), das mit einer Reibahle (10mm, **H7**) auf einen Durchmesser von 10mm ausgerieben wurde und an einem Ende zugeschweißt wurde. Das Stahlrohr und die Bohrung des Flanschdeckels wurden dann, wie in Abbildung 2-34 gezeigt, zur Deckung gebracht und miteinander verschweißt. Als Heizquelle für das „heiße Objekt“ (**HO**) kommt eine Heizpatrone zum Einsatz. Die Heizpatrone kann zwischen 130mm und 140mm lang sein und muss über einen Durchmesser von 10mm verfügen (*Fa. Watlow, Typ Firerod (metrisch)*, max. Leistungsdichte 50W/cm²). Die Heizpatrone wird über die Bohrung im Deckel in den Innenraum des Stahlrohrs eingeführt. Wird eine 130mm lange Heizpatrone verwendet, wird zusätzlich ein 10mm langes Stück Rundmaterial aus Edelstahl vor der Heizpatrone in das Stahlrohr eingeführt. Die Heizpatrone ist mit einem internen Thermoelement in der Mitte der Heizpatrone in Außenmantelposition versehen. Das Thermoelement der Heizpatrone registriert damit die Temperatur des Stahlrohres und erlaubt die genaue Temperatureinstellung bis zu Temperaturen von maximal 850°C (Leistungsgrenze der Heizpatrone): Erfahrungsgemäß sollte das Stahlrohr nicht über 600-650°C erhitzt werden. Bei Temperaturen von 700°C treten Beschädigungen am Stahlrohr auf (s. Abschnitt 3.2). Die Bohrung im Flanschdeckel des **HO** ist mit einem maßgefertigten Stück Isoliermaterial (Duratec) ausgefüllt. Die Stromanschlüsse und Thermoelementanschlüsse werden durch Bohrungen im Isoliermaterial nach außen geführt (s. Abbildung 2-38)

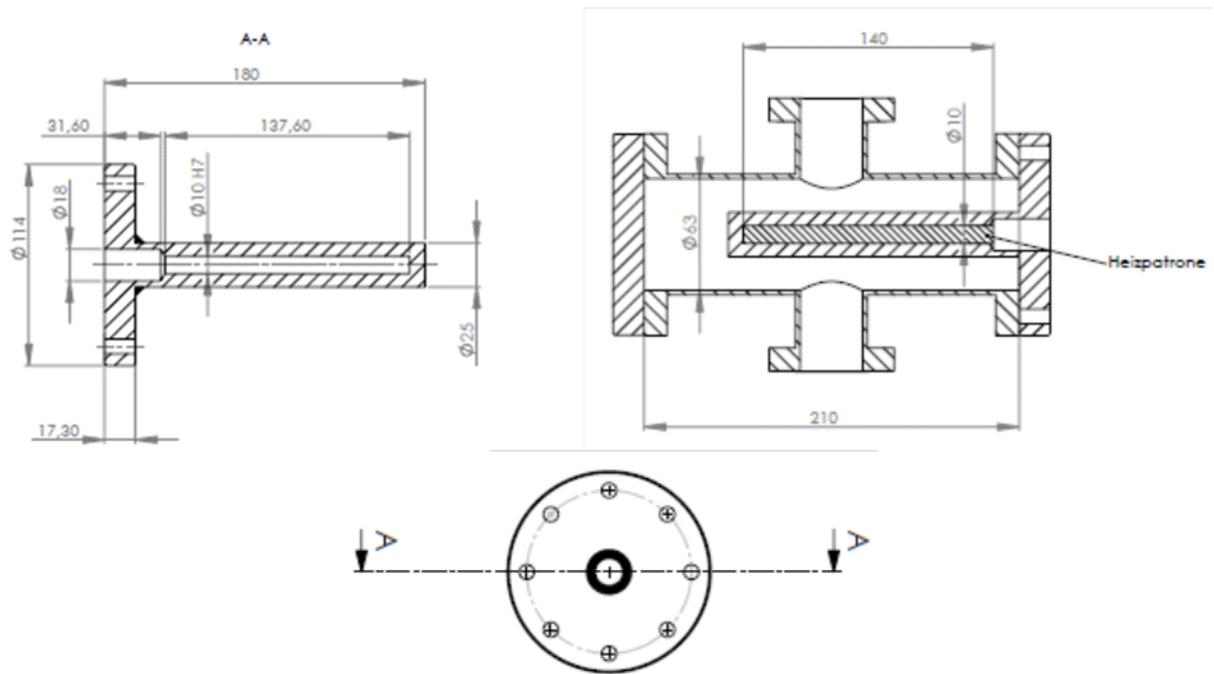


Abbildung 2-34: Skizze des „heißen Objektes“; das Ende des Stahlrohrs wurde zugeschweißt (in Abbildung keine Schweißnaht eingefügt).

Eine softwaregestützte Wärmeanalyse des **HO** zeigt die zu erwartenden Temperaturgradienten für eine 140mm lange Heizpatrone mit einer Außenmanteltemperatur von 800°C und einer Umgebungstemperatur von 200°C (Umgebungstemperatur simuliert den erhitzten Ofenraum) (s. Abbildung 2-35).

Die Wärmeanalyse zeigte, dass der Deckel Temperaturen von unter 450°C annimmt, die zum Deckelrand hin schnell weiter abfallen (s. Abbildung 2-36). Der Wärmeübergang auf das Reduzierkreuz ist vernachlässigbar. Das Reduzierkreuz nimmt die Umgebungstemperatur (Ofentemperatur) an.

Die MoS₂-Synthesen werden bei niedrigeren Ofentemperaturen und Heizpatrontemperaturen von unter 700°C durchgeführt. Der Deckel sollte daher keine Temperaturen von über 300°C annehmen.

Das **HO** hingegen nimmt fast auf kompletter Länge die Temperatur der Heizpatrone an. Der Abfall am oberen Ende ist auf die technisch notwendige, unbeheizte Zone am Kopf der Heizpatronen zurückzuführen. Aus der Wärmeanalyse kann geschlussfolgert werden, dass die eingestellten Reaktionstemperaturen auf großer Fläche verfügbar sind und niedrigere Temperaturen, die über der Umgebungstemperatur liegen, nur einen kleinen Flächenanteil ausmachen.

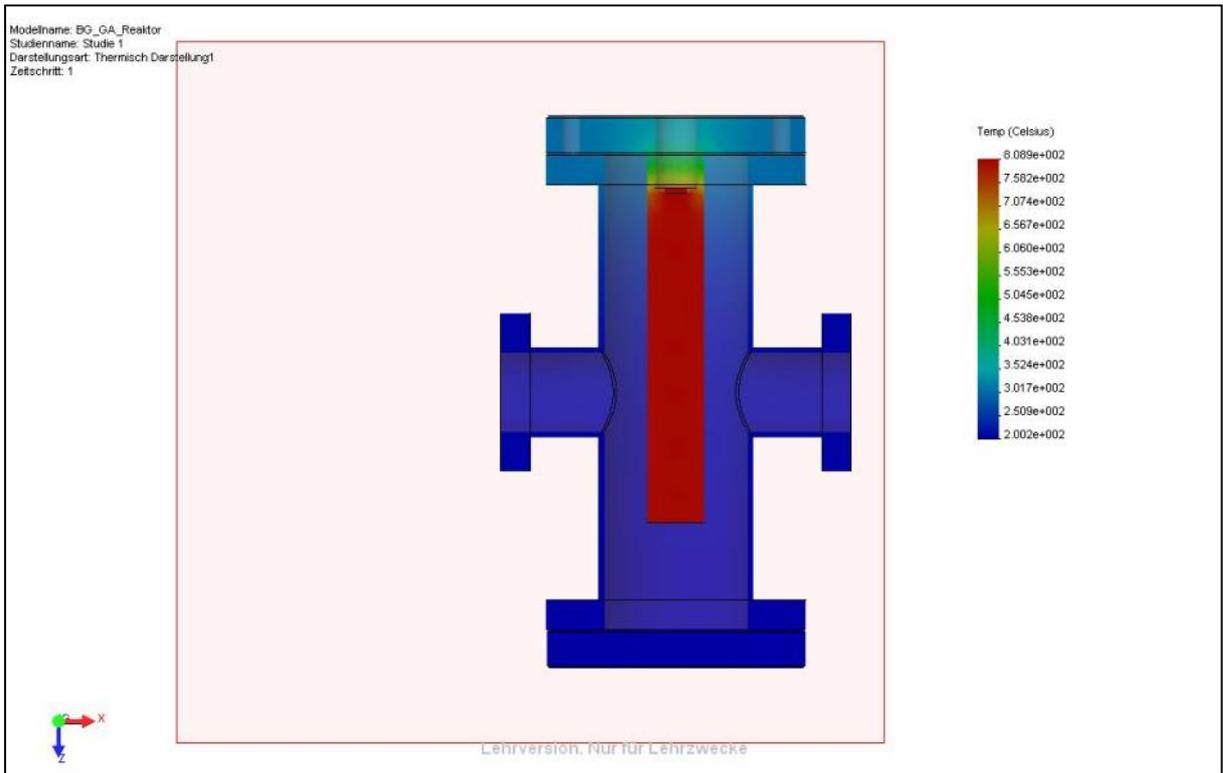


Abbildung 2-35: Solid Works Wärmeanalyse des HO in Vollkontakt mit E5. Umgebungstemperatur beträgt 200°C (blau); Temperatur des Heizpatronenaußenmantels beträgt 800°C (rot); alle Komponenten wurden als nichtrostender Stahl simuliert; Konvektion wurde berücksichtigt.

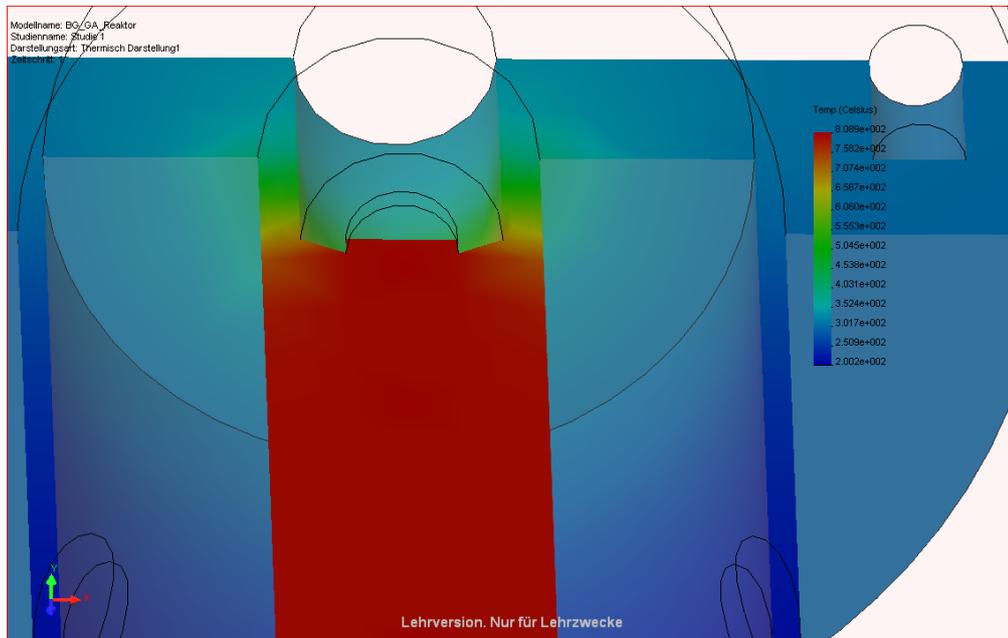


Abbildung 2-36: Detailansicht von HO; Übergang Flanschdeckel zu Stahlrohr (vgl. Abbildung 2-36); deutlich wird der schnelle Temperaturabfall, beginnend an der unbeheizten Zone am Kopf der Heizpatrone.

An den zweiten DN40CF-Flansch des Synthesereaktors schließt sich ein Verbindungsstück **G7** an. Dieses Verbindungsstück ist baugleich zu **B2**. **G7** liegt im zweiten Lagerblock des Ofens und schließt an ein zweites Schieberventil **H8** an. Ein Teil von **G7** liegt außerhalb des Ofens. Dieses Stück von **G7** und Teile des „Roughing Port“ werden mit einem 91cmx2,54cm Heizband (150W) umwickelt. **H8** ist baugleich zu **D4**, verfügt aber zusätzlich über einen weiteren DN16CF-Anschluss, der unabhängig vom Schließzustand des Schieberventils **H8** Zugang zu dem Synthesereaktorraum erlaubt („Roughing Port“). **G7** bildet das Ende des Synthesereaktors und den Anfang der Vakuumanlage.

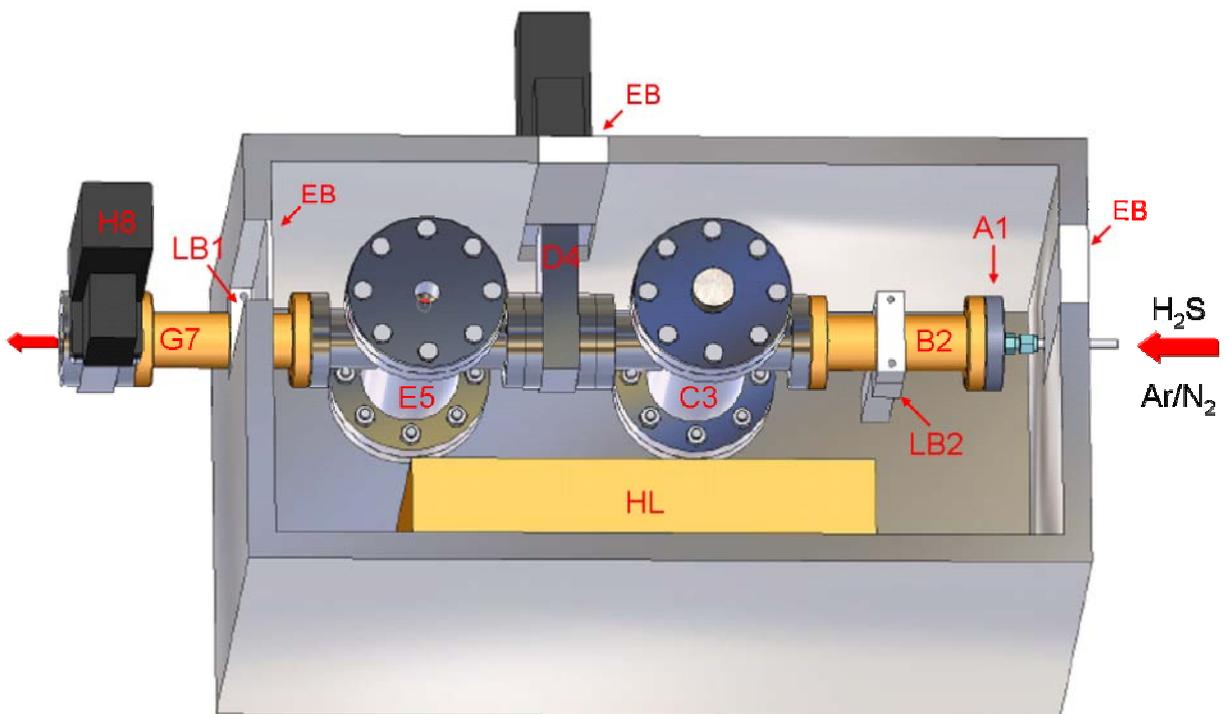


Abbildung 2-37: Modellzeichnung des Synthesereaktors eingebaut im Ofen; die Gase werden von rechts her über den nicht eingezeichneten Hinterdruckregler in den Reaktor eindosiert; der rote Pfeil links deutet den Übergang zum Turbopumpenstand TS an; der „Roughing Port“ des Schieberventils **H8** ist nicht dargestellt.

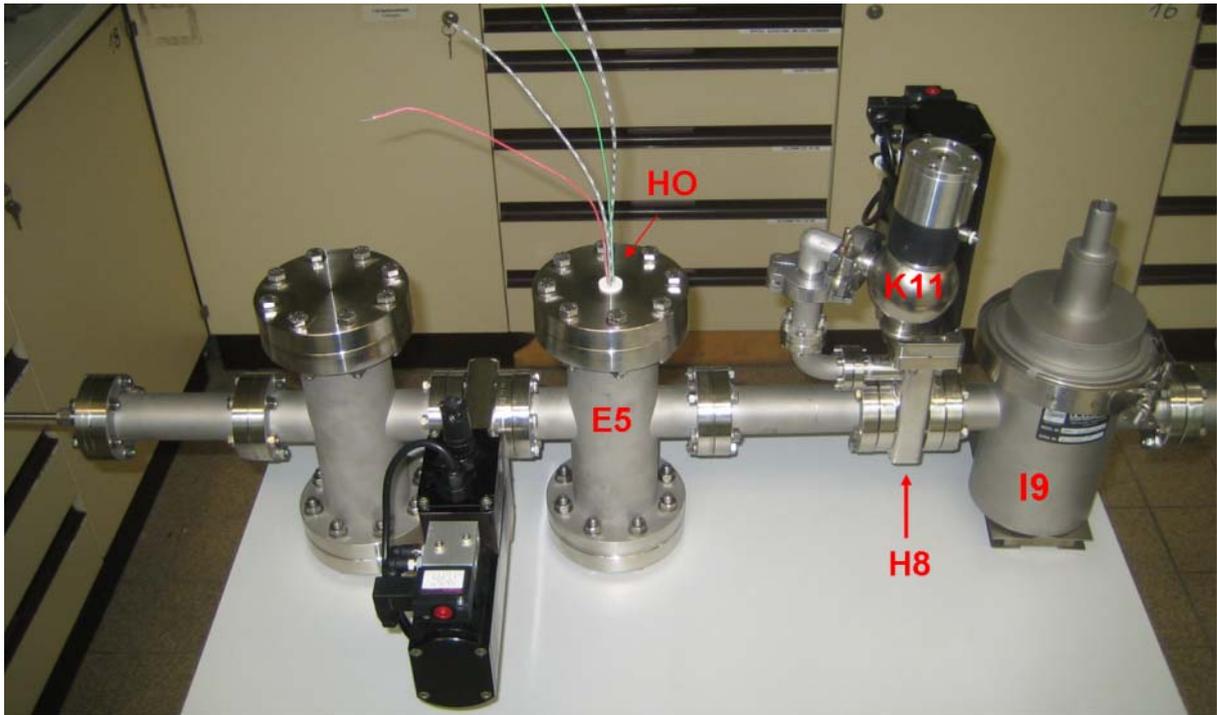


Abbildung 2-38: Fotografie des Synthesereaktors außerhalb des Ofens mit HO; auf dem Bild zu sehen sind hier auch das Eckventil K11, das an den „Roughing Port“ des Schieberventils H8 - über mehrere Verbindungs- und Adapterstücke hinweg - angeschlossen ist und die UHV-Kühlfalle I9, die der Turbopumpe vorgeschaltet ist.

2.5.2.1 *Vakuumerzeugung*

Die Vakuumanlage wird durch das Schieberventil **H8** vom Synthesereaktor abgetrennt. Die Vakuumanlage setzt sich im Wesentlichen zusammen aus einem Turbomolekularpumpenstand (**TPS**) mit vorgeschalteter 450ml Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle (**I9**) und einer weiteren Drehschieberpumpe (**DS**) mit vorgeschalteter Edelstahlkühlfalle (**J10**) (s. Abbildung 2-39). Die Drehschieberpumpe (**DS**) wird zum Evakuieren von Gasen aus dem Synthesereaktor eingesetzt. **DS** ist über ein Eckventil an den zusätzlichen DN16CF-Flansch („Roughing Port“) von Schieberventil **H8** angeschlossen. Der DN16CF-Flansch von **H8** wird durch ein elektropneumatisch gesteuertes Eckventil **K11** verschlossen. **K11** verfügt nicht über DN16CF Anschlüsse, sondern über zwei im rechten Winkel zueinander stehende DN16 ISO-KF Flansche. Der Übergang von DN16CF von **H8** auf den ISO-KF Flansch des Ventils **K11** erfolgt durch ein DN16 ISO-KF/CF-Übergangsstück. Zwischen dem Übergangsstück und **H8** wurde noch zusätzlich ein bogenförmiges 90° DN16CF-Verbindungsstück eingebaut. Das Verbindungsstück wird nur als Verlängerung verwendet. Nur so lässt sich neben dem Ofengehäuse eine Stelle erreichen, an der ausreichend Platz ist für die Anbringung von ISO-

KF-Spannringen an den ISO-KF-Flanschen. Als Dichtringe für die DN16 ISO-KF-Flansche werden DN16-Außenzentrierringe verwendet. Die Verbindungen zwischen **K11** und Edelstahlkühlfalle **J10** und **J10** zur **DS** hin werden mit flexiblen DN16 ISO-KF Edelstahl-Vakuumschläuchen hergestellt. Die Kühlfalle **J10** verfügt über zwei DN25 ISO-KF Anschlüsse, daher werden zwei DN25/DN16 ISO-KF-Reduzierstücke an den Ein- und Ausgang von **J10** angeflanscht. Als Dichtringe werden DN25 Außenzentrierringe verwendet. Direkt an den Ansaugstutzen der **DS** wurde zusätzlich ein manuell zu bedienendes Durchgangs-Ventil (**L12**) mit DN16 ISO-KF Anschlüssen angebracht. Dieses Ventil dient als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme. **L12** soll verhindern, dass Öl aus der **DS** in Richtung des Synthesereaktors gezogen wird. Eine solche Situation kann dann eintreten, wenn UHV im Synthesereaktor vorliegt und **K11** versehentlich geöffnet wird. Auf **L12** wurde ein DN16 ISO-KF-T-Verbindungsstück (**M13**) aufgesetzt. An einen Ausgang wird der flexible Edelstahlschlauch angeschlossen, der von der Edelstahlkühlfalle **J10** kommt. An den anderen Anschluss des T-Verbindungsstücks **M13** wird eine Pirani-Aktivmessröhre (**P16**) angeschlossen.

Direkt an **H8** über den DN40CF-Flansch angeschlossen folgt die Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle **I9**, die der **TP** vorgeschaltet ist. An den DN40CF-Ausgangsflansch von **I9** ist ein DN40CF-T-Verbindungsstück (**Q17**) angeflanscht. Die Turbopumpe ist über einen DN40CF auf DN63CF-Reduzierflansch **R18** an **Q17** angeflanscht. Die Turbopumpe ist normal-stehend ausgerichtet (0°-Ausrichtung) und hat keinen Kontakt zur Laborbank (bedingt durch die Lagerungshöhe des Synthesereaktors im Ofen).

Die **TP** verfügt über einen DN16-ISO-KF Vorvakuum-Flanschanschluss. Das benötigte Vorvakuum für die **TP** wird durch eine zweite Drehschieberpumpe **DS-TP** erzeugt. Ein weiteres elektropneumatisches Eckventil (**N14**) (baugleich mit Eckventil **K11**) ist zwischen die **TP** und **DS-TP** eingefügt. **N14** ist direkt auf den DN16 ISO-KF-Vakuumsaugstutzen der **DS-TP** montiert. Mit **N14** kann die Turbopumpe von der Vorvakuumpumpe **DS-TP** abgetrennt werden. Dadurch kann im Falle von höherem Vakuum auf der TP-Seite und gleichzeitig ausgefallener **DS-TP** die Wanderung von Öl aus der Vorvakuumpumpe in die **TP** verhindert werden. Die Verbindung von **DS-TP** zur **TP** wird über einen flexiblen DN16 ISO-KF Edelstahlschlauch hergestellt. Der Schlauch ist auf Seite der **TP** an deren DN16 ISO-KF-Flanschanschluss angebracht und schließt an das Eckventil **N14** an.

Am verbleibenden DN40CF Anschluss des T-Verbindungsstückes **Q17** ist eine Vakuummessröhre (**O15**) mit zwei integrierten Druckmesssystemen (Pirani- und Kaltkathoden-System) angeflanscht.

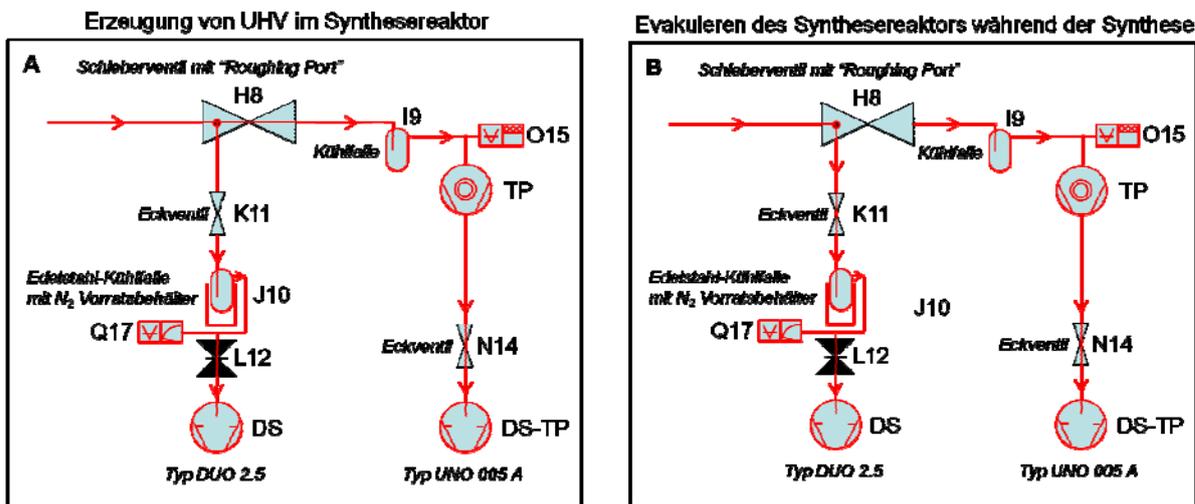


Abbildung 2-39: Flussdiagramm der Vakuumherzeugung; (A) zeigt die Schaltzustände der Ventile zur Erzeugung von UHV im Synthesereaktor (H8 offen; K11 geschlossen); (B) zeigt die Schaltzustände der Ventile zur Evakuierung der Reaktionskammer E5 während der Synthese (H8 geschlossen, K11 offen).

2.5.2.2 Probenhalterung

Der Molybdänprecursor $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ist bei Raumtemperatur fest und besitzt einen Dampfdruck von ca. 1015Pa bei Raumtemperatur. Im Vakuum und/oder bei erhöhten Temperaturen geht $\text{Mo}(\text{CO})_6$ leicht in die Gasphase über. Daher ist $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gut geeignet für die Gasphasenabscheidungsreaktion. Allerdings entstehen aus der Flüchtigkeit des Precursors auch einige technische Probleme. Unterschiedliche Probenvorbereitungen für $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wurden erwogen und eingesetzt.

Zum einen wurde $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in einem offenen Keramiktiegel vorgelegt. Der Keramiktiegel wurde dann in **C3** auf den Boden platziert. Aus der offenen Lagerung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ergibt sich der Nachteil, dass die Probenkammer nicht bis in den UHV-Bereich evakuiert werden kann, da $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sich aufgrund seines hohen Dampfdruckes im UHV sofort verflüchtigen würde. Die Probenkammer kann nur kurz über den „Roughing Port“ von **H8** evakuiert werden, wenn kein zu großer Verlust an dem Precursor riskiert werden soll. Dabei wird ein Vakuum von ungefähr 0,01mbar erreicht (vgl. Dampfdruck von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei RT).

Zum anderen wurde ein System entwickelt, das es erlaubt, auch **C3** bis in den UHV-Bereich zu evakuieren, ohne Verlust an Precursor. Dafür wird der Precursor in Duranglasampullen gefüllt und die Ampullen werden am Vakuum abgeschmolzen. Um den Verlust an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ während des Abschmelzvorgangs möglichst gering zu halten, wird der Precursor in der Ampulle kurz vor dem Abschmelzen, aber nachdem das erste Mal Vakuum auf die Ampulle gezogen wurde, in flüssigen Stickstoff getaucht. Die Ampullen sind Maßanfertigungen des Glasbläfers. Zwei Sorten von Ampullen kamen zum Einsatz: Ampullen mit Aufschlagsblase (s. Abbildung 2-40) und normale Ampullen, in die eine Sollbruchstelle mit einem Glasschneider eingeritzt wurde. Die Glasampullen wurden auf einen maßangefertigten Probenhalter gelegt. Der Probenhalter besteht aus Aluminium und wurde in seinen Dimensionen dem inneren Probenkammerdurchmesser derart angepasst, dass sich der Probenhalter mit wenig Spiel auf den Boden des Probenreaktors absenken lässt. Der Probenhalter wird mit Hilfe einer Gewindestange, die in ein dafür vorgesehenes Gewinde an der Oberseite des Probenhalters eingeschraubt wird, in die Probenkammer eingeführt. Danach wird die Gewindestange wieder aus dem Probenhalter herausgedreht. Durch die Lagerung der Ampulle in den Vertiefungen des Probenhalters wird gewährleistet, dass die Ampulle waagrecht und in der Mittelachse des Probenreaktors liegt. Die Ampullen sollten im abgeschmolzenen Zustand ca. 55mm lang sein.

Ein System zum Zerschlagen der Ampullen bei geschlossener Probenkammer wurde entwickelt (s. Abbildung 2-40). Ein starker Magnet, der auf der Außenseite des Flanschdeckels zentrisch positioniert wird, hält ein Stück Rundmaterial aus Gusseisen (im Folgenden Fallstück, **FB**) im Inneren der Probenkammer fest. Der obere Flanschdeckel der Probenkammer wurde mit einer zentrischen Vertiefung in der Deckelinnenseite versehen. Der Durchmesser des Rundmaterials wurde an einer Seite soweit verkleinert, dass es in die Vertiefung des Deckels passt und die Vertiefung gerade so ausfüllt. Wird der Magnet nun vom Deckel abgezogen oder lässt die Kraft des Magneten durch Erhitzen ausreichend nach, löst sich das **FB** und zertrümmert die Ampullen mit Aufschlagsblase. Experimente mit Ampullen, die über eine Aufschlagsblase verfügen, zeigten, dass bereits leichtes Verdrehen der Ampullen auf dem Probenhalter zu einem Misserfolg eines Zertrümmerversuches mit dem **FB** führen kann.

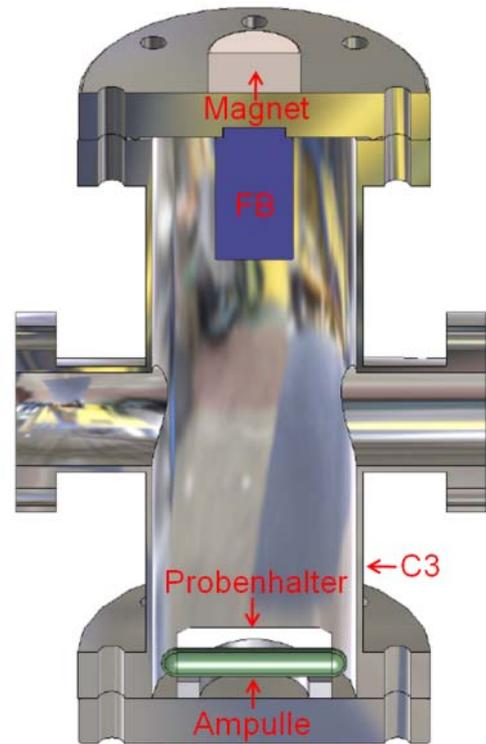


Abbildung 2-40: (links) Ampullen mit Aufschlagsblase und Probenhalter (ohne Gewindebohrung); (rechts) Schnitt durch Probenkammer mit eingebrachtem Probenhalter mit eingelegter Ampulle; Magnet auf dem oberen Flanschdeckel über der Vertiefung auf der Innenseite des Flanschdeckels; in die Vertiefung eingelegt ist FB.

Daher wurde ein ausgefeilteres System zum Zertrümmern von Glasampullen entwickelt. Abgeschmolzene Glasampullen, mit einer Länge von ca. 55mm werden mit einer Sollbruchstelle versehen. Dafür wurde ein herkömmlicher Glasschneider verwendet. Die Ampulle wurde um ca. den halben Umkreis der Ampulle angeritzt. Die Ampullen mit Sollbruchstellen werden dann mit einem modifizierten Probenhalter verwendet (s. Abbildung 2-41). Auf den Probenhalter wurde ein Schlagblock mit einer Zertrümmerkante aufmontiert. Die Trümmerkante wird an der Sollbruchstelle der Ampulle angelegt. Der Aufschlagsblock fixiert die Ampulle im Probenhalter effektiv und überträgt zuverlässig den Impuls des auf dem Schlagblock aufschlagenden **FB** auf die Sollbruchstelle der Ampulle. Die Ampullen werden zuverlässig zertrümmert und der Precursor zum gewünschten Zeitpunkt freigesetzt.



Abbildung 2-41: Fotografien vom erweiterten Probenhalter; (links) geöffneter Schlagblock mit Zertrümmerkante; (rechts) geschlossener Einbauzustand; auf beiden Fotografien ist außerdem deutlich die Gewindebohrung zu sehen, die zur Einbringung des Probenhalters in C3 benötigt wird.

Zusätzlich wurde noch eine Mechanik auf dem oberen Flanschdeckel aufmontiert, die verhindert, dass der Magnet ungewollt verrückt wird und sicherstellt, dass der Magnet zuverlässig und reproduzierbar senkrecht nach oben vom Deckel abgezogen werden kann (s. Abbildung 2-42). Die Mechanik kann auch über eine Exzenterstange bedient werden. Die Exzenterstange wird durch eine Bohrung im **EB** (Einbauschieber am Gaseingang) nach außen geführt (außerhalb des Ofens). Auf diese Weise wird es möglich, die Mechanik bei geschlossenem Deckel und laufendem Ofen zu bedienen.

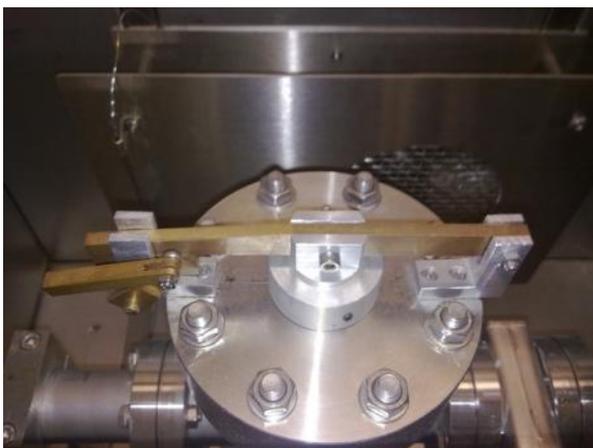


Abbildung 2-42: Fotografien der Abzugs-Mechanik; (links) Magnet hält FB; (rechts) Magnet wird vom Deckel abgehoben und FB fällt im Inneren der Probenkammer.

Als Magnet wurden Neodym-Scheibenmagnete mit den Maßen 30mmx10mm verwendet. Nach einer Synthese muss der verwendete Magnet ausgetauscht werden.

2.5.3 Anlagensteuerung

Die benötigten Computerprogramme der Anlagensteuerung wurden auf einem IBM-kompatiblen x86 Computer (AMD Athlon 1,2GHz, 496MB RAM) mit Microsoft Windows XP Professional Service Pack 2 Betriebssystem ausgeführt. Der PC verfügt über eine physikalische LPT-Schnittstelle, eine physikalische RS232-Schnittstelle und zwei physikalische USB-Schnittstellen (nur die für die Anlagensteuerung relevanten Schnittstellen sind aufgeführt). Das Labview Development Kit 8.2 von National Instruments wurde vollständig installiert. Alle Arbeiten wurden auf einem Administratoren-Konto ausgeführt.

Eine detailreiche grafische Übersicht über die physischen Verbindungen der einzelnen Steuerungskomponenten ist in Abschnitt 5.1 abgebildet.

2.5.3.1 *Gasdosierung*

Das Reaktionsgas H₂S wird durch den Hinterdruckregler EL-PRESS in den Synthesereaktor eindosiert. Der Hinterdruckregler wird durch das Computerprogramm *FlowView* Version 1.14 der Firma *Bronkhorst High-Tech* gesteuert. Unter den fortgeschrittenen Einstellungen können mehrere Kommunikationsarten gewählt werden. Die Einstellung „Analog“ erfolgt standardmäßig und funktioniert problemlos für den hier gedachten Zweck. Die Kommunikation zwischen dem Computer und dem Hinterdruckregler wird über das Programm (Kommunikationsserver) *FlowDDE V4.54* abgewickelt. Die Kommunikation mit dem Computer erfolgt über COM1. (Weitere Hardwareeinstellungen: Baudrate 38400 Bit/s, 8 Datenbit, keine Parität, 1 Stoppbit, Keine Flusststeuerung).

Als Node-Adressen für die serielle Verbindung zwischen dem Hinterdruckregler und dem PC funktionieren sowohl die Node-Adressen 3 und 128. Der Kommunikationsserver muss gestartet und die Kommunikation zwischen EL-PRESS und Computer hergestellt werden, bevor das Programm *FlowView* gestartet wird. Das *Steuersystem E-7000* von Bronkhorst High-Tech dient als Spannungsquelle für den EL-PRESS und fungiert zusätzlich als digitale Anzeige für den Druck in C3 während einer Synthese (s. Abbildung 2-43). Der Vordruck des Hinterdruckreglers sollte idealerweise zwischen 2-4bar liegen. Der Hinterdruck sollte einen

Wert von 650mbar nicht übersteigen. Die Einstellungen in *FlowView* erfolgen über einen Prozentwert, der sich auf den Hinterdruckoberwert von 650mbar bezieht.

Die Verbindung zwischen dem Regler und dem PC/E-7000 erfolgt über einen Multibusstecker, der direkt an der RS232-Schnittstelle des Reglers angebracht wird.

Der Hinterdruckregler durchläuft beim Einschalten einen Initialisierungszyklus. Dabei wird das Ventil des EL-PRESS auch teilweise geöffnet. Daher sollte die Initialisierung des EL-PRESS vor Evakuierung des Synthesereaktors erfolgen. Die Genauigkeit des EL-PRESS wurde mit He und H₂S getestet. Die Abweichungen des Istwertes vom Sollwert betragen weniger als 1%. Das Regelverhalten des EL-PRESS im relevanten Druckbereich ist linear.

2.5.3.2 Ofentemperaturreglung

Die Temperatur im Ofen wird durch einen Kapillarrohrregler geregelt. Zusätzlich wird die Ofentemperatur mittels eines Laborreglers mit angeschlossenem Ni-Cr-Ni Thermoelement kontrolliert. Die Schaltdifferenz des Kapillarrohrreglers liegt bei $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Ein Funktionstest bei 200°C ergab, dass die Ofenheizung zwischen 196°C und 203°C schaltet. Die Luft im Ofenraum erreicht 200°C in etwas unter 10 Minuten. Der Teil des Verbindungsstück **G7**, der außerhalb des Ofens liegt, und der „Roughing Port“ werden durch ein Heizband erwärmt. Die Spannungsversorgung des Heizbandes erfolgt über einen Wechselstromsteller. Die Temperatur des Heizbandes wird über die Stellstufen des Wechselstromstellers eingestellt. Die Temperaturen bei verschiedenen Stellstufen wurden gemessen. Mit Stellstufe 5 wurden bei einer Ofentemperatur von ca. 110°C Temperaturen von ca. 150°C an **G7** erreicht.

2.5.3.3 Temperaturreglung des „heißen Objektes“

Die Temperatur des **HO** wird durch einen digitalen Laborregler LR 316 (mit Programmfunktionen) über das Ni-Cr-Ni Thermoelement der Heizpatrone geregelt (s. Abbildung 2-43). Die Regelparameter des Laborreglers wurden durch Verwendung der Programmfunktion „Selbstoptimierung“ auf 600°C optimiert. Die Steuerung des Reglers kann durch manuelle Eingabe am Gerät oder über Computer erfolgen.

Wenn die Temperaturüberwachung und Temperaturreglung des **HO** über Computer erfolgen soll, müssen zusätzliche COM-Ports verwendet werden. Die Ausstattung des verwendeten Computers bietet nur eine physikalische RS232-Schnittstelle, aber ausreichend USB-Schnittstellen. Daher wird ein RS232/USB-Konverter eingesetzt, der die Adaption von RS232 auf USB erlaubt und zusätzliche COM-Ports am Computer einrichtet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kommunikation über COM-Port 4 hergestellt. Der verwendete Laborregler verfügt über eine RS485-Schnittstelle. Die Adaption von RS485 auf RS232 wird mit einem RS485/RS232-Konverter erzielt.

Labview-Programme zur Überwachung der Temperatur bis zur Steuerung des Laborreglers LR16 inklusive der Programmfunktion „Selbstoptimierung“ stehen zur Verfügung. Die Programme wurden durch Herrn Christof Thome mit Hilfe des Autors dieser Arbeit am Lehrstuhl der Technischen Chemie an der Universität des Saarlandes erstellt. In der vorliegenden Arbeit wurde auf das Programm *jumos3.vi* zurückgegriffen (programmiert von Christof Thome). Das Programm erlaubt das Auslesen der Temperatursollwerte (eingestellte Temperatur am Regler), des Temperatur-Istwertes (aktuelle Temperatur des **HO**) und Setzen eines Temperatur-Sollwertes (gewünschte Temperatur) vom Computer aus. Neben dem Einsatz des Regler LR16 kann auch ein *dTron 16 Regler* verwendet werden. Die Labview-Programme verfügen über entsprechende Einstellungsoptionen. (Weitere Hardwareeinstellungen: Baudrate 9600 Bit/s, 8 Datenbits, keine Parität, 1 Stoppbit, Keine Flusststeuerung).

Nach erfolgreich durchlaufener Selbstoptimierung für dieses System wurden keine Überschwingungen bei Temperaturen zwischen 200°C-700°C beobachtet. Bei einem Temperatursollwert von 500°C schwankt die Temperatur des HO zwischen 499°C und 500°C.

Kommt es zu einer Überhitzung der Heizpatrone (>850°C) sollte diese ausgewechselt werden. Der Fehlstrom einer einmal überhitzten Heizpatrone kann zum Auslösen von Fehlstromschutzschaltern führen.

2.5.3.4 Steuerung der Turbopumpe

Die Spannungsversorgung und Steuerung der Turbopumpe **TP** erfolgt mit dem Anzeige- und Bediengerät *DCU 100* (s. Abbildung 2-43). Die Kommunikation zwischen der *DCU 100* und

der Antriebselektronik *TC100* der **TP** wird über die Anschlussbox *TCS010* hergestellt. Die *TCS010* dient in Verbindung mit der Antriebselektronik der **TP** zur Steuerung eines Flutventils und einer Luftkühlungseinheit. Daneben bietet die Anschlussbox auch eine Schnittstelle des Typs RS485 zur Verbindung und Steuerung mit einem PC oder der *DCU 100*. Die an der *DCU 100* vorhandene RS485-Schnittstelle dient ausschließlich zur Kommunikation mit der Antriebselektronik der **TP**. Die Herstellerfirma der Turbomolekularpumpe, *Pfeiffer Vacuum*, stellt eine Reihe an fertigen Labview-Programmen zur Verfügung, mit denen es möglich ist, die Turbopumpe vollständig vom PC aus zu bedienen. In der vorliegenden Arbeit wurde bewusst keine Verbindung zwischen der **TP** und einem PC hergestellt. Auf diese Weise sollten Beschädigungen an der **TP** durch elektrische oder elektronische Störungen bei der Erprobung der Syntheseanlage vermieden werden. Die Steuerung erfolgte ausschließlich durch manuelle Eingabe über die *DCU 100*.

2.5.3.5 Druckmessung

Die zwei Systeme **O15** und **P16** sind zur Druckmessung an die Syntheseanlage angeschlossen. Die Messröhre **O15** wird zur Bestimmung des UHV in der Syntheseanlage vor einer Synthese eingesetzt. Die Spannungsversorgung und Steuerung erfolgt über das Messröhren-Steuergerät *TPG 261* (s. Abbildung 2-43). Der herrschende Druck kann über das Display des Steuergeräts einfach abgelesen werden. Die Steuerung der Messröhre kann auch vom PC aus erfolgen. Die Kommunikation mit der Messröhre erfolgt über das Steuergerät. Das Steuergerät wird über seine RS232-Schnittstelle mit dem PC verbunden. Das D-Sub 9-Verbindungskabel muss über gekreuzte Rx/Tx und Handshake-Signale verfügen. Analog zur Temperaturregung erfolgt der Anschluss am PC über einen RS232/USB-Konverter.

Der Hersteller der Messröhre und des Steuergerätes (*Pfeiffer Vacuum*) stellt Labview-Programme zur Ansteuerung bereit. Das Auslesen des Drucks mit den Programmen wurde getestet. Die Labview-Treiber für das momentane „Single-Gauge“-Setup sind in den Dual-Gauge Labview Treibern 2009 von *Pfeiffer-Vacumm* enthalten. Von einer Implementierung der Programme wurde abgesehen, da zu diesem Zeitpunkt kein praktischer Nutzen daraus erwuchs.

Das Pirani-System **P16** wurde dazu verwendet, den Druck im Synthesereaktor **E5** in Intervallen während der Synthese der MoS₂-NP zu bestimmen. Die Spannungsversorgung und

Messung des Drucks erfolgten mit dem Anzeigegerät *Pirani 501*. Der Druck wurde am analogen Display abgelesen.

2.5.3.6 Ventilsteuerung

Alle verwendeten Ventile werden elektropneumatisch betrieben. Die Spannungsversorgung aller Ventile beträgt 24V. Alle Ventile sind vom Typ „stromlos geschlossen“. Die Spannungsversorgung erfolgt über eine selbstgebaute 8-fach Relaisschaltung mit 24V Netzteil (Relaisbox). Die Steuerung der Relaisschaltung erfolgt über den PC. Als Kommunikationsschnittstelle dient der LPT-Port (Hardwareeinstellungen: kein Interrupt, LPT1: 0378-037F, DMA: 03/0778-077F). Zwischen LPT-Port und Relaisbox wurde ein „Latch“ geschaltet. Mit Hilfe des Latch kann die Verbindung zwischen PC und Relaisbox unterbrochen werden. Der Latch gibt dabei die zuletzt vom PC gesendeten Signale konstant weiter. Das Hochfahren des PC führt zur Initialisierung des LPT-Ports. Ist zu diesem Zeitpunkt die Relaisbox eingeschaltet, werden alle Ventile geschaltet. Ist der Latch in einer solchen Situation aktiviert, bleibt die Relaisbox unbeeinflusst von der LPT-Port Initialisierung. Die Deaktivierung des Latch sollte erst dann erfolgen, wenn die korrekten Signale vom Labview-Programm aus initialisiert werden.

Die Relaisbox wird gesteuert über das Labview-Programm *lptventile1bis8.vi* (programmiert von Christof Thome). Das Programm verfügt über acht virtuelle Schalter. Die Betätigung eines Schalters führt zur Schaltung des zugehörigen Relais. Der Strom wird angeschaltet (entsprechendes Ventil öffnet), die zugehörige LED an der Relaisbox leuchtet. Eine erneute Betätigung des virtuellen Schalters führt zur Deaktivierung des Stroms (zugehöriges Ventil schließt), die LED an der Relaisbox erlischt. Die virtuellen Schalter eins bis acht korrespondieren mit den Stromanschlüssen an der Relaisbox (zählend von links nach rechts) (s. Abbildung 2-43).

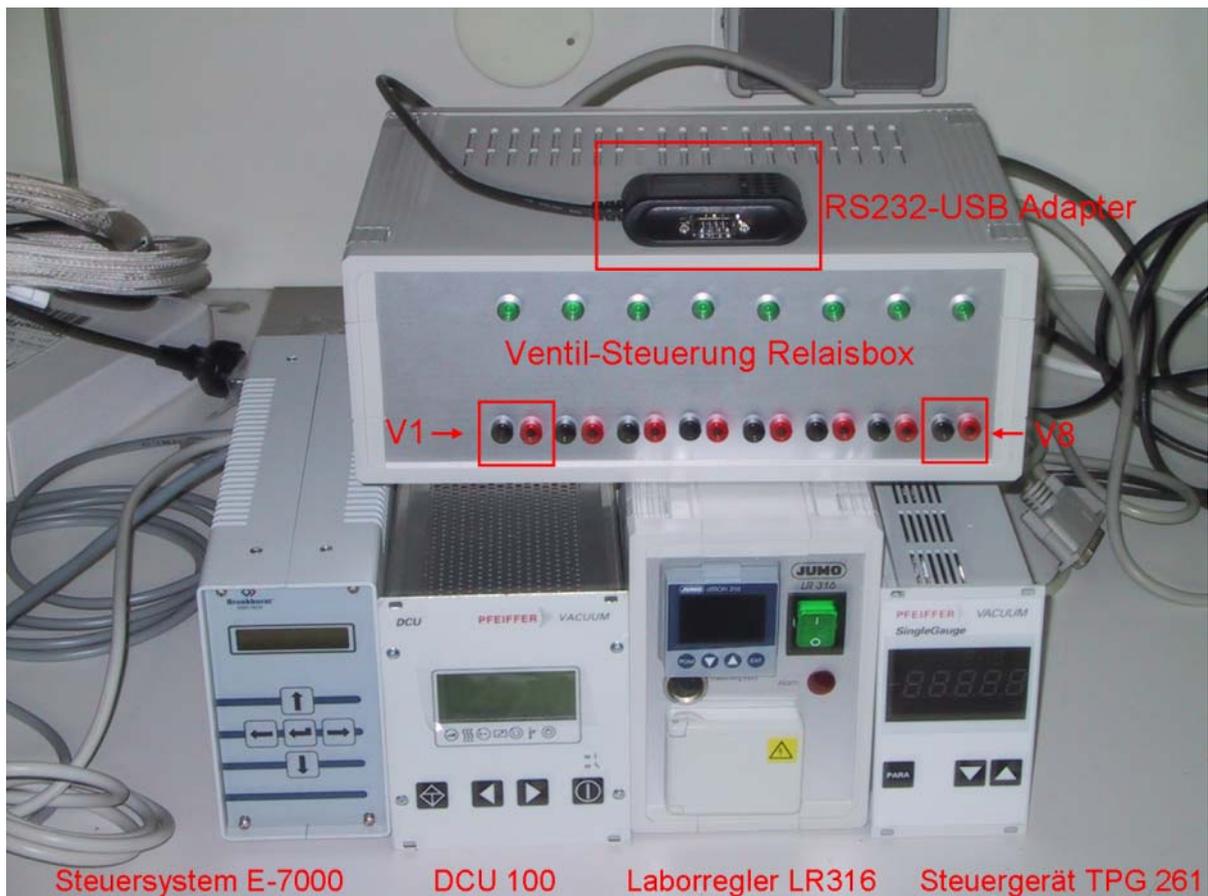


Abbildung 2-43: Fotografie der Steuergeräte

2.5.4 Synthesevorbereitungen

Im Folgenden werden alle Schritte beschrieben, die zur Durchführung einer Synthese nötig sind. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Anlage vollständig zusammengebaut ist und alle Steuerungskomponenten korrekt angeschlossen sind.

2.5.4.1 *Probenvorbereitung*

Der Probenhalter mit aufgelegter Ampulle wird in die Probenkammer eingeführt. Ein Magnet wird im Fallmechanismus angebracht und das **FB** an den Flanschdeckel gehängt. Der Flanschdeckel mit dem daran hängenden **FB** wird dann vorsichtig mit dem Reduzierkreuz **C3** verschraubt. Für diese Arbeit sollte nicht-magnetisches Werkzeug verwendet werden.

2.5.4.2 *Gasdosierung*

Vor einer Synthese wird Ar/N₂ auf die Vordruckseite des EL-PRESS gegeben und die zugehörigen EL-PRESS-Steuerungskomponenten inklusive der PC-Software *DDEServer* und *FlowView* werden gestartet. Die Ventilsteuerung inklusive der PC-Software *lptventileIbis8.vi* werden gestartet. Die Funktion der Ventile wird getestet. Schalten die Ventile, besonders die Schieberventile langsam (länger als 1s für einen Schließvorgang) wird der Druck an Inertgas noch etwas erhöht. Der Druck auf den Leitungen sollte ca. 4bar betragen.

Alle Ventile außer **L12** werden geöffnet. Die **DS-TP** wird gestartet und der EL-PRESS auf einen Hinterdruck von z.B. 60mbar eingestellt. Die Anlage wird mit Inertgas kontinuierlich gespült.

Alternativ kann die Anlage erst mit der **DS-TP** und **DS** evakuiert werden. **K11** bleibt hierbei als einziges Ventil geschlossen. Nachdem die Anlage ausreichend evakuiert ist, werden die Schieberventile **L12** und **N14** geschlossen und **K11** geöffnet. Dann wird die Anlage mit 650mbar Inertgas bedruckt und nach dem beschriebenen Schema erneut evakuiert. Diese Prozedur wird einige Male wiederholt.

2.5.4.3 *Vakuumqualität*

Die folgenden Drücke können in der Apparatur erreicht werden unter der Voraussetzung, dass keine Lecks vorhanden sind und die Pumpen korrekt arbeiten. Die Anlage muss nicht mit Inertgas gespült werden, um diese Drücke zu erreichen. Die Angabe für das Vakuum bezieht sich auf den Teil der Anlage, der zwischen der verwendeten Pumpe und dem genannten geschlossenen Ventil liegt. Ventile, die zwischen der Pumpe und dem genannten geschlossenen Ventil liegen, sind geöffnet. Die genannten Drücke sind Obergrenzen, die tatsächlichen Drücke waren generell tiefer.

- Evakuieren mit der **DS-TP** auf das geschlossene **H8**: $<3 \cdot 10^{-2}$ mbar
- Evakuieren mit **DS** auf EL-PRESS/geschlossenes **H8**: $<3 \cdot 10^{-2}$ mbar

- 12h Evakuieren mit **TP** auf EL-PRESS/geschlossenes **K11** nach Ausheizen: $<3 \cdot 10^{-7}$ mbar

Die einstufige **DS-TP** ist nicht geeignet für die Evakuierung der ganzen Anlage. Die Dichtigkeit der Anlage wird begrenzt durch die interne Leckrate des EL-PRESS. Bei langen Evakuierungszeiten mit gefüllter Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle **I9** können mit der **TP** Drücke von unter 1×10^{-7} mbar erreicht werden.

Wurden in der Anlage Synthesen durchgeführt, kann das Vakuum sich verschlechtern. In einem solchen Fall sollte die Anlage für längere Zeit ausgeheizt werden. Nach zwei Synthesen sollte die Apparatur komplett geeinigt werden und alle Kupferdichtringe sollten ausgetauscht werden. Als Reinigungsmittel bietet sich z.B. 2-Propanol an.

Die Anlage kann bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt werden. Mit ca. 50°C wird kurz ausgeheizt, wenn eine Synthese unmittelbar darauf erfolgen soll und daher eine Ampulle in die Probenkammer gegeben wurde. Ausheizen mit höheren Temperaturen ($>120^\circ\text{C}$) kann schnell zur Zersetzung des Precursors $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in der Ampulle führen. Ausheiztemperaturen von über 200°C, auch für längere Zeit, sind möglich, wenn keine Ampulle in der Probenkammer liegt.

Vor einer Synthese sollten möglichst folgende Bedingungen herrschen:

- Precursor, versiegelt in einer Ampulle, wurde in die Probenkammer gegeben
- sämtliche Steuerungsgeräte und Druckmesssonden wurden aktiviert
- die Anlage wurde mit Ar gespült
- alle Pumpen arbeiten
- die Anlage wurde evakuiert auf einen Druck von ungefähr 2×10^{-7} mbar.

2.5.5 Durchführung eines Modell-Experimentes zur Synthese von MoS_2 -NP

Es herrscht zufriedenstellendes UHV in der Anlage. Die Ventilschaltung entspricht Schema A (s. Abbildung 2-39) Die Gasdosierung wird am Drei-Wege-Hahn auf H_2S

umgeschaltet. Am H₂S-Druckminderer werden ca. 4bar eingestellt. Der Sicherheitshahn hinter dem H₂S-Druckminderer wird geöffnet.

- die Kühlfallen **I9** und **J10** sind mit flüssigem N₂ befüllt
- die Temperatur des Ofens wird auf 110°C eingeregelt
- das Heizband wird aktiviert (Stellstufe für ca. 150°C)
- **D4** wird geschlossen
- der **FB-Mechanismus** wird betätigt
- die Probenkammer wird über den EL-PRESS mit 650mbar H₂S bedrückt
(650mbar entsprechen einem Setpoint von 100%)
- der Setpoint des EL-PRESS wird auf 0% zurückgestellt
- 30min Wartezeit; Reaktor nimmt Temperatur an
- **H8** wird geschlossen; **I9** mit N₂ nachgefüllt
- die Heizpatrone wird aktiviert und auf z.B. 500°C erhitzt.

Gasphasenabscheidung:

- **D4** wird geöffnet und wieder geschlossen
 - Druckausgleich zwischen **D4** und **E5**
 - das Gasgemisch aus H₂S und Mo(CO)₆ gelangt in die Reaktionskammer **E5**
- Wartezeit z.B. 5 Sekunden
- **E5** wird nach Schema B evakuiert (s. Abbildung 2-31)
 - **D4** geschlossen, **K11** und **L12** geöffnet
 - **P16** misst Druck in **E5**
 - bei einem Druck <10⁻¹mbar wird **K11** geschlossen
- die Schritte werden wiederholt bis der Druck in **C3** unter 100mbar sinkt
 - Druck in **C3** wird von EL-PRESS gemessen
- H₂S wird erneut zudosiert über EL-PRESS: Setpoint 100%
 - Druck in **C3** steigt auf 650mbar
- Setpoint EL-PRESS auf 0% stellen
- Druckausgleich mit **E5** wird erneut durchgeführt

Die Schritte im Abschnitt Gasphasenabscheidung werden so oft durchgeführt, bis davon ausgegangen werden kann, dass alles $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit H_2S in **E5** reagiert hat. Dann werden das **HO** und der Ofen abgeschaltet. Die Anlage wird nach Schema **B** evakuiert (s. Abbildung 2-31). Der **TPS** wird heruntergefahren und die Kühlfallen werden entfernt. Alle Ventile werden geschlossen und sämtliche restlichen Geräte abgeschaltet.

Der Synthesereaktor wird aus der Halterung im Ofen entfernt und geöffnet. Ein schwarzer Feststoff hat sich an den Wänden von **E5** und in den Verbindungsstücken abgeschieden. Der Feststoff wird mit einem Pinsel vorsichtig zusammengetragen und aus dem Reaktor entfernt.

Der Feststoff sollte unter Inertgas gelagert werden.

2.5.6 Durchgeführte Experimente

Alle durchgeführten Experimente sind im Prinzip analog zu dem beschriebenen Modellexperiment. Die Zeitpunkte, an denen der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ freigesetzt wurde und die Temperatur des **HO** variierten jedoch.

2.5.6.1 *Experiment bei $T[\text{Heißes Objekt}] = 400^\circ\text{C}$*

Eine Ampulle mit Aufschlagsblase wurde verwendet. 0,5g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ($1,89 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden eingesetzt. Die Anlage wurde mit Argon gespült. Der EL-PRESS wurde mit H_2S gespült. Ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar wurde durch Evakuieren mit der **TP** erreicht. Der Ofen wurde zuerst auf 50°C erwärmt, dann auf 110°C . 671mbar H_2S wurden eindosiert, dann wurde erst die Ampulle zertrümmert. **HO** wurde auf 400°C erhitzt. Eine Minute lang wurde gewartet. Die im Abschnitt 2.5.4 beschriebene Ventilschaltsequenz unter dem Punkt Gasphasenabscheidung wurde durchgeführt. Nach jedem Druckausgleich wurde 5s gewartet, bevor die Reaktionskammer über den „Roughing Port“ evakuiert wurde. Nach Beendigung der Synthese wurde Argon über den Hinterdruckregler in die Anlage gegeben, bis ein Druck von 650mbar erreicht worden war.

In der geöffneten Probenkammer wurden einzelne farblose Kristalle beobachtet (MoCO_6).

Die Glassplitter der zerbrochenen Ampulle waren vollständig (metallisch) verspiegelt.

Auch die Wände der Probenkammer wiesen einen leichten Metallspiegel auf.

Ausbeute: 6mg sehr feiner, schwarzer Feststoff ($2,27 \cdot 10^{-5}$ mol MoS_2 ; 2% der theoretisch möglichen Ausbeute)

2.5.6.2 Experiment bei $T[\text{Heißes Objekt}] = 600^\circ\text{C}$

Eine Ampulle mit Aufschlagsblase wurde verwendet. 0,32g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ($1,21 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden eingesetzt. Die Anlage wurde mit der **DS-TP** evakuiert und für 15min mit Argon gespült. Ein UHV von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar wurde durch die **TP** erzeugt. Der Ofen wurde auf 110°C geheizt. Die Ampulle wurde zertrümmert, dann wurden 650mbar H_2S zudosiert. Dann wurde 34min gewartet. Das Heizband wurde eingeschaltet. Das **HO** wurde auf 600°C geheizt. Die im Abschnitt 2.5.4 beschriebene Ventilschaltsequenz unter dem Punkt Gasphasenabscheidung wurde durchgeführt. Nach jedem Druckausgleich wurde 1-5s gewartet, bevor die Reaktionskammer über den „Roughing-Port“ evakuiert wurde. Der Druckausgleich zwischen der Probenkammer und der Reaktionskammer wurde jeweils vier- bis fünfmal durchgeführt, bevor erneut ein H_2S -Druck von 650mbar in der Probenkammer hergestellt wurde. Insgesamt wurde dreimal H_2S neu zudosiert.

Der Reaktor wurde nach Beendigung der Synthese evakuiert und nach Abkühlen sofort geöffnet.

Vereinzelte farblose Kristalle wurden an der Wand der Probenkammer beobachtet.

Die Ampulle war nicht verspiegelt.

Der schwarze Feststoff, der sich an den Wänden des Synthesereaktors abgelagert hatte (s. Ausbeute), wurde aus dem Reaktor entfernt und mangels anderer Möglichkeiten unter flüssigem Stickstoff gelagert.

Bei der Reinigung der Anlage wurde auch schwarzer Feststoff in den Verbindungsstücken und in der Ventilmechanik gefunden (ca. 10,2mg). Der Feststoff wurde keiner weiteren Verwendung zugeführt, da er bereits für längere Zeit Luft ausgesetzt war.

Ausbeute: 22mg sehr feiner, schwarzer Feststoff ($2,27 \cdot 10^{-5}$ mol MoS_2 ; 11% der theoretisch möglichen Ausbeute).

2.5.6.3 Experiment bei $T[\text{Heißes Objekt}] = 700^\circ\text{C}$

Eine Ampulle mit eingeritzter Sollbruchstelle wurde verwendet. 0,5g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ($1,89 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden eingesetzt. Ein UHV von $2,1 \cdot 10^{-7}$ mbar wurde durch die **TP** erzeugt. Die Ampulle wurde zertrümmert und der Ofen wurde auf 110°C geheizt. Dann wurden 35min gewartet. 650mbar H_2S wurden zu dosiert. Das **HO** wurde auf 700°C geheizt. Die im Abschnitt 2.5.4 beschriebene Ventilschaltsequenz unter dem Punkt Gasphasenabscheidung wurde durchgeführt. Nach jedem Druckausgleich wurde 1min gewartet, bevor die Reaktionskammer über den „Roughing Port“ evakuiert wurde. Der Druckausgleich zwischen der Probenkammer und der Reaktionskammer wurde jeweils dreimal durchgeführt, bevor erneut ein H_2S -Druck von 650mbar in der Probenkammer hergestellt wurde. Insgesamt wurde viermal H_2S neu zu dosiert.

Die zerbrochene Ampulle war nicht verspiegelt.

An den Wänden der Probenkammer wurden keine weißen Kristalle beobachtet.

Das Metallstahlrohr zeigte thermische Zersetzungserscheinungen. Kleine Schuppen hatten sich auf der Oberfläche gebildet. Große Mengen an schwarzem Feststoff, die teilweise brockenförmig waren, wurden isoliert. Die Kupferringe der Reaktionskammer zeigten starke Korrosionsspuren.

Eisen- und Kupfersulfide waren entstanden.

Die Syntheseanlage ist für Temperaturen von $T[\text{Heißes Objekt}] = 700^\circ\text{C}$ nicht geeignet.

3 Ergebnisse

3.1 Darstellung von Metallsulfid-Nanopartikeln mittels Mikroemulsionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Entwicklung einer Methode zur Darstellung von nanopartikulären Metall- und Mischmetallsulfiden vorgestellt. Bei der Entwicklung sollten einige Kriterien besondere Aufmerksamkeit erfahren. Zum einen sollte die Methode leicht auf einen Hochdurchsatz-orientierten Ansatz übertragbar sein. Zum anderen sollte eine möglichst große Bandbreite an Metallsulfiden mit dieser Methode zugänglich sein. Außerdem sollten die Metallsulfid-NP (MS-NP) möglichst kristallin sein und in ausreichenden Ausbeuten vorliegen.

Um diese Ziele zu erreichen wurde von einem solvothermalen Mikroemulsionsansatz ausgegangen, der auf Ergebnissen aus Vorarbeiten (Diplomarbeit des Autors) beruhte.[212] Als Reaktanden kamen hierbei TMTMS (Tetramethylthiurammonosulfid) als Sulfidanionenquelle und Metallsalze als Metallionenquelle zum Einsatz. Nur durch solvothermale Reaktionsbedingungen werden Sulfidanionen aus TMTMS langsam freigesetzt. Niedrige Reaktionstemperaturen führen zur Bildung unbekannter Verbindungen, bei denen es sich um Salze von Dimethyldithiocarbamaten und Dimethylthiocarbamaten handeln könnte.[213] Auch unter solvothermalen Reaktionsbedingungen läuft die Freisetzung der reaktiven Sulfidanionen langsam ab, wodurch die Bildung von gut kristallinen Nanokristallen in den Mizellen begünstigt wird.

Im Folgenden soll kurz ein Überblick über den Verlauf der Entwicklung einer Methode zur Darstellung von nanopartikulären Metall- und Mischmetallsulfiden gegeben werden, bevor die Ergebnisse im Detail in den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert werden.

Weitere Untersuchungen in dieser Arbeit zeigten, dass die solvothermalen Reaktionsbedingungen des TMTMS-Ansatzes zum Überschreiten der Stabilitätsgrenzen der verwendeten Mikroemulsion führten. Die Partikelgrößen der gewonnenen NP unterlagen wohl kaum noch einer Wachstumsbegrenzung durch Mizellen. Daher wurde der solvothermale Ansatz durch eine Reaktionsführung bei RT (Raumtemperatur) oder Temperaturen bis zum Trübungspunkt der ME ersetzt. Der bisher verwendete Sulfidprecursor

TMTMS musste ersetzt werden. Lawessons Reagenz (2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid, LR) wurde als geeigneter Ersatz identifiziert. Sulfidanionen werden bei der Hydrolyse von LR langsam freigesetzt. In den Versuchen mit LR zur Darstellung von Metallsulfidnanopartikeln bildeten sich in einigen Fällen metallorganische Komplexe, die nicht zu Metallsulfiden weiter reagierten. Zwar konnten durch Erhöhung der Reaktionstemperatur manche dieser Komplexe wieder zersetzt werden und das Metallsulfid wurde geformt, aber der Anwendungsbereich wurde zu sehr eingeschränkt.

Als geeignete Alternative wurde Schwefelwasserstoffgas identifiziert. H_2S kann keine ungewollten metallorganischen Komplexe bilden und dient als effektive Sulfidanionenquelle. Die Rate, mit der Sulfidanionen in der ME freigesetzt werden, kann über die Einbringungsrate von H_2S in die ME gesteuert werden. Zwei Arten der Reaktionsführung mit H_2S wurden untersucht. Zum einen wurden die ME schnell mit H_2S gesättigt und übersättigt durch unter Druck setzen der ME in einem Autoklaven mit hohen Drücken an H_2S , zum anderen wurde H_2S mit geringen Flussraten in die ME eingeleitet. In einem ersten Schritt hin zur Hochdurchsatz-Synthese von Metallsulfid-NP mit der beschriebenen Mikroemulsionstechnik wurde ein neunfacher Parallelsynthesereaktor (9-fach Reaktor) entwickelt und getestet.

Die synthetisierten Materialien wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) untersucht. Anhand der Beugungsdaten wurden durch Abgleich mit den Profilen der Strukturdatenbanken PDF und ICSD die gebildeten Produktphasen ermittelt. Die quantitative Phasenanalyse und Mikrostrukturanalyse der Produkte wurde durch Verfeinerung der Pulverröntgenbeugungsdaten mit der TOPAS-Rietveld-Methode durchgeführt. Bei den Angaben zur Partikelgröße/Kristallitgröße handelt es sich damit um die durchschnittliche Kristallitgröße (Annahme von isotropischer Linienverbreiterung, beschrieben durch Lorenz-Funktion). Die Größen wurden mathematisch gerundet. Einige der Materialien wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht, um Informationen über die Partikelmorphologie zu gewinnen. Für einen Großteil der Materialien wurde durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA, EDAX) die Elementzusammensetzung bestimmt. So konnten auch Informationen über die Zusammensetzung amorpher Materialien gewonnen werden. Zur Auswertung der Spektren wurde das Fundamentalparametermodell verwendet. Starke Matrixeffekte, die einen Unterbefund des Schwefelgehalts zur Folge haben, konnten durch Referenzmessungen an dem jeweiligen Volumenmaterial in einigen Fällen korrigiert werden, wenn durch PXRD-Untersuchungen das vorliegende Material eindeutig identifiziert werden konnte. Für amorphe Materialien können

die Ergebnisse aus den Referenzmessungen nur als Hinweis auf mögliche Fehler in der Auswertung mit dem Fundamentalparametermodell betrachtet werden (s. Abschnitt 2.1.1).

3.1.1 w/o-Mikroemulsion mit nicht-ionischem Tensidgemisch

Zur Synthese der Metallsulfid-NP wurden w/o-Mikroemulsionen verwendet. Cyclohexan (cHex) wurde als Ölkomponente verwendet. Die Surfactantkomponente bestand aus einer Mischung aus zwei nicht-ionischen Surfactants im Verhältnis 2:1. In der Methodenentwicklung zur Synthese von Metallsulfid-NP und in einigen frühen Experimenten dieser Arbeit wurden die Surfactants NP5 und NP10 verwendet. NP5 wurde dann durch Triton X-45 ersetzt, da NP5 durch den Hersteller vom Markt genommen worden war. Beide Surfactants gehören zur Gruppe der Polyethylenglykole. Als Maßstab bei der Suche nach dem Ersatz von NP5 galt eine möglichst große Ähnlichkeit beider Surfactants in ihrer Struktur. Die Eigenschaften einer ME werden maßgeblich beeinflusst durch die Wechselwirkungen der Kopf- und Schwanzgruppen der Surfactants mit Wasser und Öl (s. Abschnitt 1.2.1). Triton X-45 und NP5 unterscheiden sich nicht in ihrer polaren Kopfgruppe, sondern nur in der apolaren Schwanzgruppe. NP5 verfügt über eine lineare C_9H_{19} Alkylkette, Triton X-45 über eine verzweigte C_8H_{17} -Kette. Der Einfluss auf das Phasensystem dieser beiden Surfactants in den Systemen Cyclohexan/Wasser/(NP5+NP10) und Cyclohexan/Wasser/(Triton X-45+NP10) ist jedoch ähnlich. Das ternäre Phasendiagramm für die ME mit Triton X-45 wurde durch Titration der Komponenten schrittweise abgerastert und erstellt. (s. Abbildung 3-1 rechts, links zum Vergleich das Phasendiagramm der ME mit NP5).

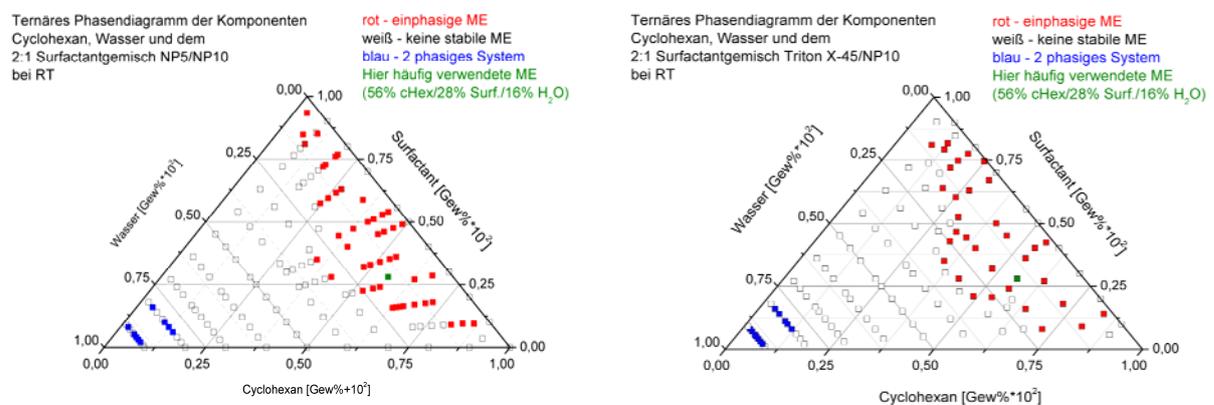


Abbildung 3-1: Ternäres Phasendiagramm von Cyclohexan, Wasser und NP5/NP10 (links) bzw. Triton X-45/NP10 (rechts); rote Punkte markieren Zusammensetzungen bei denen eine einphasige w/o-ME vorliegt.

Beide Phasensysteme weisen einen großen Bereich auf, in dem eine einphasige, isotrope ME (Winsor IV-System) bei RT vorliegt (s. Abbildung 3-1, Bereich mit roten Markierungen). Der grüne Punkt im roten einphasigen Gebiet gibt die Zusammensetzung der ME an, die für die Synthese der Metallsulfid-NP verwendet wurde (im Folgenden ME1 mit 56Gew% cHex /28Gew% des Surfactant-Gemisches/16 Gew% H₂O). Mit 16Gew% H₂O-Anteil verfügt ME1 über einen recht großen Wassergehalt. Dadurch ist es möglich, mit geringen Volumina an ME ausreichende Ausbeuten an NP bei niedrigen Konzentrationen der Precursoren zu gewinnen (Konzentration bezieht sich auf das Volumen an H₂O in der ME). Die Precursorkonzentration beeinflusst maßgeblich die resultierende Partikelgröße. Bei niedrigeren Konzentrationen werden im Allgemeinen kleinere Partikel gebildet. Die im Abschnitt 3.1 angegebenen Precursorkonzentrationen (s. z.B. Tabelle 3-1, c[Metall]) beziehen sich auf den Wassergehalt der ME, nicht auf das Volumen der gesamten Mikroemulsion.

Von Interesse ist die Größenverteilung der Tröpfchen in der Mikroemulsion. Die Mizellenwand wirkt als Barriere für das Partikelwachstum. Sobald ein Nanopartikel, das im Wasserkern einer Mizelle heranwächst, die Größe des vollständigen Wasserkerns erreicht, wird das Wachstum abrupt unterbrochen (eine kleine Aufweitung der Mizelle über den ursprünglichen Radius einer leeren Mizelle hinaus findet statt). Weiteres Wachstum ist nur durch Destabilisierung der Mizelle möglich. Somit gibt der hydrodynamische Radius R_h einer Mizelle (der etwas geringer ist als der tatsächliche gesamte Radius der Mizelle) direkt Aufschluss über das zu erwartende Größenregime der Nanopartikel.

Streumethoden sind generell gut geeignet, um Informationen über Partikelgrößenverteilungen in einer Dispersion zu erhalten. Die Mizellengrößen und Größenverteilungen einer Reihe an ME wurden mit Lichtstremethoden untersucht.[141,214,215] Auch in dieser Arbeit wurde versucht, die Größenverteilung der Mizellen in ME1 mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS, PCS) zu bestimmen. Die DLS-Experimente zeigten, dass die Viskosität der ME1 zu hoch ist, um noch im Geltungsbereich der für die Auswertung zentralen Stokes-Einstein Gleichung zu liegen. Bei einer ME handelt es sich im Prinzip um eine konzentrierte Dispersion, die Stokes-Einstein-Gleichung ist aber nur auf sehr verdünnte Systeme anwendbar. Verschiedene Herangehensweisen an dieses Problem sind in der Literatur dargelegt. Teilweise werden die DLS-Experimente an verdünnten ME durchgeführt.[141,214,216] Die ME wird mit ihrer kontinuierlichen Phase (hier Cyclohexan) verdünnt, bei gleichbleibendem W. Andere Gruppen argumentieren, dass DLS-Experimente an verdünnten ME nicht sinnvoll seien, da die ME auch dann destabilisiert wird, wenn die

ME mit ihrer kontinuierlichen Phase verdünnt wird.[217] Alternativ dazu kann versucht werden, den kollektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen und zusammen mit anderen Modellparametern die starken Partikel-Partikel-Wechselwirkungen (in ME1 attraktive Wechselwirkungen zwischen den Mizelle) zu korrigieren. Erste eigene Messungen ergaben auch, dass die Mizellengröße thermischen Fluktuationen unterliegt. Die Fluktuationen wurden durch den Wärmeeintrag des Lasers in die ME hervorgerufen. Herabsenken der Laserintensität beendete die Fluktuationen.

Trotz der beschriebenen Schwierigkeiten wurden Experimente an mehreren verdünnten Proben der ME1 durchgeführt (s. Abbildung 3-2, s. Abschnitt 2.1 und Abschnitt 2.2.1.4 für Details zur Messapparatur und Streuexperiment). Die Ergebnisse sollten mit Vorsicht betrachtet werden.

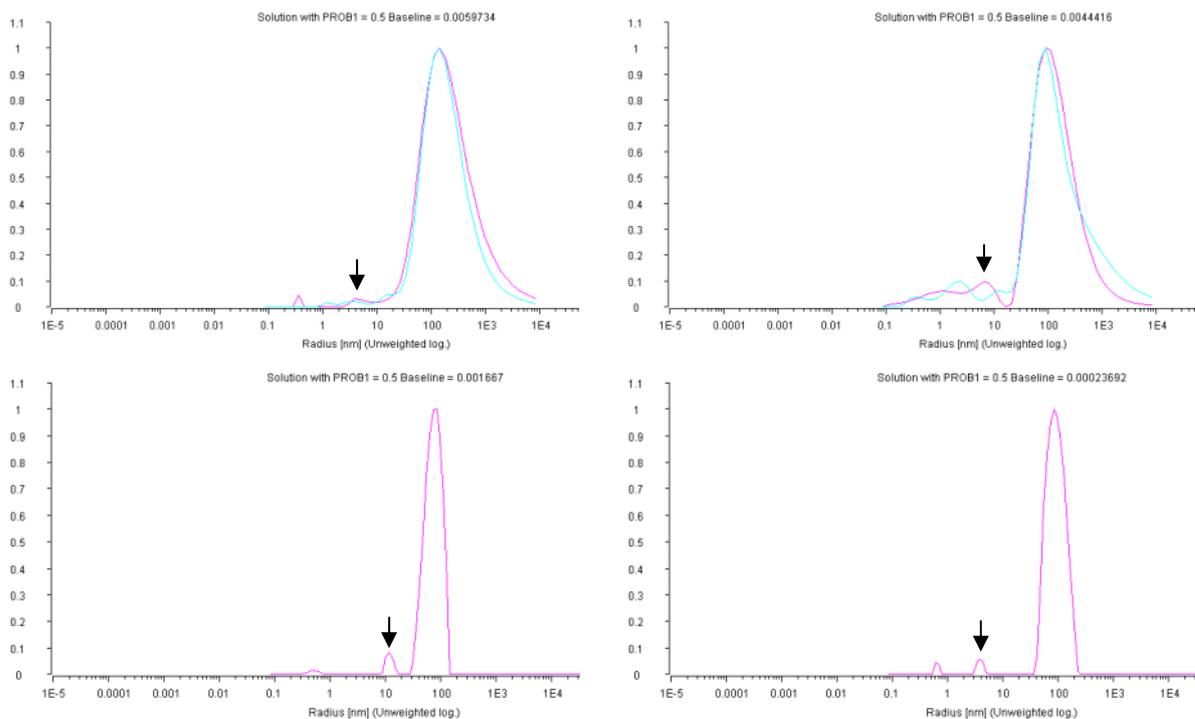


Abbildung 3-2: Auftragung der relativen Intensität des gestreuten Lichts [a.u.] gegen den Radius [nm] (auf logarithmischer Skala); ungewichtete bimodale Größenverteilungen der ME1; (links oben) Verdünnung 1:9; (rechts oben) Verdünnung 1:4; (links unten) Verdünnung 1:7 nach 10 Minuten; (rechts unten) Verdünnung 1:7 nach 16h.

Allgemein wurden für alle Verdünnungen bimodale Verteilungen beobachtet. Die maximalen Streuintensitäten für die beiden Verteilungen wurden im Größenbereich um 2-20nm (markiert durch die schwarzen Pfeile in Abbildung 3-2) und 70nm-200nm detektiert. Streuintensitäten um 1nm und darunter sind nicht relevant. In Abhängigkeit von der Verdünnung, und damit der Konzentration der Tröpfchen, wurden unterschiedliche Ergebnisse für die beiden

Verteilungen beobachtet. Besonders die kleine Streuspezies (markiert durch schwarze Pfeile in Abbildung 3-2) ist stark konzentrationsabhängig. Starke Verschiebungen im bestimmten Radius konnten beobachtet werden. Ob es sich bei der Streuspezies um Mizellen handelt oder andere Streuphänomene, ist unbekannt. Komplexere Streuphänomene könnten die Ursache sein. Die Diffusion dieser Spezies ist sehr schnell und kann wahrscheinlich nicht mehr nach Stokes erklärt werden.

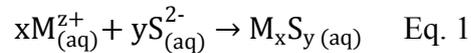
Die größere Streuspezies zeigt ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Verdünnung. Je höher die Verdünnung, desto weiter wird die Verteilung hin zu größeren Werten verschoben. Bei einer Verdünnung von 1:9 lag die maximale Streuintensität bei Größen deutlich über 100nm. Bei einer Verdünnung von 1:4 lag das Maximum bei ca. 70nm. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass Veränderungen in der ME1 bei Verdünnung stattfinden. Dieser Umstand spricht gegen die Verwendung einer Verdünnung zur Bestimmung der Tröpfchengrößenverteilung mittels PCS.

Die abgebildeten Größenverteilungen sind nicht gewichtet (es handelt sich um eine Intensitätsverteilung). Eine Gewichtung (Volumenverteilung oder Anzahlverteilung) ist nur dann sinnvoll, wenn die Art der streuenden Spezies auch bekannt ist. Die beobachtete Streuintensität für die kleine Streuspezies ist allerdings groß. Daraus lässt sich schließen, dass eine große Anzahl dieser Streuspezies vorliegen muss, die die Anzahl der größeren streuenden Spezies weit übertrifft (eine Umwandlung in eine Anzahlverteilung würde eine Reduktion der Fläche des Peaks der großen Streuspezies um den Faktor 10^6 bedeuten).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass DLS als Einzelmethode nicht für die Untersuchung dieses Systems geeignet ist. Die Verdünnung der ME1 mit der kontinuierlichen Phase Cyclohexan führte zu Änderungen in der ME. Die Ergebnisse für die untersuchten verdünnten ME1-Proben können nicht auf die ME1, die für die Synthese verwendet wird, übertragen werden.

3.1.2 Solvothermale Synthese mit dem Sulfid-Precursor TMTMS

Die Synthese der Metallsulfidnanopartikel in der Mikroemulsion beruht auf einer Fällungsreaktion. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



TMTMS ist kommerziell erhältlich. TMTMS ist in Wasser unlöslich, in Cyclohexan hingegen gut löslich. TMTMS liegt damit fast ausschließlich in der Ölphase vor. Als Metallprecursoren werden gut wasserlösliche Metallsalze verwendet. Die Metallionen liegen somit fast ausschließlich in den Wasserkernen vor. TMTMS zersetzt sich bei erhöhten Temperaturen langsam, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit bei steigenden Temperaturen immer stärker zunimmt.[218 - 220] Die Hauptbestandteile der Zersetzungsprodukte sind CS₂ (Carbondisulfid), COS (Carbonylsulfid) und H₂S. Carbonylsulfid wird durch Wasser zu Schwefelwasserstoff und CO₂ hydrolysiert. CS₂ wird über die Zwischenstufe COS bei erhöhten Temperaturen zersetzt und hydrolysiert zu H₂S und CO₂. Die Zersetzung von TMTMS beginnt in der Ölphase. Die Zersetzungsprodukte diffundieren an die Öl/Wassergrenzfläche. Dort werden die Zersetzungsprodukte des TMTMS hydrolysiert. Das eigentliche Fällungsagens, das an der Bildung der Metallsulfide nach Eq. 1 teilnimmt, ist hydrolysiertes H₂S/HS⁻/S²⁻.

Tabelle 3-1 gibt Übersicht über die Ergebnisse der Synthese von CdS-NP mit dem Precursor TMTMS (s. Abschnitt 2.2.3.1 für die experimentelle Durchführung). Der Einfluss von Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Konzentration des Metallprecursors und Zusammensetzung der ME auf die resultierende Partikelgröße der NP wurde untersucht. Dass TMTMS als Quelle für Sulfidanionen geeignet ist, wurde durch die erfolgreiche Synthese von CdS-NP mit dem hydrothermalen Ansatz 1a (nur Wasser, keine ME) in Vorarbeiten bewiesen.[212] Die Reaktionstemperaturen von mindestens 150°C stellen bei der Synthese der CdS-NP sicher, dass keine Thiocarbamatkomplexe als Nebenprodukt gebildet werden.

Mit Ausnahme von 7a wurde immer sowohl die hexagonale (Wurzit-Struktur) und kubische (Sphalerit-Struktur) Phase von CdS identifiziert. Der Polymorphismus von Wurzit/Sphalerit ist gut dokumentiert.[221]

Tabelle 3-1: Übersicht über die Ergebnisse der Synthese von CdS mit dem Sulfidprecursor TMTMS

Probe	Ansatz	T [°C]	t [h]	c[Metall) [mol/l]	Phasen-	Mittlere	Ausbeute [%]
					zusammensetzung (XRD) cub/hex [%]	Kristallitgröße (XRD) cub/hex [nm]	
1a*	CdS	200	66	0,05	15/85	86/48	55
2a*	CdS	200	96	0,31	66/34	47/47	88
3a*	CdS	150	15	0.3	-	20/33	-
4a*	CdS	150	42	0.31	-	42/23	72
5a*	CdS	150	50	0.31	-	51/31	74
6a	CdS	150	52	0.04	-	38/42	61
7a	CdS	150	52	0.025	100/0	23	48
8a	CdS	150	62	0.1	-	37/34	74
9a	CdS	150	52	0.05	63/37	53/19	55
10a	CdS	150	52	0.1	60/40	48/14	67
11a ^x	CdS	150	52	0.05	80/20	30/22	64
12a ^x	CdS	150	52	0.1	77/23	35/38	94
13a	CdS	200	52	0.1	25/75	126/66	56

1a hydrothermaler Ansatz; [*] 1a-5a Ergebnisse aus Diplomarbeit; 2a-5a mit NP5/NP10 Surfactant
[x] ME mit niedrigerem Wassergehalt (60% cHex/30% Surfactant/10% H₂O)

Es handelt sich um einen Polymorphismus in einer Dimension in Richtung der c-Achse. Diese Art der Strukturvielfalt wird als Polytypie bezeichnet, eine Variation der Stapelordnung in einem Partikel. In einem Pulver können nun sowohl Kristallite oder Domänen innerhalb eines Partikels vorliegen, die der kubischen oder hexagonalen Phase entsprechen. Eine weitere Möglichkeit ist eine ungeordnete dichteste Packungsstruktur der CdS-NP, die von der Wurzit- und Sphalerit-Kristallstruktur abweicht. In diesem Fall liegt in Richtung der c-Achse eine zufällige Stapelordnung vor. Im Röntgenbeugungsdiagramm einer ungeordneten dichten Packungsstruktur fehlen charakteristische Reflexe der Wurzit- und Sphaleritstruktur oder sind von geringerer Intensität. Dies ist nicht der Fall für die CdS-NP der Synthese 1a-13a. In den Pulvern liegen somit überwiegend CdS-NP mit kubischer und hexagonaler Struktur vor, die sich auf ganze NP oder Domänen dieser erstreckt. Abbildung 3-3 zeigt beispielhaft das PXRD von Probe 14a, in dem alle Reflexe der beiden CdS Polytypen vorhanden sind.

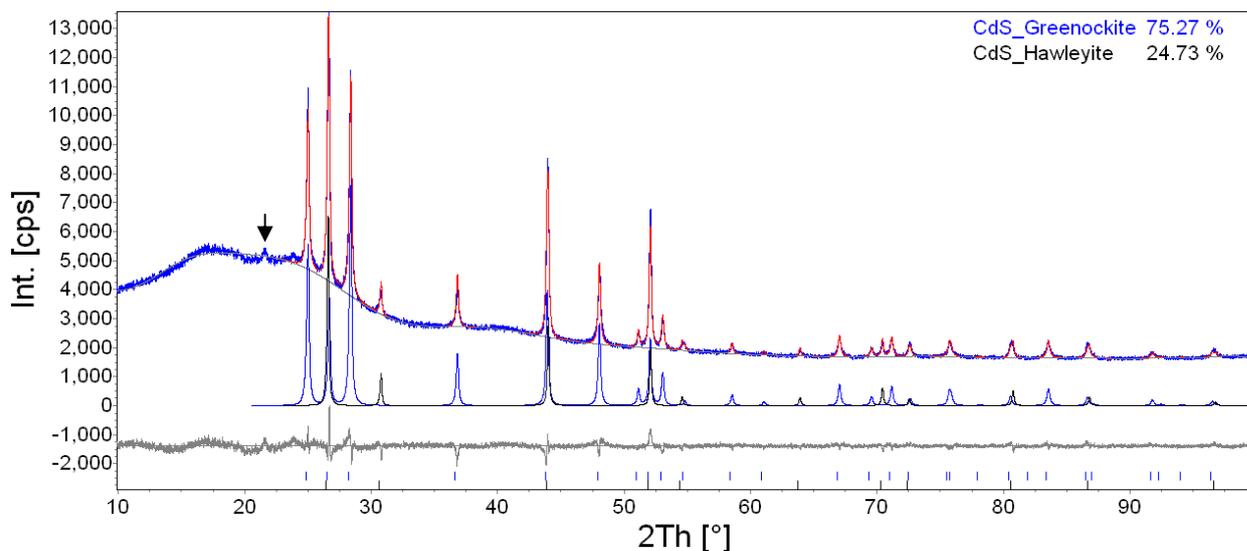


Abbildung 3-3: PXRD von CdS-NP der Probe 13a und Rietveld-Verfeinerung (s. Tabelle 3-1, Probe 13a für Synthesebedingungen; s. auch Abschnitt 2.2.3.1); beide Polytypen sind deutlich nachweisbar, keine fehlenden Beugungsreflexe im Differenzprofil (grau); das PXRD-Diagramm wurde mit der Guinier-Kamera G670 aufgenommen, der Reflex (markiert mit schwarzem Pfeil) wurde verursacht durch den Tesafilm, der zur Probenpräparation eingesetzt wurde.

Entgegen den Erwartungen konnten aus den Daten keine Rückschlüsse gezogen werden, inwiefern die Precursorkonzentration und der W-Wert der ME die resultierende Kristallitgröße und Phasenverteilung beeinflussen. Mit der geringsten Reaktandkonzentration von 0,025mol/l entstand eine rein kubische Phase mit einer Kristallitgröße von 23nm (7a). Höhere Konzentrationen von 0,05mol/l (9a) und 0,1mol/l (10a) führten zur Bildung größerer kubischer Nanopartikel und einer nun auch gebildeten hexagonalen Phase mit deutlich kleineren Kristallitgrößen von 14nm resp. 19nm. Der Anteil an der hexagonalen Phase nimmt bei höheren Reaktandkonzentrationen tendenziell zu (vgl. 9a/10a und 11a/12a). Der Unterschied von 3% ist jedoch gering und statistisch nicht relevant. Die Ansätze 11a/12a wurden mit der ME2 (die über einen geringeren Wassergehalt als ME1 verfügt, s. Abschnitt 2.2), durchgeführt. Die Mizellengröße ist theoretisch verkleinert, die resultierenden Kristallitgrößen sollten daher etwas kleiner sein, als bei den Vergleichsansätzen 9a/10a. Die Kristallitgröße der kubischen Phase nahm deutlich von 53nm/48nm nach 30nm/35nm ab, gleichzeitig nahm die Kristallitgröße der hexagonalen Phase von 14nm/19nm auf 22nm/38nm deutlich zu. Der Phasenanteil der hexagonalen Phase nahm außerdem, verglichen mit 9a/10a, um ca. die Hälfte ab. Die Schwankungen in den Kristallitgrößen sind sehr groß. Untersuchungen an einem ähnlichen System haben gezeigt, dass die Änderung in der Mizellengröße von ME2 ungefähr in dem Bereich von 10nm liegen sollte.[142]

Kristallitgrößenänderungen von über 20nm sind daher nicht plausibel. Auch die großen Unterschiede der Kristallitgrößen der kubischen und hexagonalen Phase (z.B. für 9a) lassen sich nicht durch Partikelwachstum in ähnlich dimensionierten Zellen erklären.

Auffällig ist auch das ähnliche Ergebnis des Ansatzes 13a und des hydrothermalen Ansatzes 1a. Beide Reaktionen wurden bei 200°C durchgeführt. Für 13a wurden Kristallite geformt, die noch größer sind als die Kristallite des hydrothermalen Ansatzes. In beiden Fällen liegt ein kleiner Anteil an sehr großen kubischen Kristalliten vor, der Hauptteil besteht aus hexagonalem CdS mit einer Kristallitgröße von 48nm bzw. 66nm. Die höhere Reaktionstemperatur hat zur Bildung deutlich größerer NP geführt. Zwar betrug die Precursorkonzentration des Ansatzes 1a nur die Hälfte des Ansatzes 13a, aber damit lässt sich nicht erklären, warum die Kristallite aus der ME deutlich größer sind als die des hydrothermalen Ansatzes. Eine Beschränkung des Partikelwachstums durch Mizellen für Ansatz 13a war nicht mehr gegeben.

Daher wurde das Phasenverhalten der ME1 unter Reaktionsbedingungen optisch beobachtet (s. Abschnitt 2.2.1.3). Unter solvothermalen Bedingungen wurde bei 85-90°C eine Phasenseparation in der zu diesem Zeitpunkt vollständig milchweißen ME1 beobachtet. Die obere Phase klärte sich etwas auf, die untere Phase blieb milchweiß. In dem Temperaturbereich zwischen 150°C und 200°C trat eine völlige Klärung der unteren Phase ein, die obere Phase blieb leicht trüb. Das Volumen der unteren Phase entsprach zum Schluss ungefähr dem Volumen an Wasser in der ME. Die genaue Zusammensetzung der Phasen zu den unterschiedlichen Zeitpunkten ist nicht bekannt. Aus den Beobachtungen kann jedoch geschlossen werden, dass die ME1 unter solvothermalen Bedingungen nicht stabil ist und die Bildung der Nanopartikel wohl größtenteils in einer separaten, mizellenfreien, wässrigen Phase stattfindet. Die solvothermale Mikroemulsionsynthese mit dem hier verwendeten System ist damit eher einer hydrothermalen Synthese ähnlich. In einem solchen System nimmt die Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die resultierende Kristallitgröße. Dieses Verhalten wurde auch bei den besprochenen Synthesen beobachtet (vgl. 10a/13a). Die geringe Kontrolle über die Kristallitgrößen deckt sich auch mit Beobachtungen aus der Literatur für Synthesen mit Mikroemulsionen unter solvothermalen Bedingungen.[123] Hier wurde die Natur der ME unter Reaktionsbedingungen jedoch nicht genauer untersucht.

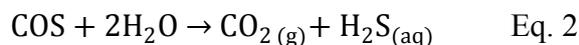
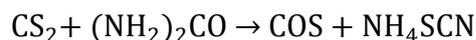
Weitere Schwierigkeiten bei den solvothermalen Mikroemulsions-synthesen mit TMTMS traten bei den Versuchen auf, das Reaktionssystem auf andere Metalle anzuwenden. So ließen sich z.B. keine Indiumsulfide darstellen (s. Tabelle 3-2, 15a). Das Hauptprodukt bestand aus unbekanntem Komplexen. Auch weitere Experimente mit anderen Metallen zeigten, dass Komplexbildung und niedrige Ausbeuten die Regel sind. Für viele Systeme müsste die Reaktionstemperatur und Reaktionszeit individuell bestimmt werden. Stark variierende Reaktionsbedingungen, besonders in Bezug auf die Reaktionszeit und Reaktionstemperatur, sind in Hinsicht auf Hochdurchsatz-Experimente aber nur schwierig zu realisieren.

Daher wurde mit der Suche nach einem neuen Precursor für die Synthese von Metallsulfiden in einer ME begonnen (s. Abschnitt 3.1.3).

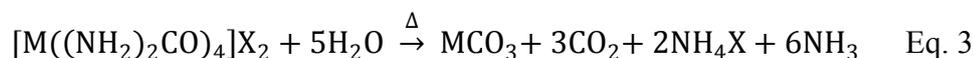
Tabelle 3-2: Weitere Ergebnisse zur Synthese von anderen Metallsulfid-NP als CdS mit dem Sulfidprecursor TMTMS

Probe	Ansatz	T [°C]	t [h]	c[Metall] [mol/l]	Phasen (XRD)	Mittlere Kristallitgröße (XRD) cub/hex [nm]	Ausbeute [%]
14a	(Cd _{0,8} Zn _{0,1} Mn _{0,1})S	150	62	0.0312/0.0039/ 0.0039	CdS	15/8	84
15a	In ₂ S ₃	150	62	0,05	10% In(OH) ₃ + Komplexe	-	64

Neben den Versuchen mit TMTMS wurden auch noch einige Experimente mit dem bekannten Precursor Carbondisulfid (CS₂) als Sulfidanionenquelle durchgeführt (s. Tabelle 3-3; s. experimentelle Durchführung in Abschnitt 2.2.3.2).[122,123,218,219] Ansatz 16a zeigt, dass 150°C als Reaktionstemperatur nicht ganz ausreichen. CdS-NP werden erst zuverlässig bei höheren Temperaturen gebildet. Vergleichbare Ergebnisse zur TMTMS-Synthese werden erlangt bei einer Temperatur von 200°C und einer Reaktionszeit von 15h (s. 18a). Kürzere Reaktionszeiten bei 200°C führen auch zur Bildung unbekannter Komplexe. CS₂ kann mehrere Komplexformen mit fast allen Übergangsmetallionen bilden und verschiedene Insertions- und Disproportionierungsreaktionen eingehen.[222,223] Metallkomplexe mit COS sind selten. Die Art der hier vorliegenden Komplexe ist unbekannt. ZnS-NP werden hingegen auch bei kürzeren Reaktionszeiten bei 200°C ohne Verunreinigung durch Komplexe gebildet (vgl. 21a und 17a). Zhang und Gao setzten in ihrem hydrothermalen Mikroemulsionsansatz CS₂ in Verbindung mit Harnstoff ein, um kontrolliert das Fällungsreagenz H₂S zu erzeugen.[122]



Eigene Experimente mit diesem System führten neben der Bildung von CdS auch immer zur Bildung von größeren Mengen an Cadmiumcarbonat (s. 19a/20a). Zhang und Gao führten die Synthese in zwei Schritten bei 90°C (für 16h) und 130°C durch. Die Reaktion von CS₂ und Harnstoff kann nur an der Grenzfläche von Wasser und Öl stattfinden, da CS₂ nur in Öl und Harnstoff nur in Wasser gelöst vorliegt. Harnstoff bildet mit Metallionen Komplexe, die bei erhöhten Temperaturen (>80°C) zu Metallcarbonaten reagieren können.[122,224,225]



Damit treten die Reaktionen nach Eq. 2 und Eq. 3 in Konkurrenz zueinander. Die Bildung der Cadmiumcarbonate im vorliegenden Fall könnte auf die hohen Reaktionstemperaturen von 150°C bzw. 200°C zurückgeführt werden. Die Metall-Harnstoff-Komplexe können sich ungehindert im wässrigen Medium bilden und zersetzen sich nach Eq. 3 bei Temperaturen größer 90°C (unter der Annahme, dass die von Zhang und Gao berichtete Reaktionstemperatur von 90°C eine Obergrenze darstellt, bei der noch keine Zersetzung der Komplexe stattfindet). Außerdem ist die Dosierung von CS₂ aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit schwierig. Unterstöchiometrischer Einsatz an CS₂ könnte die Bildung von Carbonaten weiter unterstützt haben.

Tabelle 3-3: Überblick zu den Ergebnissen der Synthese von Metallsulfid-NP mit dem Sulfidprecursor CS₂

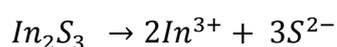
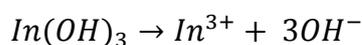
Probe	Ansatz	T	t	c[Metall]	Phasen (XRD)	Mittlere Kristallitgröße (XRD)	Ausbeute [%]
		[°C]	[h]	[mol/l]		cub/hex [nm]	
16a	CdS	150	60	0,1	CdS + unbekannt	14/-	9
17a	CdS	200	4,5	0,1	unbekannt	-	-
18a	CdS	200	15	0,05	CdS	49/41	80
19a*	CdS	150	64,5	0,05	CdS + CdCO ₃	25/27	51
20a*	CdS	200	15	0,05	CdCO ₃ + CdS	-/29	48
21a	ZnS	200	4,5	0,1	ZnS	18/10	15
21b	In ₂ S ₃ , pH3	200	9	0,05	In(OH) ₃ + unbekannt	-	19

[*] Für die Ansätze 19a-20a wurde CS₂ und (NH₂)₂CO eingesetzt

Die Synthese von In₂S₃ wurde ebenfalls untersucht. Für den TMTMS Ansatz 15a und den CS₂ Ansatz 21b wurde die Bildung von kleinen Mengen an In(OH)₃ (Im $\bar{3}$, ASTM 85-1338) und einer unbekannt kristallinen Phase beobachtet. Die wässrige Phase von Ansatz 21b war auf einen pH von 3 eingestellt worden.

Die Bildung von Metallhydroxiden kann in Konkurrenz zur Fällung von Metallsulfiden stehen. Die vollständige Fällung von manchen Sulfiden gelingt nur in bestimmten pH-Bereichen. Die Fällungsreaktionen mit H₂S verfügen über ein vom pH-Wert abhängiges Gleichgewicht. Dieser Umstand kann bei der Planung von Synthesen mit einbezogen werden. So können pH-Einstellungen des Reaktionsmediums vorgenommen werden, die die Bildung von Sulfiden begünstigen. Daher wurden soweit möglich die Löslichkeitskonstanten der Übergangsmetallhydroxide und Übergangsmetallsulfide zusammengetragen.[172,226 - 234] Die Werte sind in Periodensystem-ähnlicher Form dargestellt. Die Farben der Kästen zeigen die Literaturquelle an (s. Abschnitt 5.1). Die Werte geben qualitative Hinweise und können als Grundlage für die Berechnung der ungefähren Größe der Löslichkeit dienen.

Die Problematik der In(OH)₃-Bildung bei den Ansätzen 15a und 21b soll hier mit Hilfe von Löslichkeitsdiagrammen für In(OH)₃ und In₂S₃ betrachtet werden (s. Abbildung 3-4 und Tabelle 3-4). Die Löslichkeitsdiagramme wurden ausgehend von den Reaktionsgleichungen



erstellt. Für die Löslichkeitsprodukte ergibt sich:

$$K_L = [In^{3+}][OH^-]^3 \text{ Eq. 4}$$

$$K_L = [In^{3+}]^2[S^{2-}]^3 \text{ Eq. 5}$$

Die pH-Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes von $In(OH)_3$ ergibt durch Umformen des Ionenproduktes von Wasser nach $[OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$$

und anschließender Substitution von $[OH^-]$ in Eq. 4 und umformen nach $[H^+]$ (s. Eq. 6).

$$[H^+] = \sqrt[3]{\frac{[In^{3+}]}{K_L} K_W} \text{ Eq. 6}$$

Für In_2S_3 ergibt sich die pH-Abhängigkeit des Löslichkeitsprodukts aus der basischen Wirkung der S^{2-} -Anionen, die durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Daraus ergibt sich für die Gesamtdissoziationskonstante:

$$K_S = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \text{ Eq. 7}$$

Durch Umformen von Eq. 7 nach $[S^{2-}]$ und anschließende Substitution von $[S^{2-}]$ in Eq. 5 erhält man durch Umformen nach $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{[In^{3+}]^{1/3}[K_S]^{1/2}[H_2S]^{1/2}}{K_L^{1/6}} \text{ Eq. 8}$$

Tabelle 3-4: Löslichkeitsprodukte [235] und (Gesamt-)dissoziationskonstanten [226], die für die Berechnung der Löslichkeitsdiagramme verwendet wurden; [*] bei 150°C und 5bar Reaktionsdruck.

Stoff	K_L	$K_S (K_W)$
$In(OH)_3$	$10^{-32,8}$	-
In_2S_3	10^{-77}	-
H_2S	-	$10^{-19,8}$
H_2O	-	$(10^{-10,5})^*$

Für die In_2S_3 -Fällung wurde eine H_2S -Konzentration von $0,01\text{mol/l}$ angenommen. Die H_2S -Konzentration wurde bewusst niedriger gewählt als die eingesetzte Konzentration an Sulfidprecursoren. Auf diese Weise sollte simuliert werden, dass H_2S erst langsam durch die solvothermalen Reaktionsbedingungen freigesetzt wird. Für K_w wurden Werte bei 150°C und 5bar verwendet, um den solvothermalen Reaktionsbedingungen Rechnung zu tragen. Auf die Korrektur für das Gleichgewicht der H_2S -Dissoziation wurde verzichtet, da es kaum zuverlässige Werte bei erhöhten Temperaturen und Drücken gibt. Aus Abbildung 3-4 wird ersichtlich, dass In_2S_3 bei einem pH-Wert von 3 (und einer H_2S -Konzentration von $0,01\text{mol/l}$) gefällt werden kann, $\text{In}(\text{OH})_3$ unter Standardbedingungen bei diesem pH-Wert aber keinesfalls gebildet wird. Unter den vorliegenden solvothermalen Reaktionsbedingungen ist die Fällung von $\text{In}(\text{OH})_3$ hingegen sehr wohl möglich. Um die Bildung der Indiumhydroxide zu vermeiden, hätte ein noch niedrigerer pH-Wert in den Mizellen realisiert werden müssen, um zusätzlich die solvothermalen Reaktionsbedingungen zu kompensieren. Natürlich ist anzumerken, dass das Konzept des pH-Wertes nicht auf die Mikroemulsion übertragen werden kann. Bei der Mikroemulsion handelt es sich im Wesentlichen um ein Gemisch aus organischen Lösemitteln mit einem geringen Anteil an Wasser. Für dieses Medium existiert kein Standard zur pH-Messung. Das Konzept der pH-Skala ist nicht ohne Weiteres anwendbar.[236] Als Anhaltspunkt für den pH-Wert in den Wasserkernen kann aber sicherlich der pH-Wert des Wassers genommen werden, welches beim Ansetzen der ME verwendet wurde.

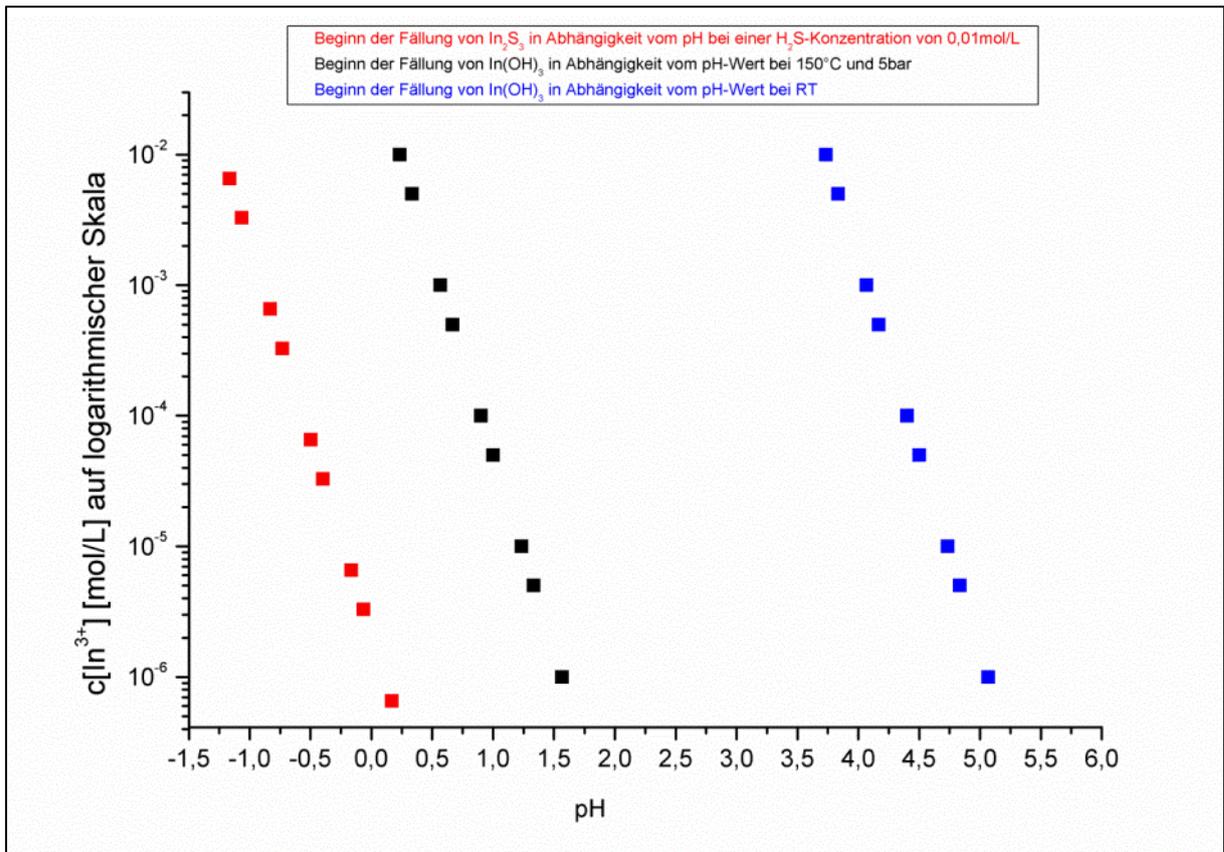


Abbildung 3-4: Löslichkeitsdiagramm; pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von In_2S_3 bei einer H_2S -Konzentration von 0,01 mol/L (rot) und $\text{In}(\text{OH})_3$ (schwarz und blau); bei einem pH von 3, RT und Standarddruck würde nur In_2S_3 gefällt werden (s. rot und blau); unter den solvothermalen Reaktionsbedingungen können sowohl $\text{In}(\text{OH})_3$ als auch In_2S_3 gefällt werden.

3.1.3 Mikroemulsionssynthese mit Lawessons Reagenz

Bei der Suche nach einem Ersatz für die Sulfidionenquelle TMTMS stand im Vordergrund, dass die Fällungsreaktion der Sulfide in dem Temperaturbereich stattfindet, in dem die ME1 als Winsor System IV vorliegt. Die Mizellenstruktur der ME sollte keine drastischen Änderungen durch die Reaktionsbedingungen erfahren. Gleichzeitig sollte die Freisetzung von H_2S kontrolliert erfolgen und mit ausreichenden Reaktionsraten ablaufen. Als potentielle Sulfidionenquelle wurde 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-dithione (bekannt als Lawessons Reagenz, LR) identifiziert. LR wird in der klassischen organischen Synthese zur Thionierung von Carbonylverbindungen eingesetzt und aus Anisol und Phosphor(V)sulfid hergestellt.[237] LR ist kommerziell erhältlich. Die Thionierungsreaktionen werden in organischen Lösemitteln durchgeführt. LR ist in vielen organischen Lösemitteln, meist durch Erhitzen, gut löslich. In Kontakt mit Wasser wird wie bei Phosphor(V)sulfid das gewünschte Fällungsreagens H_2S freigesetzt.[172] LR liegt bei

Raumtemperatur in Lösung zum überwiegenden Teil in dimerer Form vor und befindet sich im Gleichgewicht mit zwei mesomeren Monomeren. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei Erhöhung der Temperatur in Richtung der monomeren Form. Die Strukturen von LR und eine mögliche Form der Freisetzung von H₂S aus LR bei Kontakt mit Wasser sind in Abbildung 3-5 dargestellt.

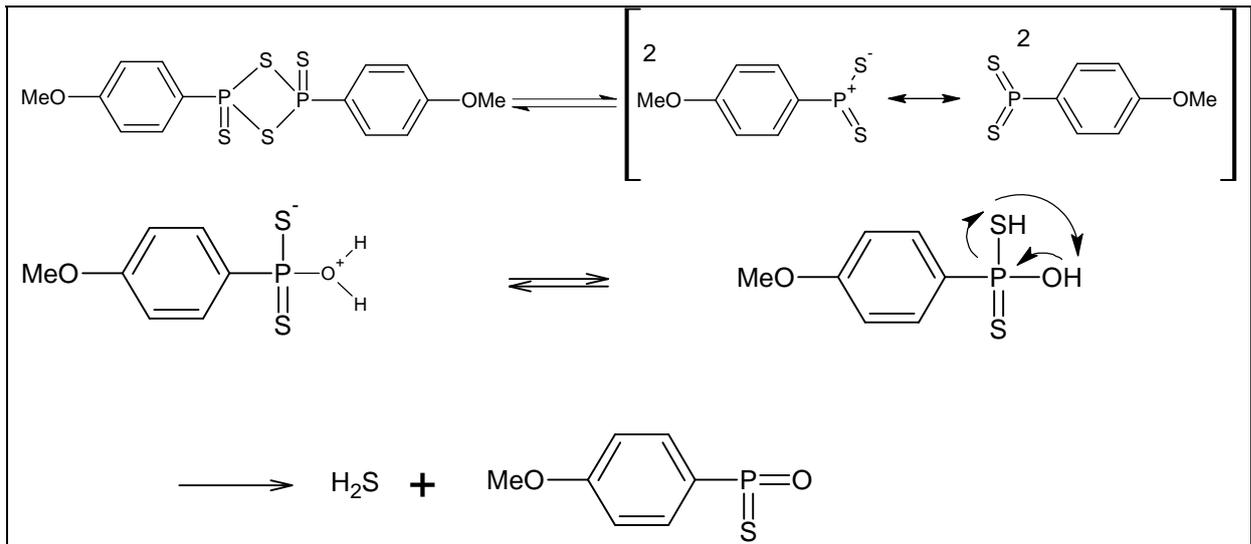


Abbildung 3-5: Kontrollierte Freisetzung des Fällungsreagenz H₂S durch Hydrolyse von LR.

Die Durchführung der Experimente ist in Abschnitt 2.2.4 beschrieben. Erste Testexperimente zur Fällung von Metallsulfiden mit LR wurden in Wasser und Cyclohexan durchgeführt. LR löst sich in den beiden Lösemitteln nicht bei RT. In Cyclohexan löst sich LR langsam bei Temperaturen >40°C. LR zersetzt sich bei RT langsam in Wasser. Bei Temperaturen von 60°C schreitet die Zersetzung schnell voran. Die Fällung von Kupfersulfiden wurden in Cyclohexan und Wasser bei 50°C beobachtet. In Wasser kommt es innerhalb von wenigen Stunden zur Fällung von wenig kristallinem Kupfersulfid. Die Kristallstruktur der gebildeten Produktphase kann anhand der PXRD-Daten nicht genau bestimmt werden. Unter der Annahme, dass das eingesetzte Cu(II)-Salz nicht zu Cu(I) reduziert wurde, handelt es sich bei der Produktphase um CuS (Covellin). In reinem Cyclohexan lief die Fällung wesentlich langsamer ab. Die Reaktionszeit lag in der Größenordnung von einem Tag. Anhand der PXRD-Daten wurde CuS identifiziert (s. Abbildung 3-6). Es ist anzunehmen, dass Spuren an Wasser im Cyclohexan und das Kristallwasser des Kupferprecursors langsam H₂S aus LR freisetzen.

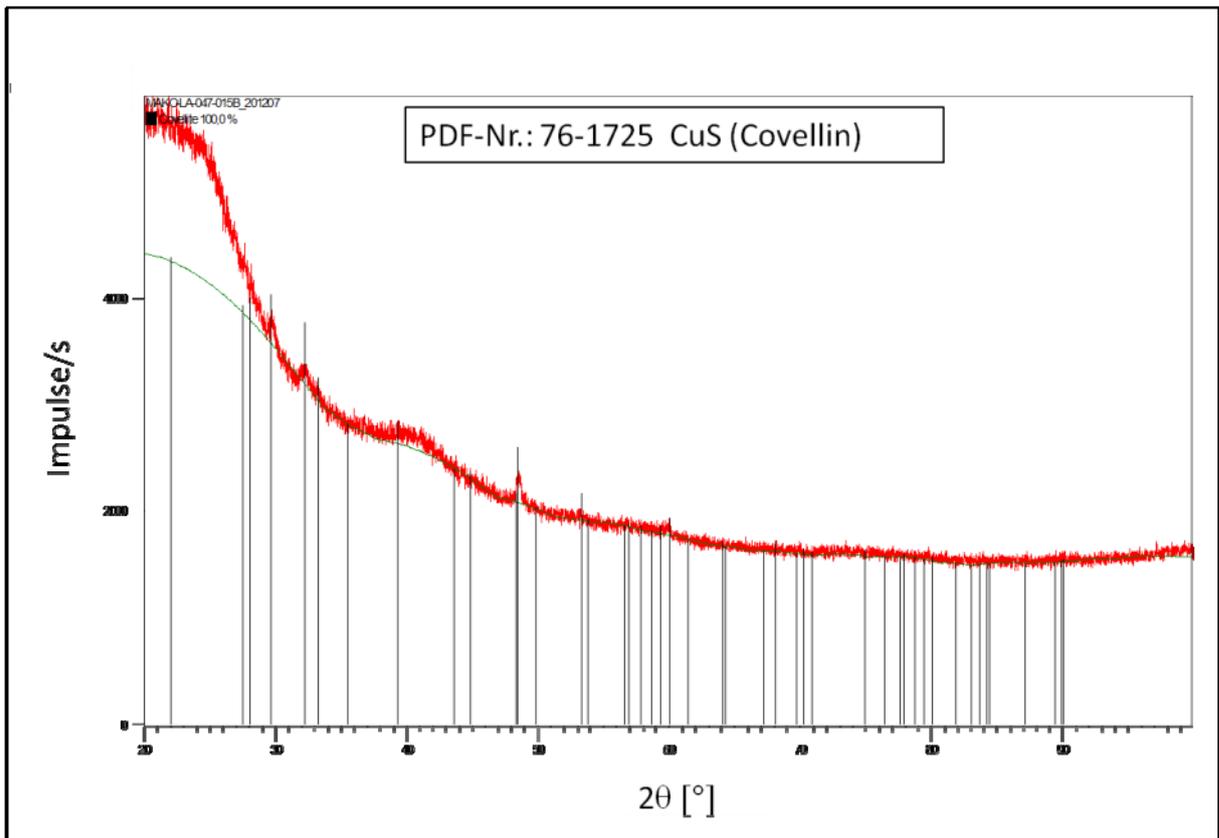


Abbildung 3-6: PRXD-Diagramm von Kupfersulfid gefällig aus Cyclohexan mit LR bei 50°C; starker Untergrund ist bedingt durch den Probenträger aus Tesafilm.

Die Fällung von Indium(III)sulfid mit LR wurde auch in Wasser untersucht (vgl. Abschnitt 3.1.2). TEM-Untersuchungen an dem Fällungsprodukt zeigten, dass sich fast vollständig amorphes In_2S_3 gebildet hatte (s. Abbildung 3-7). Dem ersten schwachen Beugungsring mit dem durchschnittlichen d-Wert von 0,1884nm konnte die Kristallstruktur $F\bar{4}3m$ von In_2S_3 zugeordnet werden. PXR-Daten beinhalten keinen Hinweis auf $\text{In}(\text{OH})_3$. Aus dem EDX-Spektrum wird außerdem anhand der Peaks für C, O und P ersichtlich, dass organische Zersetzungsprodukte von LR, die Phosphor enthalten, im Fällungsprodukt nach der Aufarbeitung noch enthalten sind.

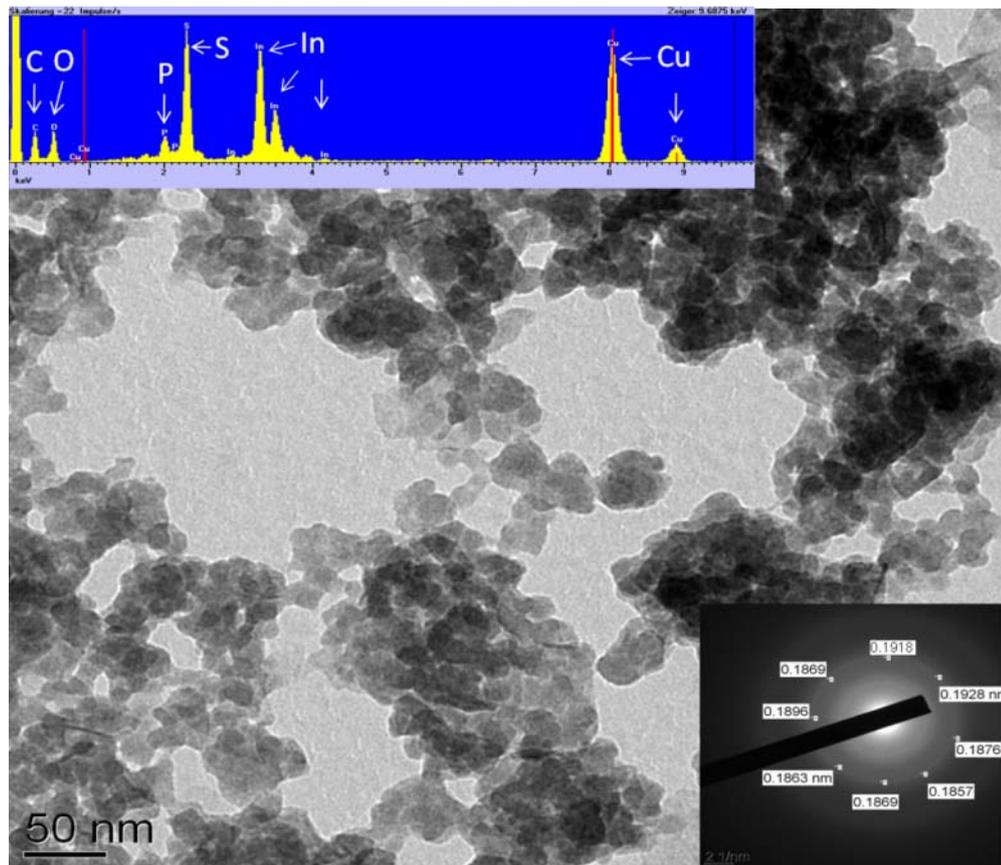


Abbildung 3-7: TEM-Aufnahmen von amorphem In_2S_3 , das aus Wasser mit LR bei 50°C gefällt wurde; TEM-EDX zeigt In- und S- Zusammensetzungen mit kleinen Anteilen an P, C und O (organische Zersetzungsprodukte von LR); Cu wird durch den Cu-Probenträger bedingt.

Die Vorexperimente in Wasser hatten bewiesen, dass LR ein potentieller Kandidat für die kontrollierte Fällung von Metallsulfiden ist. In Tabelle 3-5 sind die Ergebnisse zur Mikroemulsionssynthese von Metallsulfid-NP mit LR aufgeführt. Die Versuche zur Synthese von CdS-NP (Ansatz 22a-25a) und ZnS-NP (26a-29a) zeigten, dass lange Reaktionszeiten für die quantitative Fällung der Metallsulfide nötig sind. Außerdem benötigt die Bildung der NP eine Mindest-Reaktionstemperatur. CdS-NP wurden bei einer Reaktionstemperatur von 41°C nicht gebildet (23a). Bei der amorphen Phase handelt es sich wahrscheinlich um einen unbestimmten Komplex aus Cadmiumionen und LR. LR und seine Derivate bilden mit zweiwertigen Übergangsmetallionen bereitwillig Komplexe.[238,239] Bei einer Reaktionstemperatur von $43\text{-}46^\circ\text{C}$ wurde trotz kürzerer Reaktionszeit von 64h bereits eine amorphe CdS Phase gebildet (24a). Erst bei einer Reaktionstemperatur von 51°C wurde nanokristallines CdS gebildet (25a). Hauptsächlich entstand die hexagonale Modifikation von CdS mit einer Kristallitgröße von 5nm, daneben ein kleiner Anteil der kubischen Phase mit einer Kristallitgröße von 19nm. Anhand der Ergebnisse der ZnS-Synthesen lässt sich die

Notwendigkeit einer optimierten Reaktionszeit gut erkennen. Bei einer ausreichend langen Reaktionszeit werden bereits bei 41°C 3nm große kubische ZnS-Kristallite gebildet (28a). Bei verkürzten Reaktionszeiten ergaben sich jedoch weder bei höheren Precursorkonzentrationen und/oder Reaktionstemperaturen ZnS-NP in nennenswerten vom Reaktionsmedium abtrennbaren Quantitäten (26a/27a).

Eine Methode, die Kristallinität eines Produktes zu verbessern, ist die Reaktionstemperatur zu erhöhen. Im Fall der CdS-Synthesen war es möglich, durch Anhebung der Reaktionstemperatur, ausgehend von unbekanntem amorphen Cd-LR Komplexen bei 41°C über amorphes CdS bei 43-46°C, zu nanokristallinem CdS bei 51°C zu gelangen. Nanokristallines kubisches ZnS wurde bereits bei der niedrigsten untersuchten Reaktionstemperatur gebildet. Zn-LR-Komplexe wurden nicht gebildet. Auffällig war hier eher der starke Einfluss der Reaktionszeiten. Die niedrigen Reaktionsraten in der ME hängen von mehreren Faktoren ab. In den Vorexperimenten mit Wasser und Cyclohexan zeigte sich bereits, dass Reaktionen in Cyclohexan deutlich länger dauern. Für diese Reaktion werden die langen Reaktionszeiten auf die langsam fortschreitende Zersetzung von LR zurückgeführt, bedingt durch die limitierte Menge an Wasser, die zur Reaktion mit LR zur Verfügung steht. In der ME ist Wasser fast ausschließlich in den Mizellen enthalten. LR kann also nur an der Öl/Wasser-Grenzschicht zersetzt werden. Die Menge an LR, die an der Öl/Wasser-Grenzschicht zersetzt werden kann, wird weiter limitiert durch die mäßige Löslichkeit an LR in Cyclohexan bei den diskutierten Reaktionstemperaturen. Die Geschwindigkeit der Fällungsreaktion wird also limitiert durch die Rate mit der H₂S gebildet wird. Die Entstehung unterschiedlich stabiler Metallionen-LR-Komplexe zögert die Fällung der Metallsulfide sicherlich weiter hinaus.

Tabelle 3-5: Übersicht über die Ergebnisse der ME-Synthesen mit dem Sulfidanionenprecursor LR

Probe	Ansatz	T	t	c _{Metal/} LR	Phasenzusammen- setzung (XRD)	Mittlere Kristallitgröße (XRD)	Ausbeute
		[°C]	[h]	[mol/l]	kub/hex [%]	[nm]	[%]
22a	(Cd _{0,9} Cu _{0,1})S	46	24	0,1/0,3	amorph	-	-
23a	CdS	41	96	0,1/0,12	amorph	-	239
24a	CdS	43-46	64	0,1/0,1	amorph	-	112
25a	CdS	51	96	0,1/0,12	6/94	19/5	>99
26a	ZnS	44-47	24	0,1/0,1	keine Reaktion	-	-
27a	ZnS	44-47	24	0,3/0,3	-	-	<1
28a	ZnS	41	96	0,1/0,12	100/0	3/-	48*
29a	ZnS	51	96	0,1/0,12	23/77	3/7	>99

(*) Verminderte Ausbeute aufgrund eines experimentellen Fehlers

Auffallend sind auch die Unterschiede in der Phasenzusammensetzung der Ansätze 28a und 29a. Die Auswertung der PXRD ließ darauf schließen, dass bei einer Reaktionstemperatur von 41°C ausschließlich sehr kleine kubische ZnS-NP gebildet wurden. TEM-Untersuchungen zeigten etwas größere, unregelmäßig geformte, agglomerierte Kristallite (s. Abbildung 3-8). Die Größe der Kristallite variiert stark, liegt im Allgemeinen aber unter 10nm. Der im EDX nachgewiesene Gehalt an P und O könnte ein Hinweis auf adsorbierte Moleküle sein, die als Zersetzungsprodukt von LR entstehen und bei der Aufarbeitung nicht von den NP-Oberflächen entfernt werden. Bei der um 10°C erhöhten Reaktionstemperatur des Ansatzes 29a besteht die Hauptphase nun aus 7nm großen hexagonalen ZnS-NP (77%) und einem geringeren Anteil an unverändert 3nm großen kubischen ZnS-NP (33%). Die Partikelgrößen bleiben insgesamt klein. Der ausgeprägte Polymorphismus der Sphalerit/Wurzit-Strukturen und ungeordneter dichtester Packungsstrukturen wurden bereits an CdS diskutiert (s. 3.1.2, besonders Abbildung 3-3). An dieser Stelle soll kurz am Beispiel von ZnS-NP (28a/29a) theoretisch betrachtet werden, welche Faktoren Einfluss auf die Phasenverteilung nehmen können. Die Stabilität der Struktur von nanokristallinem ZnS wird stark beeinflusst von den Bedingungen, unter denen ihre Bildung stattfindet.[240] Das Volumenmaterial von ZnS ist in seiner kubischen Kristallstruktur (Sphalerit) etwas stabiler als in der hexagonalen Struktur (Wurzit). Wurzit ist die thermodynamisch stabilere Phase für Temperaturen über 1020°C. Für sehr kleine Partikelgrößen wird die Partikelgröße zu einer

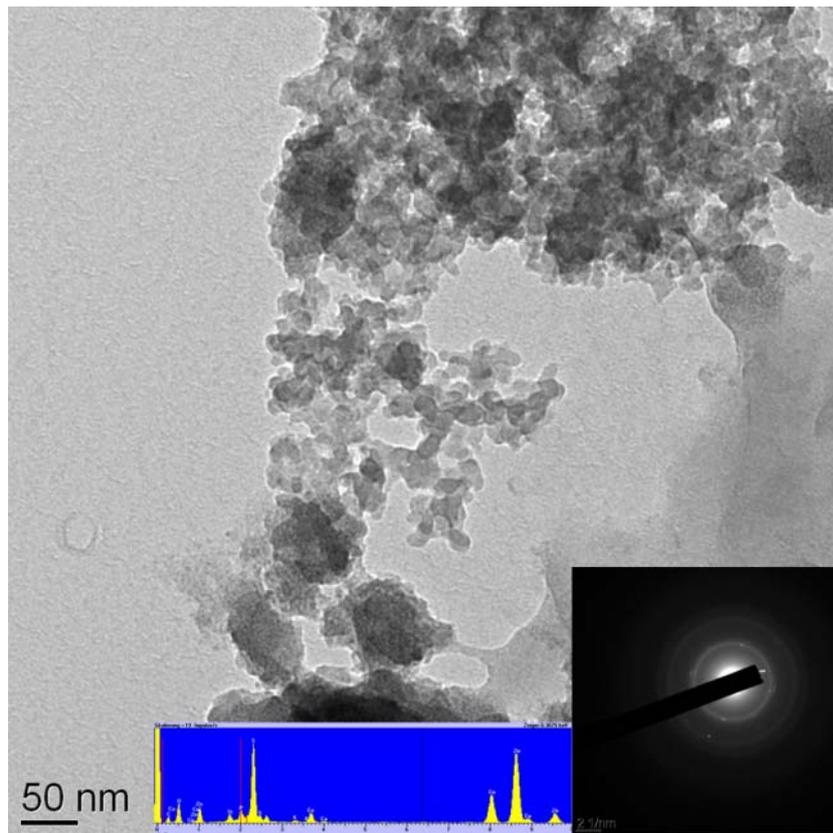


Abbildung 3-8: TEM-Aufnahme von Probe 28a und zugehörige EDX-Elementanalyse; agglomerierte ZnS-Kristallite mit einer breiten Partikelgrößenverteilung; EDX-RFA bestätigt Gehalt an Zn und S und kleineren Mengen an P, C und O.

thermodynamischen Zustandsvariable, die beträchtlichen Einfluss auf die Phasenstabilität nehmen kann. Die völlige Umkehrung des Phasenstabilitätsverhaltens wurde z.B. für TiO_2 berichtet.[241] Molekulardynamische Modellierungen (MD-Modellierungen) zeigten, dass für 3nm große ZnS-NP bei 300K die Wurzit-Struktur um ungefähr 10kJ/mol stabiler ist als die Sphalerit-Struktur. Die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung ist mit 5kJ/mol klein.

Die ZnS-NP erfahren in der ME-Synthese in erster Näherung eine wässrige Umgebung. Die Adsorption von Wasser auf den Oberflächen der NP ist wahrscheinlich. MD-Modellierungen ergaben, dass adsorbiertes Wasser die Sphalerit- und Wurzit-Struktur im Partikelgrößenbereich von 2-7nm bei 300K unterschiedlich stabilisiert.[240] In Anwesenheit von Wasser sind 3nm ZnS-NP in der Sphalerit-Struktur stabiler als in der Wurzit-Struktur. Während im Vakuum die Wurzit-Struktur bis zu einer Größe von ungefähr 7nm die stabilere Modifikation ist, ist sie in Anwesenheit von Wasser erst ab ungefähr 5nm stabiler als Sphalerit (unter der Einschränkung, dass das Ergebnis der Modellrechnung nur gültig ist für bis zu drei H_2O -Moleküle pro 1nm^2 , mehr adsorbierte Wassermoleküle würden eventuell

wieder zu einer stabileren Sphaleritphase führen). Huang und Banfield führten auch bei 225°C unter hydrothermalen Bedingungen Experimente durch, die zeigten, dass sich Sphalerit-NP teilweise in Wurzit mit einer Domänengröße von 7nm umwandelten.[242] Die Phasenumwandlung von Volumenmaterialien ist komplex und abhängig von der Defektkonzentration in den Materialien. In NP sind Phasenumwandlungsvorgänge einfacher. Phasentransformationen, die aus einem Defekt heraus entstehen, müssen nur eine kleine Wegstrecke zurücklegen, bevor sie an der Oberfläche des Partikels zu Tage treten. Die Kinetik der Phasenumwandlung ist damit für kleine Nanopartikel sehr schnell und direkt abhängig von der Nanopartikelgröße.[240,242]

Bei der Synthese von NP in einer ME kann der Surfactant starken Einfluss auf das Kristallwachstum nehmen. Bevorzugte Adsorption an bestimmten Kristallflächen könnte in diesem Fall auch das Gleichgewicht zwischen Sphalerit und Wurzit beeinflussen. Dabei spielt auch die Temperatur eine Rolle. Die Reaktionstemperatur von 41°C liegt knapp unterhalb des sichtbaren Trübungspunktes der ME. Die Tröpfchen sind etwas größer als bei Raumtemperatur. Die Struktur der ME1 bei 51°C ist nicht bekannt. Stärkere Verformungen der Tröpfchen sind aber durchaus möglich. Unterschiedliche Formen und Größen der Tröpfchen können aber ganz unterschiedliches Kristallwachstum und Bildung von Partikelgrößen unterstützen. Erweitert oder verkleinert sich z.B. der Durchmesser des Wasserkanals, der bei der Kollision von zwei Tröpfchen entsteht, wird direkter Einfluss auf die Keimgröße genommen, die zwischen den Tröpfchen ausgetauscht werden kann. Daraus würde wiederum eine ganz andere Ostwald-Reifung und diffusionskontrolliertes Wachstum in den Tröpfchen resultieren.

Die Entstehung der Sphalerit- und Wurzit-Strukturen wird somit von vielen Parametern beeinflusst. Eine Aussage über die Entstehung der beobachteten Verteilung für 28a und 29a ist ohne intensive Untersuchungen nicht möglich.

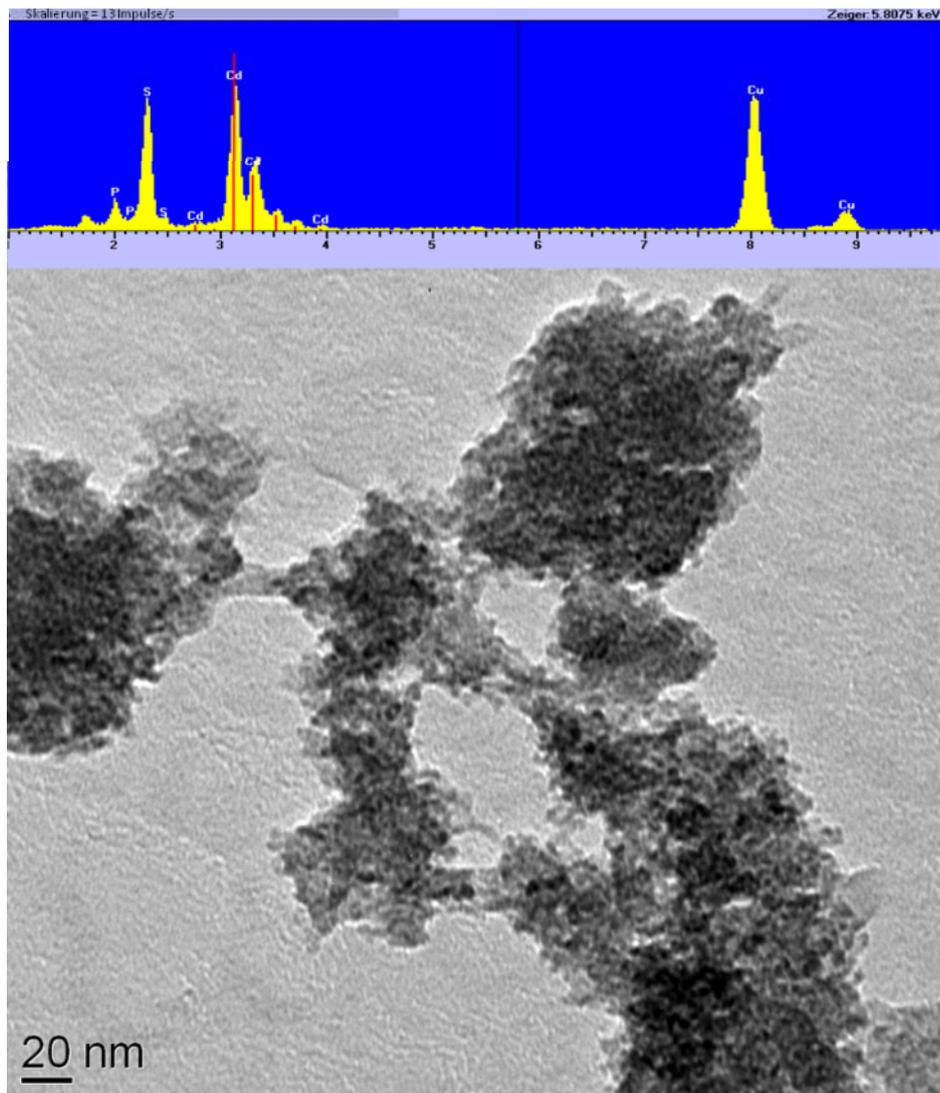


Abbildung 3-9: TEM-Aufnahme von Probe 22a und zugehörige EDX-Elementanalyse; sehr kleine amorphe agglomerierte Partikel eingebettet in Organika; TEM-EDX bestätigt Gehalt an Cd und S sowie P von LR (gemessen auf Cu-Träger, daher ist keine Aussage über einen Cu-Gehalt möglich).

Neben CdS und ZnS wurde auch noch ein (Cd, Cu)-Mischsulfid dargestellt. Ähnlich zu Ansatz 24a entstand ein amorphes Produkt. TEM-Untersuchungen zeigten sehr kleine agglomerierte Partikel, die aus Cd und Schwefel bestehen (s. Abbildung 3-9). Auch kleine Mengen an Phosphor wurden nachgewiesen. Organische Moleküle, die Phosphor enthalten, könnten an den Oberflächen der NP adsorbiert sein, andererseits könnte es sich noch um nicht zersetzte LR-Komplexe handeln, die im Produkt enthalten sind. Die beobachteten Partikel sind wahrscheinlich die Vorstufe der Kristallite, die im Fall von Ansatz 25a bei 51°C tatsächlich im PXRD beobachtet wurden.

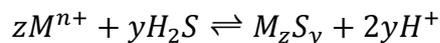
Aus den diskutierten Ergebnissen wurde abgeleitet, dass höhere Reaktionstemperaturen vorzuziehen sind. Niedrigere Reaktionstemperaturen führten entweder zur Bildung von metallorganischen Komplexen oder amorphen Phasen. Lange Reaktionszeiten erwiesen sich ebenfalls als vorteilhaft für die Bildung von kristallinen Produkten. Zwar liegt die Temperatur von 51°C bereits außerhalb des optimierten Temperaturbereiches, der idealerweise knapp unter dem Trübungspunkt der ME liegt, aber unter der Annahme, dass die ME als Reaktionsmedium für einen solchen Temperaturbereich optimiert werden kann (z.B. durch Verwenden einer anderen ME), wurden weitere Testexperimente bei 51°C und sehr langen Reaktionszeiten von 13 Tagen durchgeführt. Die Experimente mit den Metallen Cu, Co, Ni, Zn, Cr und Ag führten hauptsächlich zur Bildung von amorphen Produkten, die wahrscheinlich aus LR-Komplexen bestanden. Die erhoffte Bildung von Metallsulfid-NP blieb aus.

Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass mit LR zwar ein Precursor gefunden wurde, mit dem die Synthese von Metallsulfid-NP bei recht niedrigen Temperaturen möglich ist, der aber gleichzeitig nicht auf ein breites Spektrum an Verbindungen angewendet werden kann. Eine breitere Anwendung wäre nur möglich, indem für jedes System optimale Reaktionsbedingungen ermittelt werden, unter denen kristalline Metallsulfid-NP gebildet würden. Für diese Reaktionsbedingungen müsste dann noch ein stabiles ME-System bestimmt werden. Auch die Reste von organischen Phosphorverbindungen, die bei Raumtemperatur mit den Lösemitteln NMP und THF nicht restlos entfernt werden, sind von Nachteil.

Auf Basis der Erfahrungen mit TMTMS und LR wurde geschlossen, dass für eine erfolgreiche Synthese das Sulfidanion ungehindert freigesetzt werden und das Metallsulfid ohne Durchlaufen metallorganischer Zwischenstufen gebildet werden sollte. Außerdem sind die pH-abhängigen Fällungsbereiche der Metallsulfide und Nebenreaktionen zu Metallhydroxiden problematisch. Die Fällungsreaktion sollte in Hinsicht auf die Stabilität der ME und die Größenverteilung der Mizellen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Als nützlich erscheint hingegen das Konzept, die Sulfidanionen langsam freizusetzen, um gut kristalline nanopartikuläre Materialien zu gewinnen.

3.1.4 Mikroemulsionssynthesen mit H₂S-Gas

Aus den genannten Gründen wurde H₂S-Gas als Sulfidanionenprecursor getestet. H₂S ist die simpelste und direkteste Quelle von Sulfidanionen. Eine große Zahl an Metallsulfiden kann aus wässrigem Medium direkt mit H₂S gefällt werden.[172,226] Die pH-Abhängigkeit der Fällung von Metallsulfiden - die auf die Basenwirkung der Sulfidanionen zurückgeht - wurde ebenfalls berücksichtigt. Der ME kann über die H₂S-Gaszuführung auch Ammoniakgas zugeführt werden, wodurch basische Reaktionsbedingungen in der ME zu einem beliebigen Zeitpunkt geschaffen werden können. Der Reaktoraufbau (ein Stahlautoklav mit mehreren Swagelok-Anschlüssen für die Zufuhr von Gasen und das zugehörige Gasleitungssystem aus Stahlkapillaren) ist im experimentellen Teil in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, die Durchführung der Experimente in den Abschnitten 2.2.5 bis 2.2.7. Alle Fällungsexperimente wurden ausnahmslos in ME1 durchgeführt. H₂S-Gas ermöglicht zwei verschiedene Arten der Reaktionsführung. Prinzipiell kann das Gas mit unterschiedlichen Flussraten in die Metallsalz enthaltende ME eingeleitet werden (im Folgenden Dispersionssynthese, DS) oder die ME kann mit H₂S bedruckt werden (im Folgenden Drucksynthese, PS). Die Reaktion kann allgemein nach der Reaktionsgleichung



und dem daraus abgeleiteten vereinfachten Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[H^+]^{2y}}{[H_2S]^y[M^{n+}]^z}$$

beschrieben werden. Wird H₂S mit niedrigen Flussraten eingeleitet (z.B. weniger als 20mlmin⁻¹) und beachtet, dass nur ein Teil des H₂S, das in der ME dispergiert wird, sich in der ME löst, kann davon ausgegangen werden, dass die Fällung langsam und kontrolliert abläuft. Die Konzentration an gelöstem H₂S (und daraus durch Dissoziation entstehende Sulfidanionen) liegt für große Teile der Metallsulfidbildung unter der Konzentration an gelöstem Metallsalz in der ME. Die ME wird nur lokal mit H₂S übersättigt, die Bildung einer großen Anzahl an Keimen und die folgende Fällung der Metallsulfide wird daher verzögert. Die Bildung der Metallsulfid-NP kann dann mit der Bildung der NP verglichen werden, wenn TMTMS oder LR als Sulfidanionenprecursor eingesetzt werden. Wird die ME mit H₂S bedruckt (hierbei sind Maximaldrücke von 17,9bar bei 20°C möglich) wird die ME sofort mit H₂S gesättigt. Die Sättigungskonzentration von H₂S in Wasser liegt bei 0,1mol/L.[243]

Höhere Konzentrationen werden für größere H₂S-Drücke erreicht. Bei 2bar und 20°C liegt die Sättigungskonzentration bereits bei ca. 0,22mol/L und steigt für 8bar auf 0,83mol/L. Wenn der Reaktor mit H₂S bedrückt wird, steht sofort die gesamte benötigte Stoffmenge an H₂S zur quantitativen Fällung der Metallsulfide aus der ME zur Verfügung. Die Produktbildung erfolgt sehr schnell. Durch die erhöhte Konzentration an H₂S werden so auch Fällungen bei niedrigeren pH-Werten möglich, die unter Standardreaktionsbedingungen die Fällung einiger Metallsulfide (Mangel an HS⁻ und S²⁻) verhindern würden. Für höhere Drücke an H₂S wird das Reaktionsgleichgewicht zusätzlich in Richtung der Metallsulfide verschoben. Der Gasdruck, der auf die ME wirkt, hat nur geringe Auswirkungen auf die Eigenschaften der ME. Im relevanten Druckbereich von 0,2bar-10bar ist von einer Verringerung der Mizellengröße und Verkleinerung der Mizellengrößenverteilung auszugehen.[244]

Beide Arten der dargelegten Reaktionsführung, die Drucksynthese und Dispersionssynthese, wurden erprobt. Neben den bisher betrachteten Systemen von CdS, ZnS und CuS wurde eine große Zahl weiterer Übergangsmetallsulfide, einschließlich aller üblichen Edelmetallsulfide, gefällt. Die Fällung von Mischmetallsulfid-NP mit Kupfer und Eisen als Hauptelement wurden ebenfalls untersucht. Die wichtigsten Reaktionsparameter und Ergebnisse der H₂S-Synthesen für alle untersuchten Elemente sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst. Mit PS wurden hauptsächlich amorphe Materialien und teilkristalline Materialien mit kleinen Kristallitgrößen gebildet. Mit der DS wurden bessere Ergebnisse erzielt. Die Produkte verfügten über eine bessere Kristallinität.

3.1.4.1 Sulfide der Edelmetalle, Molybdäns und Lanthans

Die Fällung von Edelmetallsulfid-NP wurde mit der PS untersucht (s. Tabelle 3-6, Ansatz 59a-62a, 64a-69a). Experimente wurden für jedes Edelmetall, mit Ausnahme von Osmium, mangels eines geeigneten Precursors, und Silber durchgeführt (Silbersulfide wurden mittels der DS hergestellt, s. Abschnitt 3.1.5). Die synthetisierten Materialien waren generell amorph. RFA bestätigte in jedem Fall, dass die amorphe Verbindung das eingesetzte Metall und Schwefel enthält. Standardlos quantifizierte RFA-Untersuchungen an kommerziell erworbenen Edelmetallsulfiden zeigten, dass der Schwefelgehalt, mit Ausnahme von PdS, unterbewertet wird (s. Abschnitt 2.1.1.1) Da nicht bekannt ist, welche Zusammensetzung die amorphen Materialien besitzen, können die bestimmten Elementzusammensetzungen der amorphen Materialien, auch bei Kenntnis der generellen Unterbewertung von Schwefel durch

Tabelle 3-6: Übersicht über die Ergebnisse der Fällung von Metallsulfid-NP aus einer Mikroemulsion durch Einleiten oder Bedrucken der ME mit dem Sulfidanionenprecursor H₂S;[*]ME gesättigt mit H₂S zu ME mit Metallionen gegeben; [a]zu hohe Ausbeuten könnten auf Polysulfide zurückzuführen sein; [b] standardlose Quantifizierung kann zu einem Unterbefund an Schwefel führen; [#] NH₃-Gas vor H₂S eingeleitet.

Probe	Ansatz	Fluss H ₂ S [ml/min]	p H ₂ S / (p NH ₃) [bar]	t _{Reak} [h]	c _{Metall1} / c _{Metall2} [mol/l]	Phasenanalyse (XRD) [%]	Elementanalyse (RFA) [At %]	Kristallitgröße (XRD) [nm]	Ausbeute [%]
30a	CdS	0.8		12	0.1	33 k / 67 h	-	11/5	94
31a	CdS	*		0.5	0.1	57 k / 43 h	Cd ₅₀ S ₅₀	12/9	47
32a	CdS	0.8		3	0.1	31 k / 69 h	Cd ₅₀ S ₅₀	10/5	65
33a	CdS		0.2	60	0.1	20 k / h 80	Cd ₄₈ S ₅₂	17/4	52
34a	CdS		5	15	0.1	42 k / 58 h	Cd ₄₇ S ₅₃	7/9	93
35a	ZnS	0.8		3	0.1	kub ZnS	Zn ₄₉ S ₅₁	6	83
36a	ZnS		5	72	0.1	83 k / 17 h	Zn ₅₀ S ₅₀	19/10	
37a	CuS	0.8		3	0.1	hex CuS	Cu ₅₀ S ₅₀	10	40
38a	(Cu _{0,9} Zn _{0,1})S	0.8		17	0.09/0.01	hex CuS	-	7	36
39a	(Cu _{0,9} Zn _{0,1})S	0.8		21	0.09/0.01	hex CuS	-	7	92
40a	(Cu _{0,9} Zn _{0,1})S	0.8		12	0.09/0.01	hex CuS	Cu ₄₄ Zn ₂ S ₅₄	9	50
41a	(Cu _{0,9} Fe _{0,1})S	2		2	0.09/0.01	hex CuS	Cu ₆₁ Fe ₂ S ₃₇ ^b	6	-
42a	CuS		1	24	0.1		Cu ₅₈ S ₄₂	amorph	117
43a	CuS		1	72	0.1		Cu ₄₉ S ₅₀	amorph	>99
44a	(Cu _{0,9} Zn _{0,1})S		5	24	0.09/0.01	hex CuS	Cu ₄₆ Zn ₃ S ₅₁	14	78
45a	(Cu _{0,9} Ni _{0,1})S		6	0.5	0.09/0.01	hex CuS	Cu ₅₅ Ni ₄ S ₄₁ ^b	16	92
46a	(Fe _{0,9} Co _{0,1}) _x S _y	0.8		12	0.09/0.01		Fe ₂₇ Co ₁ S ₇₂ ^b	amorph	78
47a	(Fe _{0,9} Co _{0,1}) _x S _y	0.8		12	0.09/0.01		Fe ₂₄ Co ₂ S ₇₃ ^b	amorph	136 ^a
48a	(Fe _{0,9} Mn _{0,1}) _x S _y	0.8	#	12	0.09/0.01		Fe ₈₈ Mn ₁₀ O _x S ₂ ^b	amorph	56
49a	(Fe _{0,9} Mn _{0,1}) _x S _y	0.8	#	12	0.09/0.01		Fe ₅₀ Mn ₃ S ₄₇ ^b	amorph	79
50a	(Fe _{0,9} Mn _{0,1}) _x S _y		10	1	0.09/0.01		Fe ₄₅ S ₅₅ ^b	amorph	91
51a	FeS		10	0.2	0.1		Fe ₅₀ S ₅₀ ^b	amorph	>99
52a	(Fe _{0,9} Co _{0,1}) _x S _y		10	24	0.09/0.01		Fe ₇₄ Co ₉ S ₁₇ O _x ^b	amorph	115 ^a
53a	(Fe _{0,9} Co _{0,1}) _x S _y		10	1	0.09/0.01		Fe ₆₆ Co ₆ S ₂₇ ^b	amorph	137 ^a
54a	(Fe _{0,9} Mn _{0,1}) _x S _y		10 / (7)	1.5	0.09/0.01		Fe ₄₇ Mn ₅ S ₄₈ ^b	amorph	91
55a	(Fe _{0,95} Mn _{0,05}) _x S _y		10 / (6)	1	0.095/0.005		Fe ₅₄ Mn ₃ S ₄₄ ^b	amorph	76
56a	PdS	0.8		2	0.1		Pd ₃₉ S ₆₁	amorph	124 ^a
57a	PdS	20		3	0.1		Pd ₃₉ S ₆₁	amorph	64
58a	PdS	0.8		12	0.1		Pd ₃₈ S ₆₂	amorph	113 ^a
59a	PdS		5-10	12	0.1		Pd ₃₇ S ₆₃	amorph	70
60a	PdS		10	12	0.05		Pd ₃₀ S ₆₉	amorph	60
61a	PdS		0.5-1	12	0.1		Pd ₃₆ S ₆₄	amorph	30
62a	PdS		0.5	12	0.1		Pd ₃₆ S ₆₄	amorph	95
63a	NiS	0.8		3	0.1	unbekannt	Ni ₂₉ S ₇₁ ^b	kristallin	42
64a	PtS		10	12	0.1		Pt ₃₅ S ₆₅ ^b	amorph	135 ^a
65a	Rh ₂ S ₅		10	12	0.1		Rh ₄₀ S ₆₀ ^b	amorph	102
66a	Ir _x S _y		10	90	0.1		Ir ₂₁ S ₇₉ ^b	amorph	
67a	RuS ₂		10	12	0.1		Ru ₃₉ S ₆₁ ^b	amorph	94
68a	Au ₂ S ₃		10	12	0.28		Au ₃₈ S ₆₁ ^b	amorph	74
69a	Re ₂ S ₇		10	12	0.1		Re ₃₄ S ₆₆ ^b	amorph	99
70a	MoS ₂		10	12	0.1		MoS _x	amorph	
71a	La ₂ S ₃		10 / (6)	2	0,1		La ₁₄ Y ₂ Pr ₂ S ₈₁	amorph	75

die zugehörigen untersuchten Referenzen, nicht mit einem Korrekturfaktor korrigiert werden. Ein Korrekturfaktor kann bei Kenntnis der Struktur der Produktphase (z.B. bekannt aus PXRD-Daten) aus einer Referenz mit gleicher Struktur bestimmt werden. Die korrigierte Elementzusammensetzung lässt dann eine bessere Abschätzung über eventuelle weitere amorphe Produkte in den Produktmaterialien zu und dient als Bestätigung der PXRD-Daten.

Für den PtS-Ansatz 64a wurde eine ungefähre Zusammensetzung von PtS_2 bestimmt. RFA-Untersuchungen an einer PtS_2 -Referenz wiesen eine starke Unterbewertung an Schwefel auf. Zusammen mit der zu hohen Ausbeute für PtS oder PtS_2 weist dies auf eine mögliche Bildung von Platinpolysulfidanionen hin. Zweiwertiges Platin bildet die Polysulfidanionen der Zusammensetzung PtS_2^{2-} und PtS_4^{2-} , die im vorliegenden Fall möglicherweise durch den Surfactant stabilisiert werden könnten und mit ausgefällt werden. Ausgehend von Rhodium(III) wurde eine Substanz mit der Zusammensetzung Rh_2S_3 gefällt (65a). Es liegen keine RFA Referenzdaten für Rhodiumsulfide vor. Eine Unterbewertung an Schwefel ist jedoch wahrscheinlich. Auch die Ausbeute für das gewonnene Material liegt mit 102% über der zu erwartenden Stoffmenge für Rh_2S_3 . Für Rhodium(III) sollte auch die Bildung von Rh_2S_5 in Betracht gezogen werden, das in einer pseudo-Pyritstruktur mit Unterbesetzung der Rh-Positionen vorliegt (auch als RhS_3 bestimmt).[245] Für das höhere Homologe Iridium wurden mehrere Precursoren getestet. Mit Iridium(III)chlorid und Iridium(III)acetylacetonat kam es zu keiner Fällung. Im Fall von Iridium(III)chlorid wurde auch keine Fällung im Eisessigsäuren und Ammoniakalischen beobachtet. Die Precursoren und ihre Komplexe sind in der ME vermutlich zu stabil. Die Fällung von Iridiumsulfiden, speziell Mischungen von IrS_2 und Ir_2S_3 , mit H_2S , sind in der Literatur jedoch dokumentiert.[246] $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ wird als geeigneter Precursor beschrieben. In den eigenen Experimenten mit $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ gelang die Fällung eines amorphen Materials, das Iridium und Schwefel enthält (66a). RFA ergab eine Zusammensetzung die ungefähr IrS_4 entspricht. Eine weitere standardlose Elementbestimmung mit verbesserter Auflösung der Elementlinienpeaks am Rasterelektronenmikroskop (REM) ergab eine Zusammensetzung, die ungefähr IrS_7 entspricht (s. Abschnitt 5.2). Keine Iridiumsulfide dieser Zusammensetzungen sind bekannt, allerdings beschrieb Pittwell ausgehend von Iridium(III)chloriden die Fällung von Thiokomplexen mit hohem Schwefelgehalt der ungefähren Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{SH})_6$. [247] Pittwell berichtet außerdem von der zuverlässigen Fällung von Iridiumsulfiden aus Na_2CO_3 -haltigen Lösungen der Iridiumchlorsäuren, die mit H_2S behandelt und dann stark angesäuert wurden. Weitere

Untersuchungen zur Iridiumsulfidfällung aus ME sind nötig. Iridiumoxidsulfide konnten durch die Untersuchung mittels EDX-REM ausgeschlossen werden.

Die Bedruckungsexperimente mit dem Ruthenium(IV)precursor $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ führten zur Fällung eines amorphen Feststoffes mit der ungefähren Zusammensetzung Ru_2S_3 (67a). Die RFA einer RuS_2 -Referenz zeigte wieder eine starke Unterbewertung des Schwefelgehalts (ungefähre Zusammensetzung „ RuS “ für RuS_2 , s. Abschnitt 2.1.1.1). Die stabilste Oxidationsstufe von Ruthenium ist vierwertig, das bekannteste Sulfid RuS_2 . Für die Hexachlorokomplexe des Ruthenium wurde die Fällung von höheren Sulfiden der Zusammensetzung RuS_3 berichtet.[248] Auch Rutheniumsulfide ($\text{RuS}_{2,25}$) mit der RuS_2 -Pyritstruktur (unterbesetzte Ru-Positionen) wurden beschrieben. Diese Rutheniumsulfide wurden mit H_2S in amorpher Form gefällt und durch einen Tempersschritt in die kristalline Form überführt.[249] Weitere Untersuchungen zu der Fällung von Rutheniumsulfiden aus ME sind nötig.

Ausgehend von Tetrachlorgoldsäure wurde ein Goldsulfid der ungefähren Zusammensetzung Au_2S_3 in der ME gebildet. Au_2S_3 ist das bekannte stabile Goldsulfid, das aus wässrigen Lösungen in amorpher Form gefällt wird.[250] Eine Goldsulfidreferenz stand nicht zur Verfügung. Polysulfide von Gold sind nur für die Au(I)-Spezies bekannt.[251] Au(I)-sulfide können nicht aus wässrigem Medium gefällt werden und können somit als mögliches Produkt ausgeschlossen werden.[172]

Für die Fällung eines Rheniumsulfids wurde der Precursor Perrheniumsäure verwendet. Für HReO_4 wurde für angesäuerte wässrige Lösungen die Fällung eines Dirheniumheptasulfides berichtet.[252,253] Die RFA des Feststoffes ergab eine Zusammensetzung ReS_2 . Diese Zusammensetzung ist jedoch nicht wahrscheinlich. Von einer Unterbewertung des Schwefelgehaltes durch die standardlose Quantifizierung ist auszugehen. Auch die bestimmte Ausbeute ist für eine Zusammensetzung von ReS_2 zu hoch. Sinnvolle Ausbeuten ergeben sich für die Zusammensetzung Re_2S_7 .

Die Synthese von Palladiumsulfid-NP wurde mehrfach untersucht. Palladiumsulfid-NP wurden aus einer Pd(II)-salz-haltigen ME bei verschiedenen H_2S -Drücken (Ansatz 59a-62a) und H_2S -Flussraten (Ansatz 56a-58a) gefällt. Die verschiedenen Reaktionsbedingungen führten zur Fällung von Materialien mit verschiedenen Elementzusammensetzungen und Morphologien. Bei einem H_2S -Druck von 10bar wurde ein Material nahe der Zusammensetzung von PdS_2 gefällt (59a). Die Analyse der Elementzusammensetzungen

erfolgten mittels RFA und ergaben im Mittel $\text{PdS}_{1,7}$ als Zusammensetzung. Messungen an einer PdS-Referenzprobe wiesen keine Unterbewertung von Schwefel auf. Eine Unterbewertung für das untersuchte Material kann aber nicht ausgeschlossen werden. PXRD-Untersuchungen von 59a zeigten, dass das Material amorph ist. Elektronenbeugung am Material im Zuge einer TEM-Untersuchung offenbarte, dass das Material eine kristalline Komponente enthält (s. Abbildung 3-10 für TEM-Aufnahme und Beugungsbild).

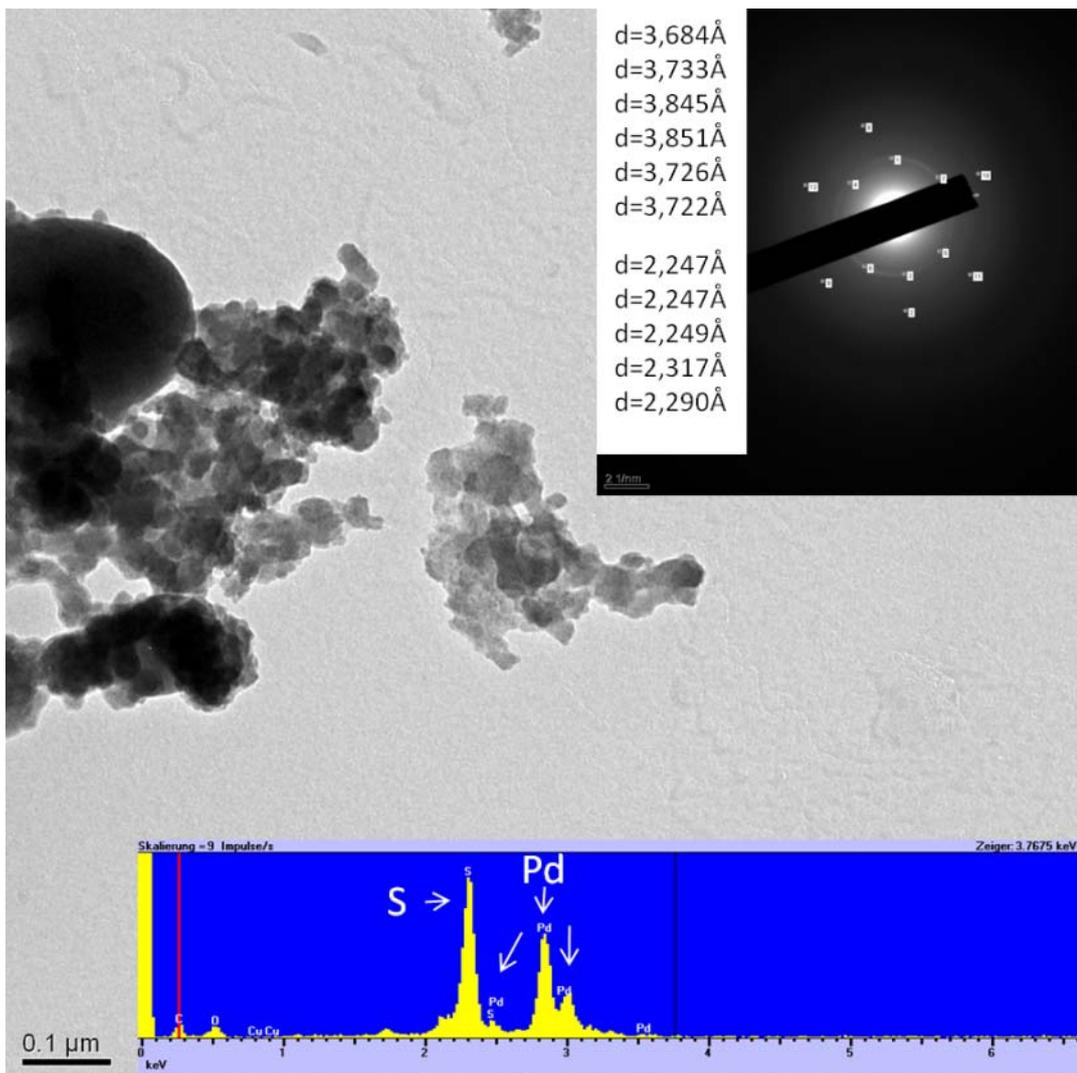


Abbildung 3-10: TEM-Aufnahme und EDX-Elementanalyse von Palladiumsulfid gefällt mit 5-10bar H_2S (s. Tabelle 2-5, Ansatz 59a); die hohen H_2S -Drücke führen zur Fällung eines teilkristallinen Materials der Zusammensetzung $\text{PdS}_{1,7}$, die Morphologie des Materials unterscheidet sich deutlich von den Materialien, die bei niedrigen Drücken gebildet werden (vgl. Abbildung 3-11 und Abbildung 3-12); oben rechts wird das Elektronenbeugungsbild gezeigt mit zwei schwachen Beugungsringen bei $d=3,684\text{\AA}$ und $d=2,247\text{\AA}$.

Ein Abgleich der d-Werte (s. Abbildung 3-10) mit den d-Werten von allen in der ICSD enthaltenen Palladiumverbindungen, die S und/oder O enthalten, erbrachte, dass PdS_2 und/oder PdSO_4 als kristalline Komponente in Frage kommen (s. Tabelle 3-7). Aufgrund der

Unschärfe der Beugungsringe kann keine zweifelsfreie Unterscheidung getroffen werden. Die EDX-TEM Untersuchung zeigte, dass kleine Mengen an Sauerstoff in der Probe 59a enthalten sind. Dieser Sauerstoff könnte auf kleine Mengen an PdSO₄ zurückzuführen sein, aber auch auf den Surfactant. Mit diesem geringen Gehalt an Sauerstoff wird aber gleichzeitig auch klar, dass die Probe zum größten Teil aus einem amorphen Palladiumsulfid bestehen muss. Einzig die schwachen Beugungsringe könnten auf kleine Mengen an kristallinem PdSO₄ zurückzuführen sein.

Tabelle 3-7: Literaturdaten zur Beugung von PdS₂ und PdSO₄.

	d-Wert [Å]	Intensität [%]	hkl	PDF-Nummer
PdS ₂	3,7655	100	002	72-1198
	2,2316	27,9	022	
PdSO ₄	3,7010	100	111	01-083-0469
	2,2850	27,4	31-1	

Bei einem Reaktionsdruck von 0,5bar wurde eine im PXRD amorphe Palladiumsulfidphase gefällt mit der Zusammensetzung PdS_{1,8} (61a). TEM-Aufnahmen dieser beiden Ansätze 59a/61a offenbarten sehr unterschiedliche Produktmorphologien (vgl. Abbildung 3-10 und Abbildung 3-11). Bei 10bar wurden hauptsächlich große Partikel geformt, für 0,5bar hingegen kleine Nanopartikel mit Partikelgrößen von 2-6nm. Die Produktzusammensetzungen der Palladiumsulfide änderten sich weiter für Ansätze, bei denen H₂S mit hohen bzw. niedrigen H₂S-Flüssen eingeleitet wurde. Für hohe Flüsse von 20mlmin⁻¹ wurde ein amorphes Palladiumsulfid der Zusammensetzung PdS_{1,5} gefällt (57a). Für Experimente mit 0,8mlmin⁻¹ wurde ein Palladiumsulfid der Zusammensetzung PdS_{1,6} geformt (56a und 58a). Wilson berichtete von einer deutlichen Verbesserung der Kristallinität von Cobalt- und Nickelsulfiden durch Zusatz von Pyridin bei seinen Fällungsexperimenten mit H₂S.[254] Mit dem Ziel, die Kristallinität der Palladiumsulfide zu verbessern, wurden erste Testexperimente mit Pyridin als Zusatz in der ME durchgeführt (s Abschnitt 2.2.6.3). In den eigenen Experimenten mit Palladiumsulfiden konnte kein Einfluss von Pyridin auf die Kristallinität beobachtet werden. Die agglomerierten Partikel waren vollständig amorph. Ein Teil dieser frisch gefällten, amorphen Palladiumsulfide wurde einem Alterungsexperiment unterzogen (s. Abschnitt 4.2.6.3). Nach 18h bei T=47-48°C konnten keine diffraktometrisch nachweisbaren Änderungen beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich auch schließen, dass Alterungseffekte nur wenig Einfluss auf die hier gefällten Palladiumsulfide nehmen. Die

Chemie des Palladiums erlaubt die Fällung der beiden Palladiumsulfide PdS (tetragonal, „PtS“-Struktur) und PdS₂ (Pyritstruktur). In beiden Verbindungen liegt Pd zweiwertig vor. Für alle gefällten Palladiumsulfide wurde eine Zusammensetzung der Form PdS_x (wobei 1 < x < 2) bestimmt. Daher ist es möglich, dass Mischungen dieser beiden Pd(II)-sulfide vorliegen. Allerdings wird aus wässrigem, saurem oder neutralem Reaktionsmedium nur PdS durch H₂S gefällt. Das Disulfid wird mit H₂S nicht gefällt.[255] Teilweise wurden zu hohe Ausbeuten bestimmt (56a und 58a).

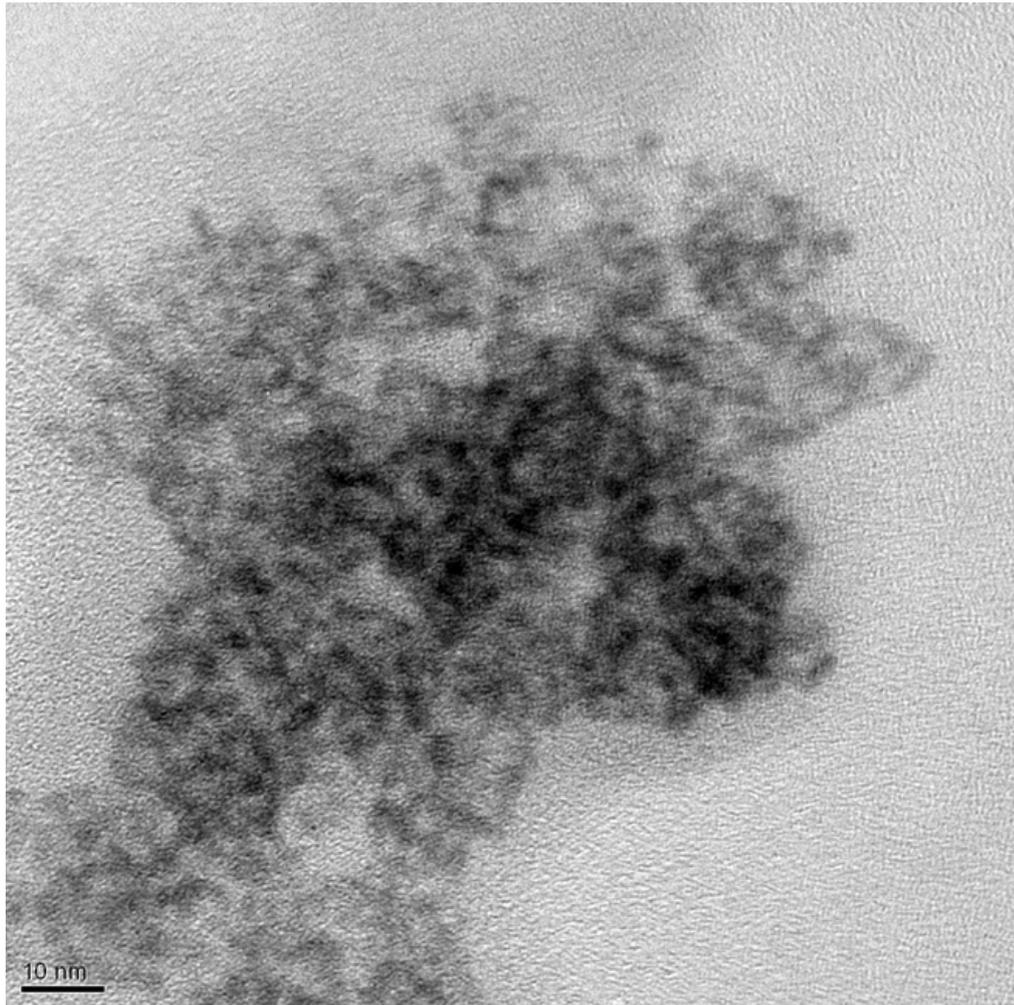


Abbildung 3-11: TEM-Aufnahme von Palladiumsulfid der Zusammensetzung PdS_{1,8} ge fällt mit 0,5bar-1bar H₂S (s. Tabelle 2-5, Ansatz 61a), die niedrigen Drücke induzieren die Fällung amorpher agglomerierender Nanopartikel mit Partikelgrößen von 2nm-6nm (vgl. Abbildung 2-10 für die Fällung mit hohen H₂S-Drücken).

Pd(II)-sulfide können analog den Pt(II)-sulfiden Polysulfidanionen der Form PdS₂²⁻ und PdS₄²⁻ bilden. Die beobachteten Überschüsse bei den Ausbeuten könnten also auch auf Fällung von Palladiumpolysulfiden zurückzuführen sein, die möglicherweise aus durch den Surfactant stabilisierten Polysulfidanionen bestehen oder anderen unbekanntem Palladiumpolysulfiden.

Gleichzeitig würde die Bildung von Polysulfiden die beobachteten Elementzusammensetzungen erklären, da der stöchiometrische Schwefelgehalt der Polysulfide deutlich über dem des PdS liegt.

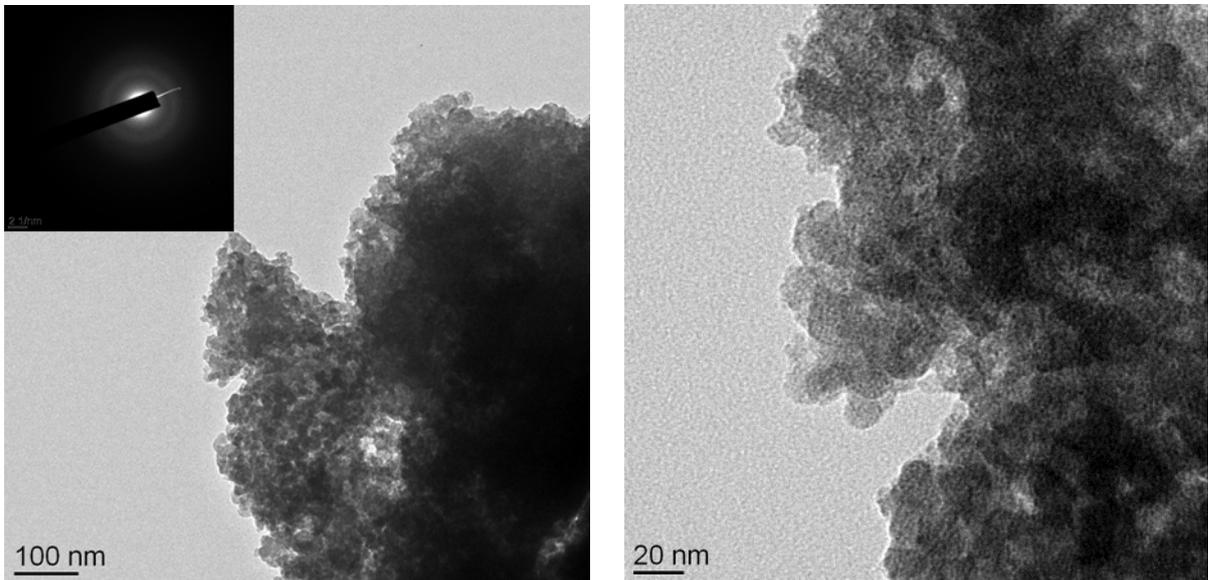


Abbildung 3-12: TEM-Aufnahmen amorpher, agglomerierter Palladiumsulfid-NP; die Nanopartikel wurden aus einer ME mit Pyridin als Zusatz gefällt (s. Abschnitt 2.2.6.3).

Dass amorphe Edelmetallsulfide durch Bedrucken mit H_2S gebildet werden, ist nur wenig verwunderlich. Bereits bei der klassischen Fällung, bei der H_2S in wässrige metallsalzhaltige Lösungen von Cu, Au, Pt, Pd und Ir eingeleitet wird, werden amorphe Metallsulfide gefällt.[256] Durch die besonders schnell ablaufende Fällung bei der PS-Methode mit H_2S wird der Verlust der Fernordnung der Edelmetallsulfide noch wahrscheinlicher.

Mittels der PS wurde auch die Fällung von Molybdänsulfiden ausgehend von einem Molybdän(IV)precursor untersucht. Auffällig war hier bereits die langsame Blauverfärbung der ME mit dem gelösten Molybdän(IV)-precursor nach einiger Zeit. Die Blaufärbung ist ein Hinweis auf die zumindest partielle Bildung von Molybdaten, die eine Oxidationsstufe zwischen +IV und +VI annehmen können.[226] Die klassische präparative Fällung von MoS_3 gelingt gut, wenn die wässrige Lösung mit H_2S bedruckt wird. Die Zusammensetzung des amorphen Feststoffes lässt sich mittels RFA nicht bestimmen. Die Schwefel- und Molybdänlinien werden nicht ausreichend aufgelöst. Ausgehend von den experimentellen Beobachtungen ist es aber wahrscheinlich, dass eine Mischung aus MoS_2 und MoS_3 gefällt wurde.

Die Fällung von Lanthansulfiden aus der ME gelang nicht (71a). Es konnten keine geeigneten Precursoren gefunden werden, die die nötige Löslichkeit in Wasser und gleichzeitige Stabilität gegenüber Hydrolyse aufwiesen. Die Fällung von Lanthanhydroxiden ist unter wässrigen Reaktionsbedingungen wahrscheinlich und erfolgt bereits ab einem pH von 5. (s. Abbildung 3-13; Berechnung analog zu den Berechnungen für In_2S_3 in Abschnitt 3.1.2, s. auch Abbildung 3-4; verwendete Löslichkeitsprodukte: $\text{p}K_{\text{L}}(\text{La}(\text{OH})_3)=29$, $\text{p}K_{\text{L}}(\text{La}_2\text{S}_3)=\sim 26$, s. Abschnitt 5.1). $\text{La}(\text{OH})_3$ wird anstatt von La_2S_3 im wässrigen Medium bei einem pH von 6 bevorzugt gebildet (es wird von einem pH von 6 ausgegangen, da die Surfactants wässrige Lösungen ansäuern). Daher sollte für weitere Untersuchungen eine wasserfreie ME verwendet werden, die aus einem polaren organischen Lösemittel und einem apolaren Öl besteht. (s. Abschnitt 2.2.1.5 für einen Vorschlag zu einer wasserfreien ME). Für Lanthan, Scandium und Yttrium stellt die Fällung aus organischen Lösungen mit H_2S eine Alternative zur klassischen Sulfidierung im H_2S -Gasstrom bei hohen Temperaturen dar.[257] Daher sollten sich die Sulfide dieser Elemente auch aus einer nicht wässrigen ME fällen lassen.

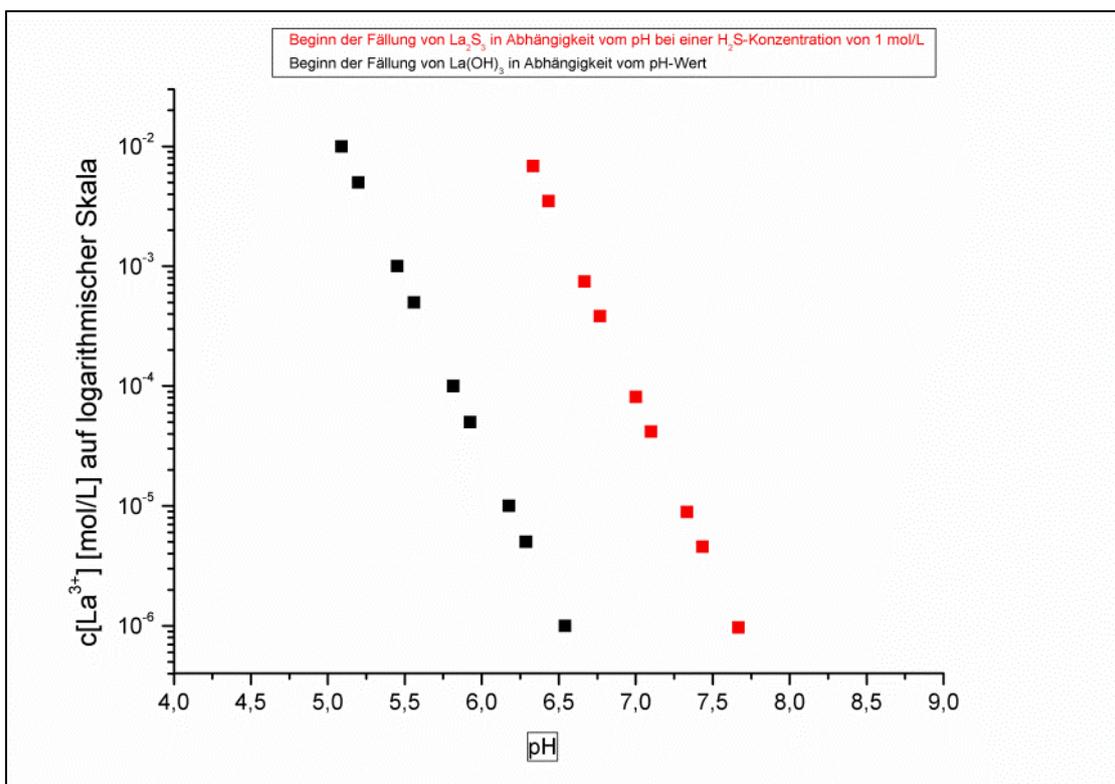


Abbildung 3-13: Löslichkeitsdiagramm; pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von La_2S_3 (bei einer H_2S -Konzentration von 1 mol/L) (rot) und $\text{La}(\text{OH})_3$ in wässriger Lösung (schwarz).

3.1.4.2 Kupfersulfide und (Cu, M)-Mischsulfide (M=Zn, Fe, Ni)

Neben den bisher besprochenen Metallsulfiden und Edelmetallsulfiden wurde noch eine Reihe weiterer Metallsulfide und Mischmetallsulfide untersucht. Zuerst sollen die Kupfersulfide und Mischsulfide mit Kupfer als Hauptmetall diskutiert werden. Das Phasensystem der Kupfersulfide ist komplex und wird von einer Vielzahl an Polymorphen mit mehreren metastabilen Phasen und breiten Mischkristallbereichen dominiert.[258,259] Daher soll im Folgenden CuS (P₆3mmc, Covellin) vorgestellt werden und das Phasendiagramm des Systems Cu-S kurz erläutert werden, um die Diskussion der Ergebnisse zu erleichtern (auch in Hinsicht auf die Diskussion der Ergebnisse in Abschnitt 3.3). Ein Phasendiagramm des Systems Cu-S wird für den Temperaturbereich von 0°C bis zu 600°C in Abbildung 3-14 gezeigt.

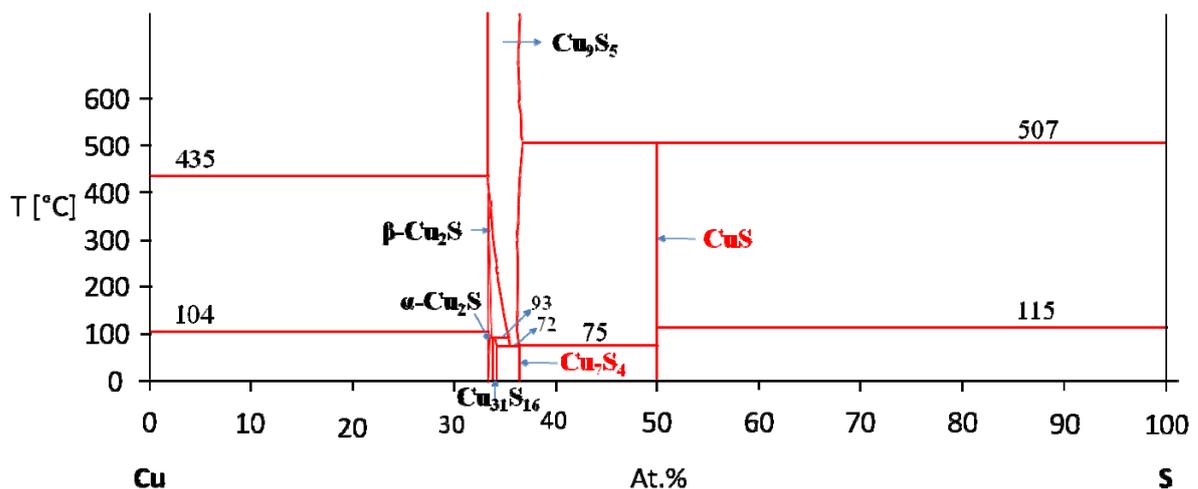


Abbildung 3-14: Phasendiagramm des Cu-S Systems bis 600°C basierend auf dem Phasendiagramm von Chakrabarti und Laughlin[260]; Formeln stöchiometrischer Verbindungen sind rot, Formeln von Verbindungen mit einem Homogenitätsbereich sind schwarz; reines Cu und reiner S werden nicht gezeigt.

Das Phasendiagramm weist sechs Kupfersulfidverbindungen auf, deren Zusammensetzungen und Phasenfelder durch Pfeile in Abbildung 3-14 markiert sind. Es handelt sich um die zwei Modifikationen des Chalkocit, α -Cu₂S (Tiefemperatur-Modifikation) und β -Cu₂S (Hochtemperatur-Modifikation), die Phase Djurleit mit der synthetisierten Zusammensetzung Cu₃₁S₁₆, die Phase Digenit (Cu₉S₅) mit einem großen Homogenitätsbereich, und die beiden stöchiometrischen Verbindungen Anilit (Cu₇S₄) und Covellin (CuS). In Tabelle 3-8 und Tabelle 3-9 sind die Verbindungen mit ihren zugehörigen Zusammensetzungen, Strukturen und Gitterparametern aufgeführt. Alle Daten der Tabelle 3-8 wurden der Veröffentlichung

von Chakrabarti und Laughlin entnommen.[260] Die Daten der Tabelle 3-9 wurden mit der Ausnahme von Covellin (Daten entnommen von Gotsis et al.) den Datenbanken von SpringerMaterials entnommen.[261,262]

Aus dem Phasendiagramm geht hervor, dass Covellin, Anilit, Djurleit und die Tieftemperatur-Modifikation von Chalkocit bei Raumtemperatur als stabile Phase erhalten werden können. Die Phasenumwandlung von α -Cu₂S in β -Cu₂S findet, abhängig von der genauen Zusammensetzung von α -Cu₂S, zwischen 90°C und 103°C statt. β -Cu₂S wandelt sich bei 435°C langsam (bedingt durch die Strukturumwandlung von einer hexagonalen zu kubischen dichten Packung der Schwefel-Anionen) durch eine peritektische Zersetzung in das kubische Digenit und Kupfer um. Digenit ist über einen großen Temperaturbereich stabil (72°C-1105°C, in Abbildung 3-14 wird das Phasenfeld von Digenit (Cu₉S₅) nicht für hohe Temperaturen gezeigt) und verfügt über einen großen Homogenitätsbereich (s. Tabelle 3-8). Bei 72°C kommt es zu einer eutektoiden Zersetzung des Digenit (Zusammensetzung an diesem Punkt entspricht Cu_{1,994}S) in Djurleit und Anilit.

Tabelle 3-8: Übersicht über die Kupfersulfide des in Abbildung 3-14 gezeigten Cu-S Phasendiagramms.

Phase	Formel	Raumgruppe	Zusammensetzungsbereich
α -Chalkocit	Cu ₂ S	<i>P</i> 121/ <i>c</i> 1	Cu _{1,993} S . . . Cu _{2,000} S
β -Chalkocit	Cu ₂ S	<i>P</i> 63/ <i>mmc</i>	Cu _{1,988} S . . . Cu _{2,000} S
Djurleit	Cu ₃₁ S ₁₆	<i>P</i> 121/ <i>c</i> 1	Cu _{1,935} S . . . Cu _{1,965} S
Digenit	Cu ₉ S ₅	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	Cu _{1,732} S . . . Cu _{2,002} S
Anilit	Cu ₇ S ₄ (Cu _{1,75} S)	<i>Pnma</i>	Cu _{1,75} S
Covellin	CuS	<i>P</i> 63/ <i>mmc</i>	CuS

Tabelle 3-9: Übersicht über die Gitterparameter der Kupfersulfide

Phase	Raumgruppe	Gitterparameter		
		a [Å]	b [Å]	c [Å]
α -Chalkocit	<i>P</i> 121/ <i>c</i> 1	15,23	11,88	13,49
β -Chalkocit	<i>P</i> 63/ <i>mmc</i>	3,95	3,95	6,78
Djurleit	<i>P</i> 121/ <i>c</i> 1	13,46	15,74	30,05
Digenit	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	5,56	5,56	5,56
Anilit	<i>Pnma</i>	7,89	7,84	11,01
Covellin	<i>P</i> 63/ <i>mmc</i>	3,79	3,79	16,33

Djurleit ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$) ist ein Mischkristall mit einem kleinen Homogenitätsbereich und zersetzt sich bei 93°C peritektisch in $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ und Cu_9S_5 (Digenit). Anilit ist eine stöchiometrische Kupfersulfidverbindung mit der Zusammensetzung Cu_7S_4 . Anilit zersetzt sich bei 72°C peritektisch in Digenit und Covellin. Covellin ist eine stöchiometrische Kupfersulfidverbindung mit der Zusammensetzung CuS . CuS zersetzt sich peritektisch bei 507°C in Digenit und Schwefel. CuS verfügt über eine hexagonale Kristallstruktur und ist in die Raumgruppe $P6_3/mmc$ einzuordnen. Sowohl Kupfer als auch Schwefel besetzen jeweils zwei kristallografische Plätze. CuS besteht aus $[\text{Cu}^+ - \text{S}_2^{2-} - \text{Cu}^+]$ -Schichten, die sich mit $[\text{Cu}^{2+}\text{S}^{2-}]$ -Schichten abwechseln. Zweidrittel der Sulfidatome liegen als S_2^{2-} -Anionen vor, ein Drittel als S^{2-} -Anionen. Die Cu^+ -Kationen werden durch Schwefelatome tetraedisch koordiniert, wobei drei der Schwefelatome zu jeweils einem S_2^{2-} -Anion gehören und ein Schwefelatom durch ein S^{2-} -Anion gebildet wird. Drei S^{2-} -Anionen koordinieren die Cu^{2+} -Kationen der CuS -Schichten in einer trigonalen Anordnung (s. Abbildung 3-15). Covellin wird aus schwach sauren wässrigen Lösungen durch H_2S gefällt.[226,263] Für stark saure Lösungen wurde auch von der Fällung einer Mischung an CuS und Cu_2S berichtet.[226]

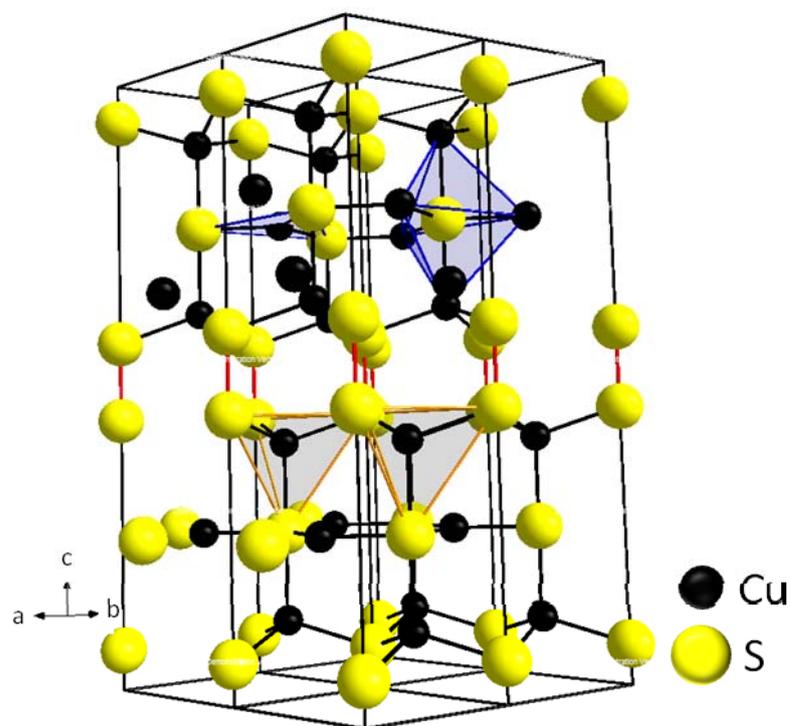


Abbildung 3-15: Gezeichnete Kristallstruktur von hexagonalem CuS (Covellin, Raumgruppe $P6_3/mmc$) basierend auf den Kristallstrukturdaten von Gotsis et al.[262]; die S_2 -Hanteln wurden durch rote Bindungen hervorgehoben; die tetraedische Koordination der Cu^+ -Kationen wurde durch graue Polyeder hervorgehoben, die trigonale Koordination der Cu^{2+} -Kationen durch S^{2-} -Anionen und die trigonale-bipyramidale Koordination der S^{2-} -Anionen wurden durch blaue Polyeder hervorgehoben.

Für die Diskussion der Mischsulfide mit Zn, Fe und Ni als Dotierungselementen sind außerdem die Phasendiagramme der Systeme Cu-Zn-S, Cu-Fe-S und Cu-Ni-S von Interesse.

Für das Cu-Zn-S-System stellten Craig und Kullerud die ausführlichsten Untersuchungen an.[264] Dabei berichten sie nicht über Mischkristalle von CuS und ZnS. Die Untersuchungen von Craig und Kullerud konzentrierten sich jedoch hauptsächlich auf Temperaturen von über 500°C.[264] Für Temperaturen unter 500°C stand die Synthese der Verbindung Cu₅ZnS₆ im Vordergrund, die anscheinend nur bei Verunreinigung mit Eisen gebildet wird. Niedrige Konzentrationen an Zn, vor allem bei niedrigen Temperaturen, untersuchten Craig und Kullerud nicht. Sie wiesen allerdings darauf hin, dass eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung Cu₃ZnS₄ (bis hin zu einer ungefähren Zusammensetzung von Cu₅ZnS₆) bekannt ist und möglicherweise erst bei Temperaturen unter 200°C gebildet wird. Die Verbindung ist natürlichen Ursprungs und wurde wahrscheinlich durch Verdrängung von mit Kupfer angereichertem ZnS durch Covellin gebildet.[265] Daher sollte die Bildung von Mischkristallen, besonders bei niedrigen Temperaturen, keinesfalls ausgeschlossen werden.

Für das Cu-Ni-S-System liegen keine passenden Phasendiagramme vor. [266,267] Die ICSD-Datenbanken enthalten keine (Cu,Ni)-Sulfidverbindungen. In der Literatur wird von den Materialien mit der Zusammensetzung Cu_{0,05}Ni_{0,95}S (NiAs-Struktur, P6₃/mmc) und Cu_xNi_{1-x}S₂ (x=0,1 und 0,25; Pyrit-Struktur, Pa $\bar{3}$) berichtet[268 - 270]. Es existieren eine Reihe an Nickelsulfidverbindungen, die bei Raumtemperatur stabil sind. Die Verbindungen sind in Tabelle 3-10 aufgeführt. Nickelsulfide können mit H₂S aus wässrigem Medium gefällt werden.[226]

Tabelle 3-10: Übersicht über bei Raumtemperatur stabile Nickelsulfide.

Phase	Raumgruppe	Gitterkonstanten		
		a [Å]	b [Å]	c [Å]
NiS ₂	<i>Pa$\bar{3}$</i>	5,676	5,676	5,676
Ni ₃ S ₄	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	9,489	9,489	9,489
NiS	R3m	9,607	9,607	3,143
Ni ₉ S ₈	C222	9,333	11,218	9,430
Ni ₃ S ₂	R32	5,741	5,741	7,132

NiS fällt theoretisch nicht unter einem pH von 5,8. Karbanee et al. verwiesen aber darauf, das durch Anheben des H₂S-Gasdrucks Fällungen bei tieferen pH-Werten erfolgreich durchgeführt wurden (bei 7bar H₂S_(g) Fällung bis zu einem pH von 3).[226,271]

Das Phasensystem Cu-Fe-S setzt sich zusammen aus einer großen Fülle an Verbindungen und Mischkristallen.[272] Das Phasensystem Cu-Fe-S ist gut untersucht, Yund et al. geben z.B. einen sehr umfassenden Überblick über das Phasendiagramm dieses Systems.[273] Wichtige bekannte (Cu,Fe)-Sulfidverbindungen sind Bornit (Cu₅FeS₄), Idait (Cu₅FeS₆), Chalkopyrit (CuFeS₂) und Cubanit (CuFe₂S₃). Die Untersuchungen in der Literatur konzentrieren sich auf Temperaturen von über 200°C oder auf hohe Konzentrationbereiche von Eisen, die für die Ergebnisse dieser Arbeit aber nicht relevant sind. Bei niedrigen Temperaturen (200°C) steht Covellin nicht im Gleichgewicht mit den vorherig genannten (Cu,Fe)-Sulfidverbindungen.[273] Nur wenige Daten über die Fällung der oben genannten (Cu,Fe)-Sulfidverbindungen aus wässrigem Medium stehen zur Verfügung. Cowper et al. untersuchten die Bildung von Chalkopyrit in wässriger Lösung bei Temperaturen unter 100°C. Sie zeigten, dass Chalkopyrit nicht direkt aus Cu(II)- und Fe(II)-haltigen wässrigen Lösungen mit Na₂S gefällt werden kann. Anstatt dessen erhielten sie unter den gewählten Reaktionsbedingungen Covellin und amorphes, metastabiles Fe_{0,9}S. Die reinen Eisensulfide werden in Abschnitt 3.1.4.3 kurz besprochen.

Im Folgenden soll auf die eigenen Ergebnisse eingegangen werden. Anhand der synthetisierten CuS-NP (37a, 42a, 43a) wird gut erkenntlich, welchen Einfluss die Art der H₂S-Zufuhr nehmen kann. Für die PS-Methode wurde nur amorphes CuS gefällt (42a/43a). Die bestimmte Elementzusammensetzung für 43a stimmt im Rahmen der Genauigkeit der RFA mit der Elementzusammensetzung von CuS überein. Für Ansatz 42a wurde hingegen ein Überbefund an Kupfer festgestellt (Cu₅₈S₄₂). Die Ausbeute von 117% (bezogen auf CuS) ist ebenfalls zu hoch. Die Vermutung liegt nahe, dass bei Ansatz 42a eine Mischung aus amorphen CuS und Cu₂S gefällt wurde. Der einzige Unterschied zwischen den beiden PS-Ansätzen 42a und 43a bestand in der deutlich erhöhten Reaktionszeit des Ansatz 43a. Eine schlüssige Erklärung ist auf Basis der vorhandenen Daten nicht zu treffen. Zu viele Parameter können die Fällung unterschiedlich beeinflusst haben (z.B. Keime, Temperaturunterschiede, Alterungseffekte).

Die DS-Methode führte hingegen zur Bildung von kristallinen CuS-NP mit Kristallitgrößen von 10nm (37a). Dem PXRD der CuS-NP konnte Covellin (CuS) zugeordnet werden (s. Abbildung 3-16). Die verfeinerten Gitterparameter der CuS-NP stimmen mit den

Literaturwerten im Rahmen der Messgenauigkeit überein. (vgl. Probe 37a, Tabelle 3-11 mit Eintrag zu Covellin in Tabelle 3-9).

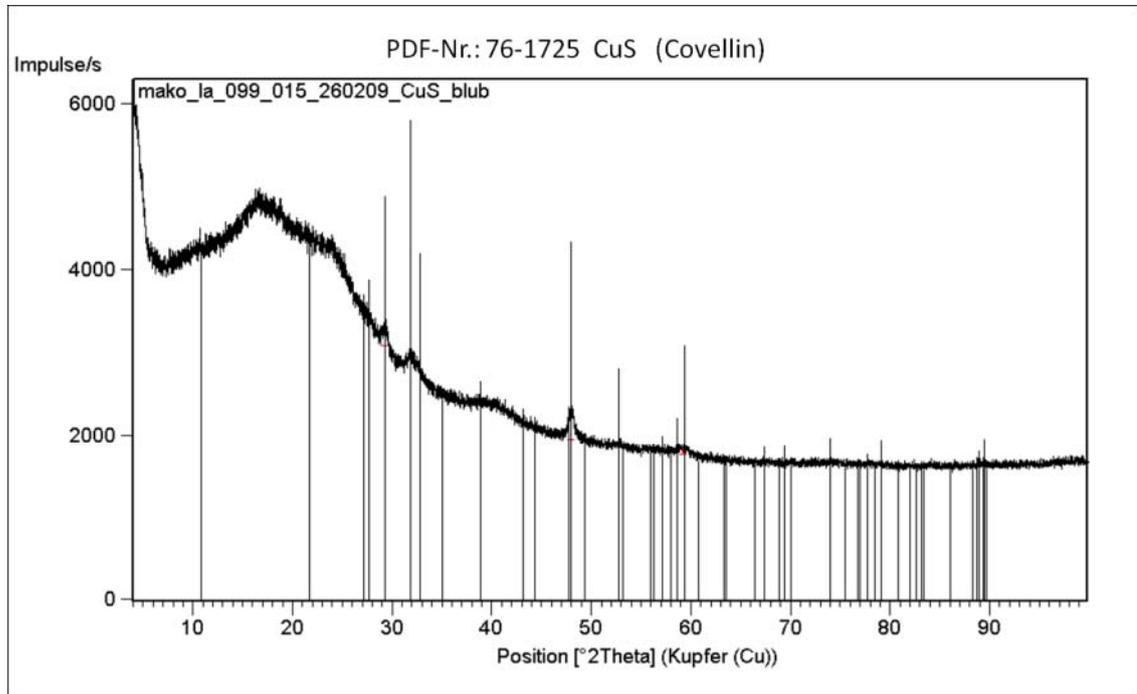


Abbildung 3-16: PXRD von CuS-NP (Ansatz 37a).

Neben den reinen Kupfersulfiden wurde auch eine Reihe an Mischsulfiden mit Kupfer als Hauptelement und einem der Dotierungselemente Zn, Ni oder Fe dargestellt. Unabhängig von der Darstellungsrouten (PS oder DS) wurden nur nanokristalline Materialien gefunden. XRD-Untersuchungen zeigten, dass auch die Mischsulfide mit einem maximal 10mol%igen Dotierungsgrad an Zn, Ni oder Fe in der hexagonalen Cu(II)-Sulfidphase Covellin kristallisieren (s. Abbildung 3-17 für das PXRD des (Cu,Zn)-Mischsulfids von Ansatz 44a).

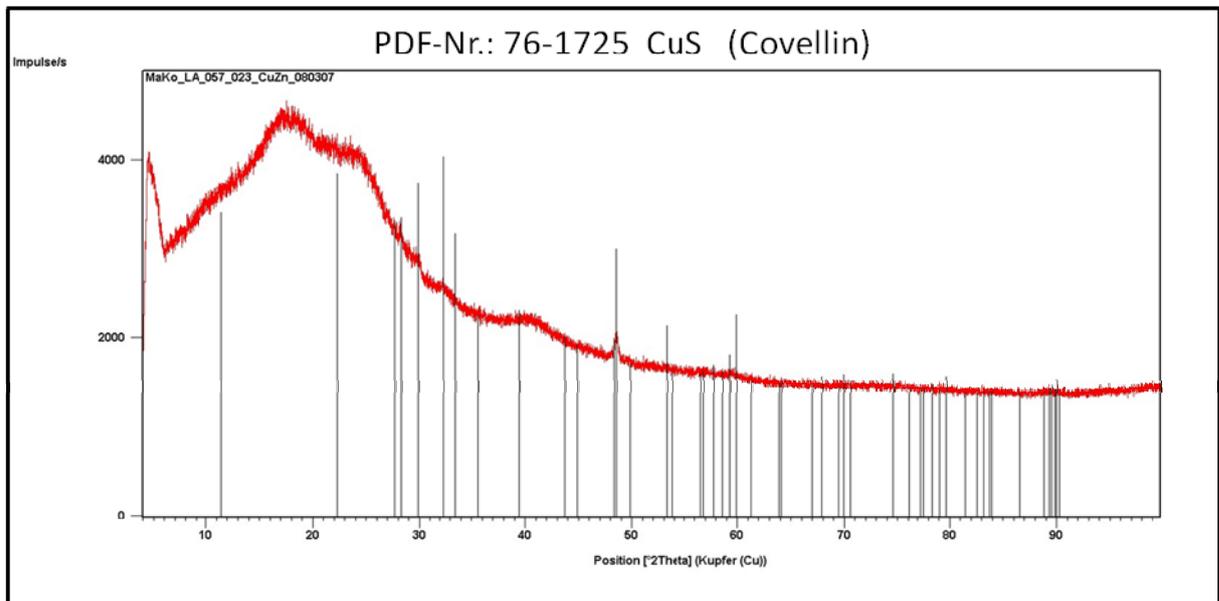


Abbildung 3-17: PXRD von (Cu,Zn)-Mischsulfid-NP (Ansatz 44a)

Die Intensitätsabweichungen der 00l-Reflexe ließen auf 00l-Vorzugsorientierung in dieser Ebene schließen (Unterbewertung bedingt durch Probenpräparation; die Nadeln mit Nadelachse c werden auf dem Träger glatt gestrichen). Die bestimmten Kristallitgrößen sind für die zwei unterschiedlichen Synthesemethoden untereinander ähnlich (PS:14nm/16nm; DS:6-9nm). Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass größere Kristallite mit der PS-Methode gefällt werden. Weitere Schlussfolgerungen aus dieser Beobachtung sind nicht möglich, da z.B. die Verhältnisse von Nadeln zu sphärischen Partikeln in den einzelnen Proben nicht bekannt sind.

TEM-Untersuchungen von Ansatz 44a bestätigten die PXRD-Ergebnisse (PXRD Abbildung 3-17; TEM Abbildung 3-18). Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich nadelförmige, nanoskalige Kristallite, die mit großer Häufigkeit auftreten (s. Abbildung 3-18). Daneben liegen sphärisch geformte agglomerierte Nanopartikel vor. Ein Film des Surfactants um die Nadeln oder sphärischen NP konnte auf diesen Bildern nicht beobachtet werden. Die Größen der Nadeln und Partikel sind breit verteilt. Nadeln mit Längen von 20nm bis zu 100nm und Breiten zwischen 5nm und 20nm treten auf. EDX-TEM bestätigte zusätzlich zu der RFA, dass die beobachteten Materialien Zink enthalten. Die Fällung führte wahrscheinlich zur Bildung eines Mischkristalls. Die genauere Untersuchung einer Nadel mittels EDX-TEM bestätigte diese Beobachtung weiter (s. Abbildung 3-19).

Tabelle 3-11: Übersicht über verfeinerte Gitterparameter der Kupfersulfide und (Cu,M)-Mischsulfide; [b] Unterbewertung an Schwefel (vgl. Tabelle 3-6); zum Vergleich sind nochmals die Gitterparameter für CuS (Covellin) gegeben.

Methode/ Probe	Elementzusammensetzung [At%]	Gitterparameter			Zellvolumen [Å ³]
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	
DS/37a	Cu ₅₀ S ₅₀	3,793(7)	3,793(7)	16,38(3)	204,08
DS/40a	Cu ₄₄ Zn ₂ S ₅₄	3,791(7)	3,791(7)	16,48(3)	205,11
DS/41a ^b	Cu ₆₁ Fe ₂ S ₃₇	3,80(1)	3,80(1)	16,49(3)	206,21
PS/44a	Cu ₄₆ Zn ₃ S ₅₁	3,78(2)	3,78(2)	16,4(1)	203,43
PS/45a ^b	Cu ₅₅ Ni ₄ S ₄₁	3,79(1)	3,79(1)	16,44(3)	204,51
CuS	Cu ₅₀ S ₅₀	3,79	3,79	16,33	203,14

Die Ausbildung von nadelförmigen Nanokristalliten kann auf die Wechselwirkung des Surfactants während des Kristallwachstumsprozesses zurückgeführt werden.[274,275] Durch selektive Adsorption auf schneller wachsenden Kristallflächen (z.B. (001)) wird das Kristallhabit verändert. Auch Verunreinigungen, wie die hier zugegebenen Dotierungselemente, könnten das Kristallhabit beeinflusst haben. Die Vorzugsorientierung wurde aber auch in den PXRD der reinen CuS-NP beobachtet (s. Abbildung 3-16). Die Dotierungselemente können daher als hauptsächliche Ursache für das veränderte Kristallhabit ausgeschlossen werden. Die RFA der verschiedenen Mischsulfide weist auf die Bildung von Mischkristallen hin. In jedem der Mischsulfide ist das Dotierungselement in relevanten Mengen enthalten (s. Tabelle 3-6 und Tabelle 3-11) Neben CuS (Covellin) wurde röntgendiffraktometrisch für keines der Mischsulfide eine Nebenphase festgestellt, die auf eine Mischungslücke der Metallsulfide hinweisen würden. Die Abwesenheit von Reflexen der denkbaren Nebenphasen (maximal 10mol% an z.B. ZnS oder NiS) kann hier aber nicht als einziges Ausschlusskriterium für das Vorhandensein solcher Phasen angenommen werden. Das benötigte Signal-Rausch-Verhältnis der Diffraktogramme für geringe Mengen an nanokristallinen Materialien ist nicht gegeben. Die Nebenphasen können außerdem noch in amorpher Form vorliegen. Im Fall des (Cu,Zn)-Mischsulfids (44a) zeigten die EDX-TEM Untersuchungen an einzelnen Kristalliten, dass wahrscheinlich ein Mischkristall gebildet wurde. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels dargelegt wurde, sind aussagekräftige Literaturdaten, die sich mit dem hier relevanten Teil des Cu-Zn-S Systems beschäftigen, nur wenig aussagekräftig im Bezug auf die Bildung von CuS-Mischkristallen mit niedrigen Konzentrationen an Zn.

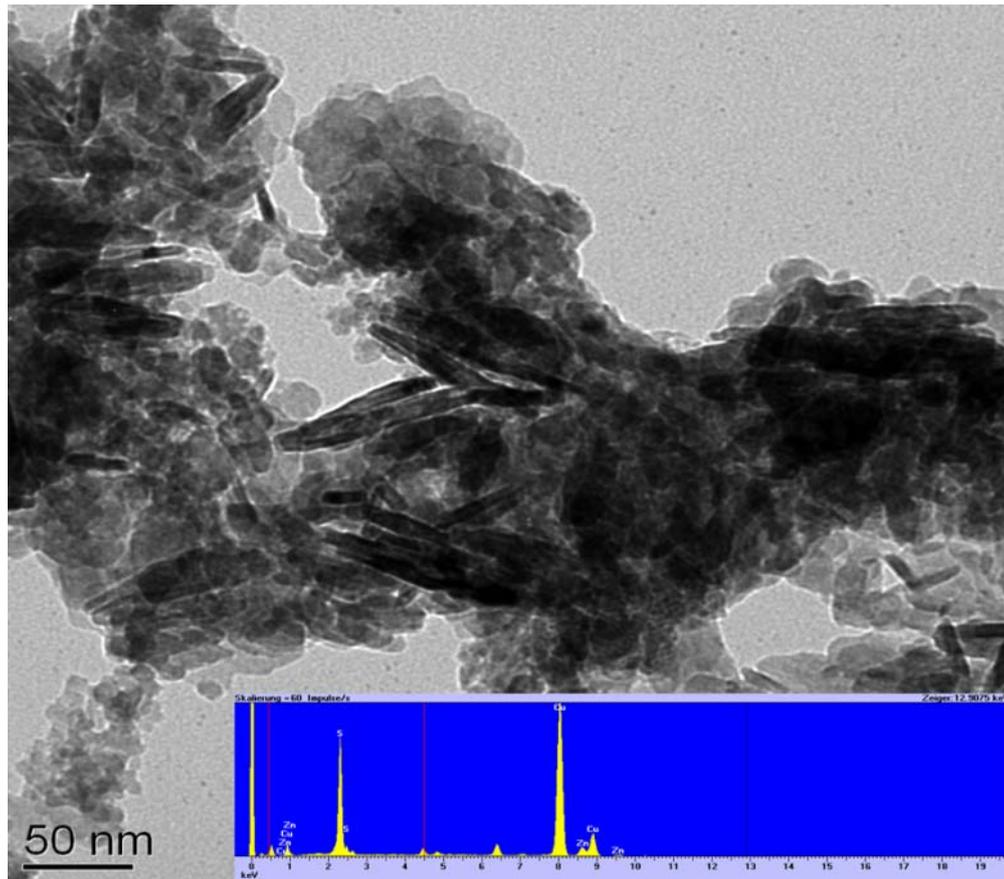


Abbildung 3-18: TEM-Aufnahmen des (Cu,Zn)-Mischsulfidansatzes 44a; die Aufnahme zeigt nadelförmige Kristallite und sphärische agglomerierte Nanopartikel; die Komponenten Cu, Zn und S wurden mittels EDX-TEM ermittelt (unterer Einschub).

Die verfeinerten Gitterparameter aus dem PXRD zeigen für Ansatz 44a, dass die Kristallite, im Rahmen der Messgenauigkeit, die gleiche Metrik besitzen wie reines CuS (Covellin) (s. Tabelle 3-11, vgl. Gitterparameter von Probe 44a und Literaturwerte von CuS). Die verfeinerten Gitterparameter des Ansatzes 40a zeigen, dass die Zelle in der c-Achse vergrößert ist (16,48Å im Vergleich zu 16,33Å in Covellin). Auch die anderen Mischsulfide weisen signifikante Aufweitungen in der c-Achse auf (s. Tabelle 3-11). Die Auswirkungen einer Substitution von Cu-Ionen durch Zn-, Fe- oder Ni-Ionen in CuS auf die Gitterparameter können unter Zuhilfenahme der Kristallradien von Shannon abgeschätzt werden. Die Abstände in den tetraedischen und trigonalen Polyedern von CuS werden von den Summen der Kristallradien seiner Ionen gut wiedergegeben. Der Einfluss einer Substitution der Dotierungselemente in CuS wurde anhand von Ansatz 40a nachvollzogen, da Zn^{2+} den größten Radius der Dotierelemente aufweist. Die Aufweitung der Zelle sollte daher in diesem Fall am deutlichsten ausfallen. Ausgehend von der durch RFA ermittelten Elementzusammensetzung von Ansatz 40a wurden die Berechnungen für einen Substitutionsgrad von 4% Zn^{2+} durchgeführt. Aus Mangel an Kristallradien für die trigonale Koordination der Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen wurden die Radien der tetraedischen Koordination für

die Berechnung verwendet (s. Tabelle 3-12). Zur Bestimmung des metallischen Anteils am Zellvolumen wurde das Verhältnis der aufsummierten Volumina der Cu- zu S-Kugeln auf die Zelle übertragen. Die Berechnung ergibt, dass sich die Zelle um 0,02% vergrößert, wenn 4% der Cu-Ionen (Cu^+ und Cu^{2+}) durch größere Zn-Ionen substituiert werden. Die beobachtete Vergrößerung des Zellvolumens von Ansatz 40a ist mit 0,98% aber deutlich größer ausgefallen. Die beobachteten Vergrößerungen lassen sich also in keinem der Mischsulfide durch reine Substitution erklären, da für Ni und Fe die zu erwartenden Aufweitungen noch kleiner wären (vgl. Kristallradien von Zn^{2+} mit Fe^{2+} und Ni^{2+}). Die Schichten aus S_2 -Hanteln bilden allerdings für die Dotierelemente eine Umgebung, in der nur gegensätzliche Ladungen vorhanden sind. Auch sind die S-S Bindungsabstände hier mit $2,07\text{\AA}$ deutlich kleiner als auf Basis der Kristallradien mit $3,4\text{\AA}$ zu erwarten wäre. Wenn sich in dieser Umgebung die Ionen der Dotierelemente statistisch verteilt einfügen, käme es zu einer Vergrößerung der Zelle, die sich fast ausschließlich in der Aufweitung der c-Achse bemerkbar machen würde. In Abbildung 3-20 ist die Struktur von CuS mit zusätzlichen Metallionen in der Schicht der S_2 -Hanteln (eine mögliche Position) veranschaulicht.

Tabelle 3-12: Kristallradien der diskutierten Ionen nach Shannon (links); Vergrößerung der Einheitszelle von CuS bei 4%iger Substitution von $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ durch Zn^{2+} bei Verwendung der Kristallradien für $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ und Zn^{2+} in tetraedischer Koordination.

Metallion	Koordination	Radius [\AA]			
Cu^+	IV	0,63	Vol. Zelle CuS	[\AA^3]	203,14
Cu^{2+}	IV	0,51	Vol. S	[\AA^3]	82,32
Zn^{2+}	IV	0,64	Vol. ($\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$)	[\AA^3]	5,40
Ni^{2+}	IV	0,53	$\Delta\text{Vol.}$	[%]	0,02
Fe^{2+}	IV	0,55	Theo. Vol. (Cu,Zn)S	[\AA^3]	203,19
S^{2-}	VI	1,7	Vol. Ansatz 40a	[\AA^3]	205,00
			$\Delta\text{Vol. Ansatz 40a}$	[%]	0,92

Die Bildung der von (Cu,Zn)-Sulfid-Mischkristallen ist aufgrund der Literaturdaten und der präsentierten TEM- und PXRD-Daten als sehr wahrscheinlich anzusehen. Für die Mischsulfide mit Eisen und Nickel ist die Beurteilung schwieriger.

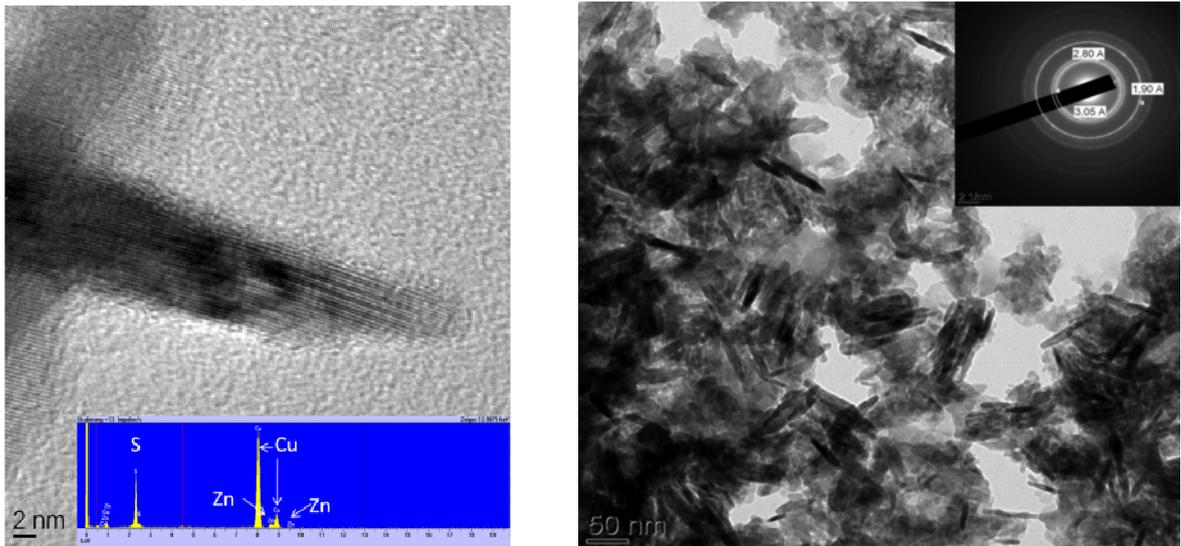


Abbildung 3-19: (links) TEM-Aufnahmen: stark vergrößerter Teil einer Nadel und das zugehörige EDX-TEM von Ansatz 44a; ein Surfactantfilm wurde nicht beobachtet; (rechts) weiteres Beispiel für das untersuchte Material mit zugehörigem Beugungsdiagramm.

Die Bildung von (Cu,Ni)- bzw. (Cu,Fe)-Sulfidverbindungen ist auf Basis der präsentierten Literaturdaten unwahrscheinlich, die Bildung von Mischkristallen im besprochenen Konzentrationsbereich wurde nicht untersucht. Die analog zu den (Cu,Zn)-Mischsulfiden beobachteten Vergrößerung der c-Achse kann aber als Hinweis für die Bildung von Mischkristallen interpretiert werden.

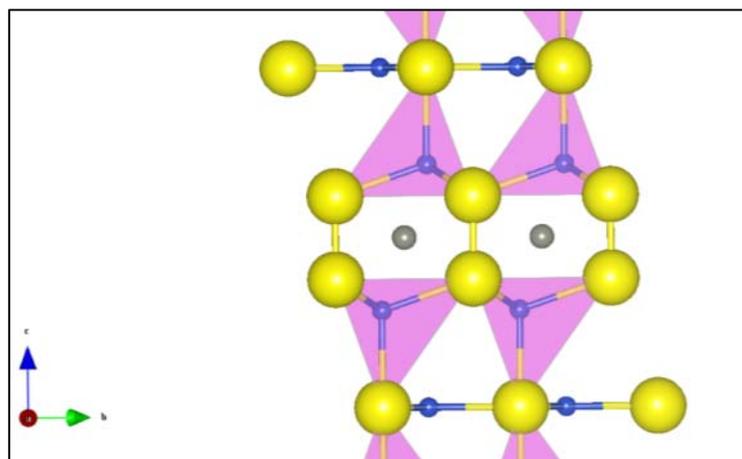


Abbildung 3-20: Ausschnitt der Struktur von CuS (Covellin); Einfügung der Dotierelemente und daraus resultierende Vergrößerung der S-S Abstände in der Schicht der S₂-Hanteln könnte für die beobachteten Vergrößerungen der c-Achse verantwortlich sein; gelbe Kugeln stellen Schwefel dar, blaue Kugeln Cu und graue Kugeln die Dotierelemente.

3.1.4.3 Eisensulfide und (Fe, M)-Mischsulfide (M=Mn, Co)

Von Eisen sind die stabilen, kristallinen zweiwertigen Sulfide $Fe_{1-x}S$ (Pyrrhotin, NiAs-Struktur, $x=0-0,2$) bzw. synthetisches FeS (Troilit, ebenfalls NiAs-Überstruktur), α -FeS₂ (Markasit, Markasit-Struktur) und β -FeS₂ (Pyrit, Pyrit-Struktur) bekannt.[276,277] Die Kristallstruktur von FeS ist abhängig von Temperatur, Druck und Fe(II)-Konzentration während der Bildung des Eisensulfids (α' -FeS, α'' -FeS, β -FeS, δ -FeS). Die Kristallstrukturen sind sich einander ähnlich und bauen auf der NiAs-Struktur auf. Aus einer wässrigen Lösung, die Fe^{2+} -Ionen enthält, wird bei Raumtemperatur mit H₂S ein Eisensulfid gefällt, dessen Zusammensetzung nahe bei der Zusammensetzung von Troilit liegt.[278] Ab einer Reaktionstemperatur von 40°C nimmt der Eisengehalt des gefällten Eisensulfids ab. Markasit wird ab einer Temperatur von 155°C gefällt, ab 210°C wird Pyrit aus der wässrigen Lösung gefällt.[278] Wichtig bei der Diskussion der Eisensulfide ist das Mackinawit (Fe_xS , $x=0,87-1,1$, verzerrte tetragonale Kristallstruktur, Raumgruppe P4/nmm), das häufig in amorpher Form vorliegt und sich erst durch Alterung (über Monate) in kristallines Mackinawit umwandelt.[279] Amorphes FeS wird aus Fe(II)-Ionen enthaltenden wässrigen Lösungen durch H₂S gefällt. Das amorphe FeS (Mackinawit) gilt als Vorstufe für weitere Sulfide wie Pyrit, Markasit, Pyrrhotit und Greigit (bei Reaktionstemperaturen unter 100°C).[280]

Tabelle 3-13: Übersicht über die Struktur und Zusammensetzung wichtiger Eisensulfide

Phase	Mineralienname	Raumgruppe	Zusammensetzungsbereich
FeS	Pyrrhotit	P6 ₃ /mmc	Fe _{0,8} S ... FeS
FeS	Troilit	P6 ₃ /mmc	FeS
FeS	Mackinawit	P4/nmm	Fe _{0,83} S ... Fe _{1,1} S
FeS ₂	Markasit	Pnnm	FeS ₂
FeS ₂	Pyrit	Pa $\bar{3}$	FeS ₂
Fe ₂ S ₃		Fd3m	Fe ₂ S ₃
Fe ₃ S ₄	Greigit	Fd3m	F ₃ S ₄

Daneben existieren noch eine Reihe weiterer metastabiler Phasen (Fe₂S₃, Fe₃S₄ u.a.).[276] Das bekannte dreiwertige Eisensulfid Fe₂S₃ ist wenig stabil und zerfällt zu FeS₂ und FeS oder FeS und S₈. [172,226,281] Als Kristallstruktur wurde für Fe₂S₃ eine Thiospinellstruktur mit Eisen-Leerstellen ermittelt ($Fe(\square_{1/3}Fe_{5/3})S_4$).[282] An Luft oxidiert Fe₂S₃ schnell zu Sulfat.

Aus ammoniakalischen wässrigen Lösungen wurde pyrophores Fe_2S_3 gefällt.[283] Yamaguchi et. al. fällten kolloidales Fe_2S_3 aus einer wässrigen Fe(III)-chlorid-Lösung mit NH_4S und berichteten ebenfalls von der hohen Oxidationsempfindlichkeit der Substanz an Luft.[284] Bei dem bekannten gemischtvalenten Fe_3S_4 (Greigit, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{S}_4$) handelt es sich um einen Thiospinell.[277] In Tabelle 3-13 sind die Eisensulfide mit ihren dominanten Kristallstrukturen und Zusammensetzungen zusammengefasst.

Für die Betrachtung der (Fe,Co)-Mischsulfide bei Temperaturen unter 100°C sind die Cobaltsulfidverbindungen CoS , Co_2S_3 und CoS_2 zu betrachten.[285] CoS besitzt wie FeS (Pyrrhotit) einen breiten Zusammensetzungsbereich und kristallisiert in der NiAs-Struktur. CoS_2 kristallisiert wie FeS_2 (Pyrit) in der Pyrit-Struktur. Von FeS und CoS sind stabile Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=0-0,17$) bei Raumtemperatur bekannt.[285] Die Mischkristalle kristallisieren in NiAs-Überstrukturen. CoS_2 und FeS_2 sind bei hohen Temperaturen vollständig mischbar, bei niedrigen Temperaturen zerfallen die Mischkristalle aber in FeS_2 und CoS_2 . [285] CoS bildet sich bei der Fällung von Co(II)-Ionen mit H_2S aus wässrigen Lösungen unter Luftausschluss, Co_2S_3 bildet sich bei Luftzufuhr (vgl. Co_2S_3 mit Fe_2S_3 für die Struktur, s. auch Fe_3S_4). [226]

Bei den (Fe,Mn)-Mischsulfiden sind die zwei bekannten stabilen Mangansulfide MnS und MnS_2 zu betrachten.[281] MnS kann mit H_2S aus wässrigen Lösungen gefällt werden und kristallisiert in der NaCl-Struktur ($\alpha\text{-MnS}$, Raumgruppe $\text{Fm}3\text{m}$). [226,281] MnS_2 kristallisiert wie FeS_2 in der Pyrit-Struktur und bildet sich nicht durch Fällung aus wässrigen Lösungen.[281] Die Bildung von FeS-MnS -Mischkristallen bei hohen Temperaturen wurde im Detail untersucht.[281] MnS ist in FeS nur mäßig löslich (5,5% bei 600°C), FeS ist gut löslich in MnS (53,6% bei 600°C). Für niedrige Temperaturen liegen kaum Daten vor. Erriksson et al. beschrieben einen bei Raumtemperatur stabilen Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{S}$ (Anti-Wurzit-Struktur).[281] Knitter und Binnewies stellten bei ihren Untersuchungen zu dem Phasensystem FeS/MnS/ZnS Mischkristalle der Zusammensetzung $(\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})\text{S}$ und $(\text{Fe}_{0,96}\text{Mn}_{0,04})\text{S}$ mittels chemischer Transportreaktionen her. XRD-Untersuchungen ermittelten den Troilit-Strukturtyp als Kristallstruktur.[286,287]

In den eigenen Experimenten wurden die Fällungen von Eisensulfiden und Mischsulfiden, mit Eisen als Hauptelement, aus ME1 untersucht. Als Dotierungselemente wurden Mn und Co eingesetzt (s. Tabelle 3-6, Ansätze 46a/47a und 52a/53a für Cobalt; 48a-50a und 54/55a für Mn). PXRD-Untersuchungen an allen Proben zeigten, dass die gewonnenen Materialien amorph sind. RFA an einer FeS_2 -Referenz zeigten, dass Schwefel, zumindest für FeS_2 , durch

das Fundamental-Parametermodell unterbewertet wird. Die Eisensulfide wurden mit einem Eisen(III)-Precursor hergestellt. Ausgenommen davon ist Ansatz 51a, für den ein Fe(II)-Precursor verwendet wurde. Im Fall von Ansatz 51a musste die Fällung des erhaltenen amorphen Eisensulfids bei Raumtemperatur erwartet werden (vgl. amorphes FeS, Mackinawit, das typischerweise bei Fällungen mit H₂S aus wässrigen Lösungen erhalten wird und sich erst durch Alterungsprozesse in kristalline Materialien umwandelt). Im Fall der Ansätze mit Fe(III)-Precursor könnten Fe₂S₃ und dessen Zersetzungsprodukte FeS, FeS₂ bzw. FeS und S₈ gebildet werden. RFA an frisch hergestellten und älteren Mischsulfiden weisen auf einen großen Verlust an Schwefel in den älteren Proben hin. Der Verlust von Schwefel an Luft wurde an den Ansätzen 48a und 49a deutlich nachvollzogen. Dieser Effekt wird auf die starke Oxidationsempfindlichkeit von Fe₂S₃ zurückgeführt. Die Bildung von Eisensulfaten ist wahrscheinlich. Ob der beobachtete Schwefelverlust in der RFA auf Matrixeffekte nach der Umwandlung von Fe₂S₃ zurückzuführen ist oder ob tatsächlicher Schwefelverlust, in Form von z.B. SO₂, auftrat, ist nicht bekannt.

Betrachtet man die Daten der RFA der Ansätze für (Fe,Mn)-Mischsulfide, zeigt sich, dass Mn nur dann in den Proben enthalten ist, wenn die Fällungsreaktion im basischen Milieu durchgeführt wurde (Zugabe von NH₃-Gas, vgl. Ansätze 48a,49a,54a,55a mit Ansatz 50a der ohne Zusatz von Ammoniak durchgeführt wurde). Reines MnS sollte sich aus einer 0,1M wässrigen H₂S-Lösung quantitativ (10⁻⁵ mol/L Mn²⁺) bis zu einem pH-Wert von ~5,5 fällen lassen (s. Abbildung 3-21, $K_L \approx 10^{-15,2}$, vereinfachte Rechnung für MnS nach Eq. 4 bis Eq. 8, vgl. Abschnitt 3.1.2). In dem durchgeführten Fällungsexperiment war die Konzentration an H₂S durch den hohen angelegten Druck von H₂S-Gas noch um ein vielfaches höher (>0,8 mol/L), der pH-Fällungsbereich wurde daher zu kleineren Werten verschoben. Die Fällung eines MnS hätte daher auch ohne die Zugabe von Ammoniak stattfinden sollen (quantitativ bis zu einem pH-Wert von unter 5, s. Abbildung 3-21, rote Datenpunkte bei einer Mn²⁺-Konzentration von 10⁻⁵ mol/L). Die RFA zeigt jedoch eine völlige Abwesenheit von Mn, d.h. dass weder eine separate Phase, z.B. MnS, noch ein (Fe,Mn)-Mischkristall geformt wurde. Dieses Ergebnis lässt sich allerdings erklären, wenn die Freisetzung von H₃O⁺-Ionen bei der Fällung des Eisensulfids berücksichtigt wird. Da aufgrund des Surfactants bereits von einem leicht sauren Milieu mit einem pH~6 ausgegangen werden muss und aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von Fe₂S₃ ($K_L \approx 10^{-85}$) die Fällung des Sulfids sofort einsetzt, sinkt der pH-Wert des Reaktionsmediums nach der ersten Bildung von Fe₂S₃ unter den Fällungsbereich von MnS. Die Konzentration an freien Sulfidanionen bleibt von da an zu jedem Zeitpunkt der Fällungsreaktion zu gering für die Fällung des Mangansulfids.

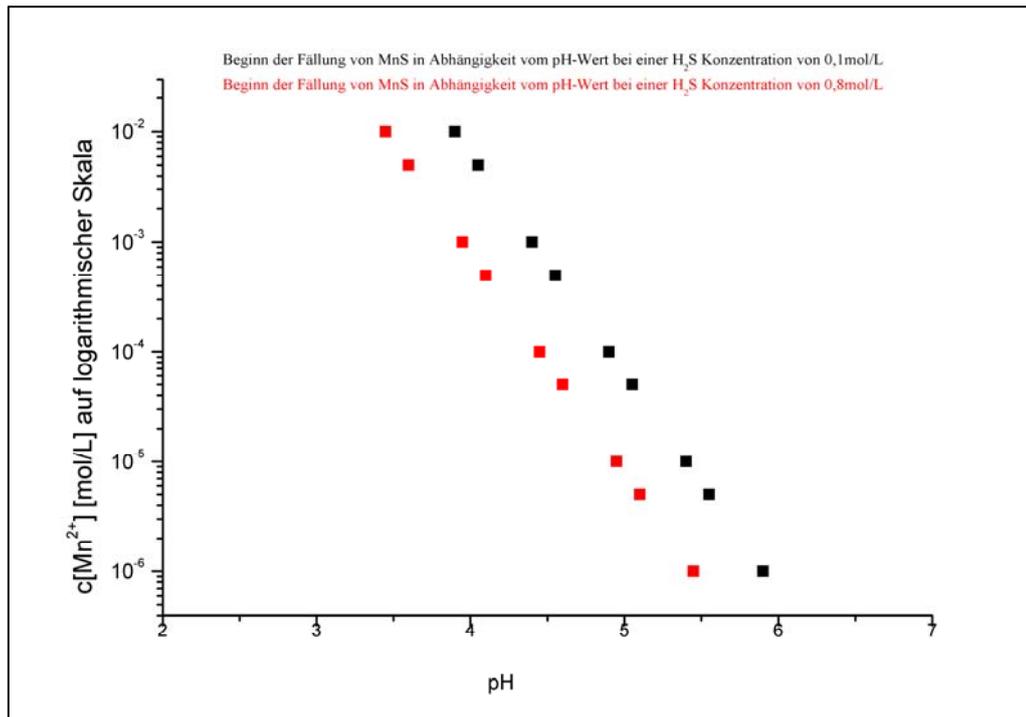


Abbildung 3-21: Löslichkeitsdiagramm; pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von MnS bei einer H₂S-Konzentration von 0,1 mol/L (schwarz) und einer H₂S-Konzentration von 0,8mol/L (rot); die erhöhte Konzentration an H₂S verschiebt den Fällungsbereich des MnS zu niedrigeren pH-Werten.

Für die restlichen (Fe,Mn)-Mischsulfidansätze wurden in den gefällten Materialien Mn-Gehalte zwischen 3-5At% bei Fe-Gehalten zwischen 47-54At% festgestellt (Ansatz 48a gibt die Zusammensetzung des oxidierten Materials wieder; da Sauerstoff messtechnisch bedingt durch die RFA nicht erfasst werden konnte, sind die Metallgehalte mit 88At% Fe und 10At% Mn entsprechend groß). Durch Einleiten von Ammoniak und dem damit verbundenen Anstieg des pH-Wertes im Reaktionsmedium wurde verhindert, dass der pH-Wert bei der Fällung des Eisensulfids (und MnS) unter den Fällungsbereich des Mangansulfids fällt. Im Reaktionsmedium waren ausreichend OH⁻-Ionen vorhanden, um die gebildeten H₃O⁺-Ionen zu neutralisieren. Ob amorphe Fe₂S₃-Mn-Mischkristalle oder mehrere separate Phasen (mit den ungefähren Zusammensetzungen von z.B. FeS, FeS₂) gebildet wurden, lässt sich aus den vorhandenen Daten der PXRD und RFA nicht erschließen.

Das Verhältnis von Fe zu Mn betrug in der ME vor der Fällung 9:1 (48a, 49a, 54a) bzw. 19:1 (55a), in den gefällten Materialien liegt das Verhältnis zwischen 8,8:1 (48a), 9,4:1 (54a), 16,6:1 (49a) und 18:1 (55a). Damit liegen die Verhältnisse, mit Ausnahme von Ansatz 49a, nahe bei den zu erwartenden Werten von 9:1 bzw. 19:1. Im Fall von Ansatz 49a ist der ermittelte Mangangehalt kleiner als erwartet. Die Auswertung der RFA erfolgte mit dem

Fundamental-Parameter Modell (keine spezielle Kalibrierung für Eisen- und Mangansulfide). Geringe Änderungen in den ermittelten Konzentrationen führen aber bereits zu größeren Schwankungen in den Verhältnissen. Die ermittelten Verhältnisse zeigen also nur auf, dass Mangan in sinnvollen Mengen in den Proben enthalten ist.

Die Ergebnisse zur Fällung der (Fe,Co)-Mischsulfide mit der DS- und PS-Methode sind schwierig zu interpretieren. Die Materialien, die unter Verwendung der PS-Methode entstanden, besaßen kleine Schwefelgehalte (s. Ansätze 52a/53a mit 17/27At% Schwefel). Die hergestellten Substanzen oxidierten schnell an Luft und weisen auf die Bildung von amorphem Fe_2S_3 hin. (vgl. (Fe,Mn)-Mischsulfide). Das Dotierungselement Co war in beiden gefällten Materialien enthalten. Das Verhältnis der Verteilungen an Fe zu Co in den Proben 52a und 53a betrug 8,2:1 bzw. 11:1, das Verhältnis in der Reaktionslösung 9:1. Das ermittelte Verhältnis bildet im Rahmen der Messgenauigkeit die zu erwartenden Metallgehalte ab. Die Materialien 46a und 47a wurden mittels der DS-Methode dargestellt. Die RFA der Materialien ergab nahezu gleich hohe Schwefelgehalte (46a: 72At%, 47a:73At%). Cobalt war in beiden Proben in nennenswerten Mengen enthalten (1At% und 2At%, Verhältnisse Fe/Co 27:1 und 12:1). Die Zusammensetzung der Proben liegt näher an der Zusammensetzung von Fe_2S_3 und FeS_2 (theoretisch 60At% bzw. 66At% Schwefel) als an FeS (theoretisch 50At% Schwefel). Die ermittelten Schwefelgehalte liegen allerdings deutlich über den Werten von Fe_2S_3 und FeS_2 . Die hohen Schwefelgehalte könnten durch die Entstehung von Schwefel durch Zerfall von Fe_2S_3 (in FeS und S) erklärt werden. Die um 12-13At% erhöhten Schwefelgehalte könnten dann möglicherweise durch die unterschiedlich starke Fluoreszenz von elementarem Schwefel und dem Schwefel in Eisensulfidverbindungen hervorgerufen werden.

3.1.4.4 *Cadmiumsulfide und Zinksulfide*

Als Letztes soll die Darstellung von Cadmium- und Zinksulfiden besprochen werden. Analog zu den früheren Darstellungsmethoden mit TMTMS und LR wurde auch die Fällung mit H_2S mittels der PS- und DS-Methode zuerst an CdS und ZnS erprobt (s. Tabelle 3-6; 30a-36a). Bei jeder Synthese bildeten sich nanokristalline Produkte aus. PXRD-Untersuchungen und RFA bestätigten in jedem Fall, dass CdS bzw. ZnS als einzige Phase entstanden waren. Anhand der

Verbindung CdS soll abschließend die Frage diskutiert werden, warum unterschiedliche Phasenverhältnisse und Kristallitgrößen für die beiden H₂S-Syntheserouten beobachtet werden und welchen Einfluss eventuell die Anfangsmetallsalzkonzentration in der ME auf das Phasenverhältnis und die resultierende Kristallitgröße nimmt. Die Mehrzahl der Experimente war nicht dafür ausgelegt, diese Frage zu untersuchen, allerdings lassen sich aus den gewonnenen Daten Tendenzen erkennen.

Eine nicht unerhebliche Anzahl an Untersuchungen beschäftigt sich mit den Mechanismen in einer ME, die dazu führen, dass bestimmte Partikelgrößen oder Modifikationen eines Materials gebildet werden.[111,136,138,139,288 - 291] Dabei werden verschiedene Ansätze diskutiert, die entweder auf die Reaktionskinetik in einer bestimmten ME abzielen oder auf die thermodynamische Stabilisierung der Produkte durch die ME. Anfänglich konzentrierten sich die Modelle darauf, die Unterschiede in den Partikelgrößen anhand der beiden Parameter Mizellengröße und Reaktandkonzentration zu erklären. Eines der Modelle basiert auf dem von LaMer vorgeschlagenen Keimbildungs- und Keimwachstumsmechanismus.[292] LaMer beschrieb in einem heute nach ihm benannten Diagramm (LaMer-Diagramm) den Verlauf einer Fällungsreaktion für kleine Partikel in Form der drei Phasen, Übersättigung, Keimbildung und Keimwachstum. Die Keimbildung wird hierbei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen und findet nur zu Beginn der Reaktion statt. Die Anzahl der Keime am Ende der Nukleationsphase bleibt bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen konstant. Der weitere Verlauf der Reaktion wird nur vom Wachstum dominiert. Eine Reaktion, auf die dieses Modell zutrifft, zeigt eine deutliche Abhängigkeit der finalen Nanopartikelgröße von der Anfangskonzentration des Metallsalzes, da höhere Metallsalzkonzentrationen nur zu einem verlängerten diffusionskontrollierten Wachstumsprozess beitragen. Das zweite Modell beschäftigt sich mit der Stabilisierung der Nanopartikel durch den Surfactant der ME. NP, die durch den Surfactant thermodynamisch stabilisiert werden, zeigen keine Abhängigkeit ihrer Partikelgröße von der Anfangsmetallsalzkonzentration oder Mizellengröße der ME. Beide Modelle beschreiben Grenzfälle, mit denen einige Systeme sehr gut beschrieben werden können. Viele Systeme können aber nur unter Anwendung beider Modelle beschrieben werden, sodass häufig kein gleichmäßiger Anstieg der Partikelgröße mit steigender Anfangskonzentration beobachtet wird. Vielmehr wird häufig ein Größenminimum beobachtet für mittlere Konzentrationen (vgl. Ergebnisse von Tabelle 3-19, Abschnitt 3.1.5).

Mittlerweile wurden umfassende kinetische Modelle in der Literatur entwickelt, die die Verteilung der Reaktanden in den Mizellen beschreiben, Bedingungen für Keimbildung und Keimwachstum festlegen und verschiedene Arten von Kristallwachstum berücksichtigen. Die neuesten Modelle berücksichtigen auch den Austausch von stabilen Keimen zwischen Mizellen. Ethayaraja et al. zeigten in ihren Experimenten und Simulationen, dass das Wachstum von CdS-NP in einer w/o-ME erheblich durch den Austausch von Keimen zwischen Mizellen beeinflusst wird und ermittelten die Abhängigkeit des Keim-Austauschprozesses von der Mizellengröße (s. Abschnitt 1.2.1).[288] De Dios et. al zeigten erst kürzlich, dass die Annahme falsch ist, dass die Stoßvorgänge (und dem damit verbundenen Austausch an Material) zwischen den Mizellen die Reaktionskinetik in ME nahezu vollständig dominieren.[136] Die chemische Reaktionsrate der Reaktanden in den Mizellen darf besonders bei langsameren Reaktionsraten nicht vernachlässigt werden. Langsame Reaktionen führen dazu, dass auch noch im fortgeschrittenen Reaktionsstadium Reaktionspezies zwischen den Mizellen ausgetauscht werden und die größten NP weiter wachsen. Bei langsameren Reaktionen entstehen daher größere Nanopartikel.

Erst vor Kurzem untersuchten Niemann und Sundmacher im Detail die Verteilung von Reaktanden in Mizellen und den Austausch der Reaktanden zwischen den Mizellen.[290,291] Im Gegensatz zu den vorangegangenen kinetischen Modellen berücksichtigten die Autoren die Löslichkeit der Produkte und die Konzentrationen aller Reaktanden. Sie untersuchten experimentell die Fällung von Bariumsulfat aus einer bariumchloridhaltigen w/o-ME. Dabei wurde die Abhängigkeit der resultierenden Partikelgröße von der Art der Zudosierung (halbkontinuierliche Reaktorführung) und Konzentration der zudosierten Kaliumsulfat enthaltenden ME bei konstanter Bariumchlorid-Konzentration (und umgekehrt) untersucht. Die Autoren beobachteten, dass das Verhältnis dieser beiden Konzentrationen und die Dosierungsrate von großer Bedeutung für die Partikelgröße sind. Wenn einer der beiden Reaktanden in großem Überschuss vorliegt, werden deutlich größere NP geformt, als durch die Geometrie der Mizellen vorgegeben ist. Eine Beschränkung der Partikelgröße durch die Mizellen liegt nur noch im beschränkten Maß vor. Langsamere Dosierungsraten führten ebenfalls zu größeren Bariumsulfat-NP. Die Autoren gehen davon aus, dass zu Beginn einer Reaktion schnell Partikelgrößen mit den Dimensionen der Mizellen gebildet werden. Das weitere Wachstum zu größeren Partikeln ist dann möglich, wenn die stabilisierenden Effekte der Mizelle auf das NP gebrochen werden. Die Autoren nehmen an, dass wahrscheinlich der Überschuss eines der Reaktanden (Konzentrationsunterschied $>0,075\text{mol/L}$) zu einer erniedrigten Löslichkeit des Surfactants in Wasser führt. Das ME-System wird daher

insgesamt destabilisiert. Niemann et al. war es möglich, mit großer Sicherheit festzustellen, dass das anschließende Partikelwachstum der Bariumsulfat-Kristallite nicht durch Ostwald-Reifung voranschreitet, sondern durch Koagulieren von kleineren NP. Tojo et al. zeigten in einer frühen Simulationsstudie, dass für CdS-NP keine Abhängigkeit der Partikelgröße vom Überschuss eines der Reaktanden besteht. Allerdings waren die betrachteten Überschüsse deutlich kleiner (maximal achtfacher Überschuss), als die Überschüsse, für die Niemann et al. erst Veränderungen in der Partikelgröße beschrieben (zwanzigfacher Überschuss).

Neben dem generellen Einfluss der ME auf die Kristallitgröße und Phasenverhältnisse müssen für eine vollständige Betrachtung aber auch die Kristallisationseigenschaften von CdS betrachtet werden. Die Entstehung der beiden Modifikationen von ZnS und CdS wurde bereits besprochen. Milligan zeigte in seinen experimentellen Studien bereits sehr früh, dass bei der Fällung von CdS mit H_2S aus einer 0,1mol/L cadmiumsalzhaltigen Lösung die dominante Bildung einer der beiden Modifikationen von der Art des verwendeten Cadmiumsalzes, der Temperatur und dem pH-Wert abhängt.[293] Für den Precursor Cadmiumnitrat stellte Milligan fest, dass bei 30°C und 100°C aus einer wässrigen Lösung die hexagonale Phase (Greenockit) bevorzugt gebildet wird. Der Anteil an kubischen CdS nahm bei 100°C zu. Aus einer stark sauren wässrigen Lösung (keine genaue Angabe über die Konzentration der eingesetzten Salpetersäure, $pH < 1$ aber wahrscheinlich) wurde mit Cadmiumnitrat bei 30°C hingegen bevorzugt die kubische Phase gebildet. Theoretische Berechnungen für CdS zeigten, dass die hexagonale Modifikation auch bei Clustergrößen von $< 5\text{nm}$ die thermodynamisch stabile Phase bleibt und die Kinetik für die Entstehung der kubischen Phase herangezogen werden muss[294] Welche Faktoren die Bildung der beiden Phasen im Nanoregime beeinflussen, ist nicht systematisch untersucht worden und stark abhängig von der jeweiligen Syntheseroute. Bao et al. stellten z.B. CdS-NP durch Thermolyse von Cd-Thioharnstoff-Komplexen her und untersuchten, welche Faktoren in ihrem System die Bildung der hexagonalen und kubischen CdS-NP beeinflussen. Das Verhältnis von Cd-Ionen zu Thioharnstoff nahm hierbei maßgeblichen Einfluss, ein Überschuss an Thioharnstoff führte zur Bildung von hexagonalen NP.[295] Saruyama et al. stellten hydrophobe, kubische, 3,4nm große, CdS-NP her und untersuchten die Phasenumwandlung in Abhängigkeit von zugegebenem Surfactant und Anion. Mit dem Surfactant Dimethylstearylammmoniumdichlorid (Anion Cl^-) fand die Umwandlung der kubischen NP zu hexagonalen NP bei 260°C zwischen der 3min und 5min (frühe Phase der Reaktion) statt. Als Mechanismus der Umwandlung wurde Ostwald-Reifung identifiziert. Die kubischen CdS-NP wurden auch in Abwesenheit des Surfactants und Anions für 96h auf 100°C erhitzt. Unter diesen Reaktionsbedingungen

konnte keine Umwandlung der kubischen in die hexagonale Modifikation beobachtet werden (bei Anwesenheit des Chloridanions bei 100°C wurde eine Phasenumwandlung beobachtet). Die Anwesenheit des Chloridanions förderte die Auflösung der NP und anschließende Bildung der hexagonalen CdS-NP. Nitrat- und Sulfatanionen führten nur zur geringfügigen Umwandlung der kubischen NP in hexagonale NP. Die Wachstumsmechanismen der CdS-NP sind ebenfalls abhängig von den Reaktionsbedingungen. Viswanatha et al. untersuchten das Wachstum von sehr kleinen CdS-NP (zwischen 1nm-5nm) in DMF in Abwesenheit von Surfactants mittels SAXS, XRD, TEM und UV-VIS.[296] Die Autoren ermittelten eindeutig Ostwald-Reifung als Wachstumsmechanismus und bestimmten die Wachstumsraten in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei der niedrigsten untersuchten Temperatur von 60°C wuchsen ca. 1nm CdS-NP innerhalb von 30min um 0,5nm auf 1,5nm an. Die Ausfällung der CdS-NP (bei Größen zwischen 4nm-5nm) beendete das Wachstum der NP durch Ostwald-Reifung. Maullaugh et al. untersuchten das Wachstum von CdS-NP in Wasser in Anwesenheit des Surfactants Cystein mittels UV-VIS bei RT. Die NP wurden durch Zugabe von Na₂S zu einer Cystein- und Cd(NO₃)₂-haltigen wässrigen Lösung hergestellt. Die Autoren konnten Ostwald-Reifung als Wachstumsmechanismus ausschließen und identifizierten „orientiertes Aufwachsen“ (epitaktisches Aufwachsen, „Oriented Attachment“, OA) als Wachstumsmechanismus bei NP, die von ca. 2,3nm auf 3nm anwuchsen. Die Ausfällung der Materialien (Flockung) beendete auch in diesem Fall das Wachstum der NP. Die Autoren führten als Grund hierfür eine mögliche kinetische Stabilisierung der NP in den Aggregaten an.

In den eigenen Experimenten wurden nanokristalline CdS und ZnS gefällt (s. Tabelle 3-6 Ansätze 30a-36a, Tabelle 3-18 und Tabelle 3-19 in Abschnitt 2.3.2.1 und 2.3.2.2). Die Fällung von CdS und ZnS ist aus wässrigen Lösungen auch im Sauren gut durchführbar. Das Löslichkeitsdiagramm in Abbildung 3-22 zeigt die theoretische pH-Abhängigkeit der Fällung von CdS (schwarze Datenpunkte) und ZnS (rote Datenpunkte) und wurde mit den für ein Monosulfid vereinfachten Formeln Eq. 4 bis Eq. 7 mit den Literaturwerten der Löslichkeitsprodukte von CdS und „gefälltem ZnS“ aus Tabelle 3-14 berechnet.

Tabelle 3-14: Löslichkeitsprodukte von CdS, der kubischen und hexagonalen Modifikation von ZnS und von gefälltem ZnS (beide Modifikationen vorhanden).[297]

Phase	K_L [mol ² /L ⁻²]
CdS	$5,0 \cdot 10^{-34}$
kub. ZnS	$1,3 \cdot 10^{-29}$
hex. ZnS	$7,9 \cdot 10^{-27}$
gefälltes ZnS	$4,0 \cdot 10^{-26}$

Der pH-Wert sinkt mit fortschreitender Fällung der Sulfide durch die Freisetzung von Protonen ab (wie zuvor bereits anhand von Eisensulfiden besprochen). Im Fall von CdS und ZnS nimmt dies keinen Einfluss auf die weitere Fällung der Sulfide, da sie beide quantitativ auch noch bei einem pH-Wert < 1 gefällt werden können. Wie von Milligan aufgezeigt wurde, kann der pH-Wert aber Einfluss auf das Phasenverhältnis von hexagonalen zu kubischen CdS nehmen. Im stark sauren Medium wird bevorzugt die kubische Modifikation gebildet. In den eigenen Synthesen lagen zu Beginn der Fällung keine stark sauren wässrigen Mizellen vor. Der pH wird daher nur geringen Einfluss auf die Phasenverhältnisse nehmen und im Folgenden nicht weiter diskutiert.

Mehrere Faktoren müssen bei der Betrachtung der resultierenden Kristallitgröße und Phasenverhältnisse berücksichtigt werden: die Art der ME, die Konzentrationen der Reaktanden, die Art der Reaktanden, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit.

In den eigenen Experimenten verfügte die eingesetzte ME (ME1) in allen Synthesen über dasselbe molare Verhältnis von Wasser zu Surfactant (W-Wert). Die Art der ME ist folglich als konstant anzusehen. Die Anfangskonzentration des Metallsalzes ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) betrug in den betrachteten Synthesen immer 0,1 mol/L, die Quelle des H_2S -Gases war immer dieselbe. Die Art der Reaktanden und die Anfangskonzentration des Metallsalzes sind ebenfalls als konstant anzusehen. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese Temperatur war bei den unterschiedlichen Synthesen nicht konstant sondern nur ähnlich (Schwankungen von 19°C-26°C). Schwankungen in der Temperatur können wohl Einfluss auf die Mizellengröße nehmen. Da die genauen Temperaturen bei den Synthesen aber nicht bekannt sind, wird der Effekt der Temperatur in der Diskussion ebenfalls als konstant angesehen.

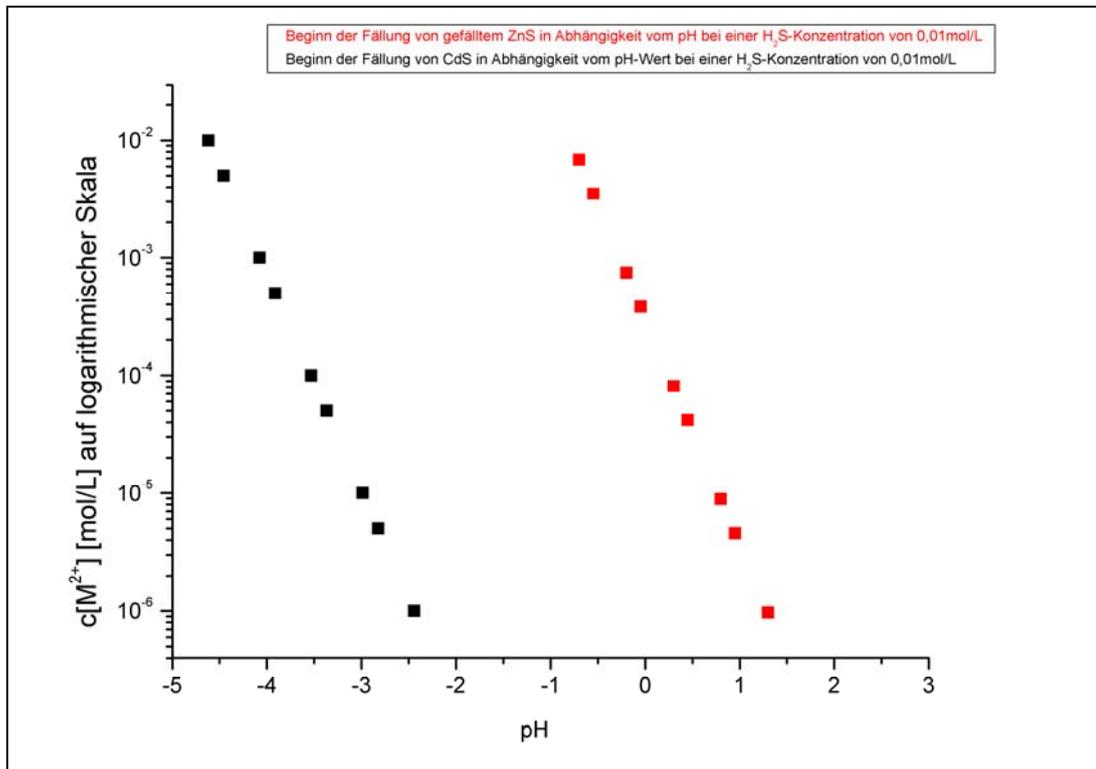


Abbildung 3-22: Löslichkeitsdiagramm; theoretische Löslichkeit von CdS und gefälltem ZnS in Abhängigkeit vom pH bei einer H₂S-Konzentration von 0,01mol/L in wässriger Lösung; M=Zn²⁺ (rot), M=Cd²⁺ (schwarz); CdS und ZnS werden auch noch bei sehr kleinen pH-Werten quantitativ gefällt.

Als variierende Faktoren bleiben somit die Konzentration an H₂S, die Reaktionszeit und der sich während der Fällung ändernde pH-Wert. Die Faktoren wurde in Tabelle 3-15 zusammengefasst. Neben diesen einschätzbaren Faktoren gibt es weitere Faktoren, wie z.B. das Vorhandensein von Impfkristallen, Verunreinigungen, Beschaffenheit von Reaktorwänden usw., die sich kaum quantifizieren lassen. Daher wird auf die Diskussion dieser Faktoren verzichtet. Einige Abweichungen in den Ergebnissen könnten aber sehr wohl auf diese Faktoren zurückgehen (ein Beispiel hierfür sind die Schwankungen in den Partikelgrößen und Phasenverhältnissen von CdS-NP der Ansätze HT1-HT7, HT9 trotz gleicher Synthesebedingungen, s. folgenden Abschnitt 3.1.5, Tabelle 3-15).

Tabelle 3-15: Faktoren, die Einfluss auf die resultierende Kristallitgröße und das Phasenverhältnis der beiden CdS-Modifikationen nehmen können; Art der ME (ME), Art der Reaktanden (MX, H₂S), Anfangskonzentration vom Metallsalz (c₀[MX]), Konzentration an H₂S (c[H₂S]), Temperatur T, Zeit t und pH-Wert.

Faktoren	konstant	variierend
ME	x	
MX, H ₂ S	x	
c ₀ [MX]	x	
c[H ₂ S]		x
T	x	
t		x
pH		x

In Tabelle 3-16 sind die Ergebnisse zu den CdS-Synthesen zusammengefasst, die für die Diskussion des Einflusses der variierenden Faktoren herangezogen werden. Zuerst sollen die unterschiedlichen Phasenverhältnisse anhand der variierenden Faktoren besprochen werden. Mit der Ausnahme von Ansatz 31a dominierte die hexagonale Phase von CdS. Der kleinste bestimmte kubische Anteil in den von der hexagonalen Phase dominierten Materialien betrug 20% (33a), der größte Anteil betrug 48% (HT17).

Tabelle 3-16: Übersicht über CdS-Synthesen; [*] Zuschütten von 20g einer mit H₂S gesättigten ME1 zu 20g einer 0,1M Cd(NO₃)₂·2H₂O-haltigen ME1.

Probe	H ₂ S Zugabe	t [h]	Phasenverhältnis	Mittelwert der Kristallitgröße
			kub/hex [Gew%]	kub/hex [nm/nm]
30a	0,8mlmin ⁻¹	12	33/67	11/5
32a	0,8mlmin ⁻¹	3	31/69	10/5
HT17	4ml/min ⁻¹	2	48/52	14/12
33a	0,2bar	60	20/80	17/4
34a	5bar	15	42/58	7/9
31a	*	0,5	57/43	12/9

Die Reaktionszeiten liegen zwischen 0,5h und 60h für die Fällung der Cadmiumsulfide. Die Fällung der Cadmiumsulfide läuft schnell ab. Niederschlag von Cadmiumsulfid entsteht z.B. beim langsamen Einleiten von H₂S in einem offenen System bereits nach ca. 5min. Abbildung 3-23 zeigt den optischen Verlauf einer Fällung im offenen System von CdS-NP. Die DS-Synthesen (30a, 32a, HT17) finden nicht in einem vollständig offenen System statt, sodass auch die Atmosphäre über der ME größere Mengen H₂S-Gas enthält (besonders beim Fortschreiten der Reaktion) und somit die Lösung von H₂S-Gas in der ME beschleunigt wird. Die Fällung läuft daher schneller als im offenen System ab. Bei einer PS-Synthese findet die Fällung sehr schnell statt. Nach der Zugabe von 5-10bar H₂S wurde für verschiedene Substanzen (z.B. CdS, CuS) direkt nach der Zufuhr von Gas (schnelles Ablassen des Gases

nach der Zugabe aus verschiedenen Gründen, wie z.B. Lecks am Autoklaven) große Mengen an Niederschlag beobachtet. Die konstante Zugabe von 0,2bar H₂S wird zu einer deutlich langsameren Fällung von CdS führen und am ehesten vergleichbar mit der Fällung beim Einleiten kleiner Flüsse an H₂S (0,8ml/min) sein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass lange Reaktionszeiten bei der PS-Methode höchstens zu Alterungsprozessen führen, wodurch sich z.B. kleinere Kristallite auflösen und größere Kristallite weiterwachsen (Ostwald-Reifung).

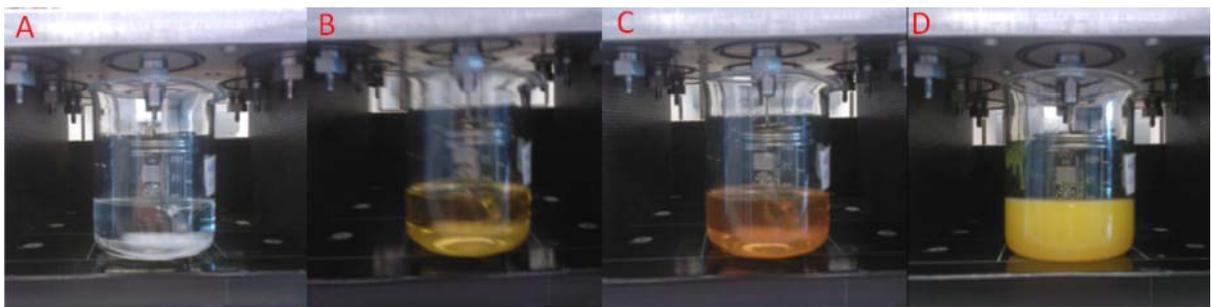


Abbildung 3-23: Verlauf der Fällung von CdS aus ME1 bei einer Anfangskonzentration von 0,1mol/L Cd²⁺-Ionen und einem H₂S-Fluss von 4ml/min; (A) nach 1min, (B) nach 2min, (C) nach 5 Minuten (langsame Trübung durch Niederschlag tritt ein) und (D) nach 30min; die Fällung verlief quantitativ.

Allerdings sollte unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Saruyama et al. und Viswanatha et al. beachtet werden, dass Ostwald-Reifung oder „Oriented Attachment“ (die zwei Wachstumsmechanismen) bei Raumtemperatur im beobachteten Größenregime von >5nm auch bei 60h einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Größenverteilung nehmen. Die Literaturstudien zeigten, dass die Wachstumsmechanismen hauptsächlich bei NP mit Größen unter 5nm (im frühen Stadium der Reaktion) von größerer Bedeutung sind und dass mit Beginn der Niederschlagsbildung der Materialien das Wachstum weitestgehend gestoppt wird. Die Phasenumwandlungen sind mit den Wachstumsmechanismen verknüpft. In den frühen Phasen der Reaktion können sich z.B. kleine NP einer Modifikation wieder auflösen und z.B. zum Wachstum der stabileren Modifikation beitragen. Die Reaktionstemperatur nimmt maßgeblichen Einfluss auf diesen Prozess. Bei höheren Temperaturen nimmt die Größe der NP, die noch in Lösung verbleiben können, zu. Da hier die Reaktionen bei RT durchgeführt wurden und die Niederschlagsbildung schnell einsetzte, muss davon ausgegangen werden, dass lange Reaktionszeiten keinen signifikanten Einfluss auf die Phasenverhältnisse und die Kristallitgrößen nehmen.

Als zweiter variierender Faktor ist die Konzentration an H₂S zu betrachten. Die Konzentration an H₂S hängt direkt von der Art der Zugabe bzw. der Rate der Zugabe an H₂S zur ME ab. Die

unterschiedlichen Synthesen können nach ihrer Rate gruppiert werden. Zur Gruppe der langsamen Zugabe werden die Ansätze 30a, 32a und 33a gezählt. 30a und 32a sind aufgrund ihrer geringen Flussrate klare Kandidaten. Ansatz 33a beruht hingegen auf der PS-Methode, der H₂S-Überdruck im Reaktor betrug allerdings nur 0,2bar. Mehrere Gründe führten zur provisorischen Einordnung in die „langsame Gruppe“. Aus experimenteller Sicht wurde der Druck von 0,2bar H₂S sehr langsam eingestellt, um eine versehentliche Einstellung eines zu hohen Drucks zu vermeiden. Das bedeutet, dass die Anfangskonzentration von gelöstem H₂S zu Beginn der Reaktion deutlich niedriger war als die sich später einstellende Gleichgewichtskonzentration. Weiterhin ist die Gleichgewichtskonzentration, die sich bei 20°C in einem rein wässrigen System einstellen würde, mit ca. 0,018mol/L klein (besonders im Vergleich zur Konzentration der Cd-Ionen mit 0,1mol/L). Eine kaum abzuschätzende Größe ist die Geschwindigkeit mit der H₂S dann tatsächlich gelöst in den wässrigen Kernen der ME vorliegt und wie sich das lokale Konzentrationsprofil von einer DS-Synthese unterscheidet. In die Gruppe der schnellen Zugabe wurden Ansatz 34a, 31a und HT17 eingeordnet. Ansatz 34a (PS-Methode mit 5bar, ca. c[H₂S]≈0,5mol/L) und 31a (schnelle Zugabe einer mit H₂S gesättigten ME1 zu ME1 mit gelöstem Metallsalz) sind klare Kandidaten. HT17 mit einer Flussrate von 4ml/min wurde in diese Gruppe eingeordnet, da die lokale Übersättigung in der ME deutlich größer sein muss als für die Ansätze 30a und 32a (0,8ml/min) aufgrund der fünffachen Flussrate.

Tabelle 3-17: Berechnetes Verhältnis von hexagonalen Kristalliten zu kubischen Kristalliten; die Berechnung erfolgte für kugelförmige Kristallite mit einer Dichte von 4,82gcm⁻³ (hexagonal) und 4,50gcm⁻³ (kubisch) basierend auf den mittleren Kristallitgrößen und Phasenverhältnissen der Proben (s. Tabelle 3-16).

Probe	Anzahl
	hex. Kristallite/kub. Kristallite
33a	286,7
30a	20,2
32a	16,6
34a	0,6
31a	1,7
HT17	1,6

Ein Vergleich der Phasenverhältnisse der beiden Gruppen zeigt, dass der Anteil der kubischen Phase in der Gruppe der langsamen Zugabe mit 20%/31%/33% (33a/32a/30a) tendenziell kleiner ist als in der Gruppe der schnellen Zugabe mit 42%/48%/57% (34a/HT17/31a). Weiter verdeutlicht wird der Unterschied der beiden Gruppen, wenn man die genäherten Verhältnisse der Anzahl an hexagonalen und kubischen Kristalliten vergleicht (s. Tabelle 3-18). Aus den

Verhältnissen wird deutlich, dass in der „langsamen Gruppe“ nur verhältnismäßig wenige größere kubische Kristallite vorliegen, in der „schnellen Gruppe“ die Anzahl an kubischen und hexagonalen Kristalliten aber ähnlich hoch ist. Auch auffallend ist hierbei, dass bei der wahrscheinlich langsamsten (33a, Zugabe von 0,2bar H₂S) und schnellsten Zugabe (34a, 5bar H₂S) im Verhältnis die wenigsten bzw. meisten kubischen Kristallite vorlagen. Der Unterschied zwischen der „langsamen“ und „schnellen Gruppe“ ist der Grad der Übersättigung und die Rate mit der H₂S nachgeliefert wird. Geht man also bei der schnellen Zugabe von einer höheren Übersättigung aus, ist es gut möglich, dass die metastabile kubische Phase unter diesen Bedingungen eine größere Keimbildungsrate und/oder Kristallwachstumsrate aufweist als bei kleineren Übersättigungen. Die Folge wäre, dass der Anteil an der kubischen Phase zunimmt. Die Kinetik der Reaktion führt dazu, dass ein Teil der gebildeten Kristallite in der metastabilen Modifikation vorliegt. Je schneller die Reaktion abläuft, desto größer wird der Anteil an der metastabilen Phase.

Als Letztes sollen die Unterschiede in den beobachteten Kristallitgrößen besprochen werden. Die Kristallitgrößen variieren für die kubische und hexagonale Modifikation eines Ansatzes. Mit der Ausnahme von Ansatz 34a (PS-Synthese, 5bar) sind die Kristallitgrößen der kubischen Phase größer (s. Tabelle 3-16). Auch hier soll die Einteilung in eine „langsame“ und „schnelle Gruppe“ beibehalten werden. Während bei den Kristallitgrößen der kubischen Phasen kein Trend zu erkennen ist, wird bei Betrachtung der Kristallitgrößen der hexagonalen Phase offensichtlich, dass die Kristallite in der „langsamen“ Gruppe mit 4-5nm deutlich kleiner sind als die Kristallite der „schnellen“ Gruppe mit 9-12nm.

Aufgrund der geringen Mengen an Daten und der Komplexität der ME als Reaktionsmedium ist es schwierig, die Ergebnisse zu den Kristallitgrößen schlüssig zu interpretieren. Im Folgenden sollen trotzdem kurz einige mögliche Gründe für die beobachteten Kristallitgrößen diskutiert werden. Zuerst sollen die Kristallitgrößen unter Vernachlässigung des Einflusses der ME diskutiert werden. Die größeren kubischen Kristallite lassen sich dann durch ein schnelleres Wachstum der kubischen Kristallite im Vergleich zu den hexagonalen Kristalliten erklären. Die vergrößerten hexagonalen Kristallite in der „schnellen Gruppe“ könnten sich durch höhere Wachstumsraten der hexagonalen Kristallite aufgrund einer höheren Übersättigung erklären lassen (klassischer Zusammenhang[275]: Wachstumsrate \propto (Supersaturation)²). In diesem Fall müssten die Kristallitgrößen der kubischen Phase ebenfalls vergrößert sein. Dies ist aber nicht der Fall. Die Unterschiede zwischen der „schnellen“ und „langsamen Gruppe“ lassen sich aber erklären, wenn ein weiterer Faktor Einfluss auf das

Kristallwachstum nimmt. Surfactants sind dafür bekannt, durch selektive Adsorption an Kristallfacetten, die Wachstumsrate von Modifikationen unterschiedlich zu beeinflussen. Im vorliegenden Fall wäre das Wachstum der hexagonalen Phase vermindert. Die ME stellt nun ein solches Reaktionsmedium dar, indem durch Adsorption des Surfactants, bzw. durch die Geometrie der Mizellen, Wachstumsraten von CdS-Modifikationen beeinflusst werden können. Die Studien von Niemann et al. hatten außerdem gezeigt, dass die Zugaberate und die Überschüsse eines der beiden Reaktionsspezies dazu führen, dass die Beschränkung der Kristallitgrößen durch die Mizellen geschwächt wird und größere Kristallite geformt werden, d.h., dass bereits durch die Änderung der Zugabeart abweichende Kristallitgrößen wahrscheinlich werden. Für den Ansatz 34a wird z.B. eine H₂S- Gleichgewichtskonzentration von ca. 0,5mol/L erreicht. Die Konzentration an Cd-Ionen beträgt 0,1mol/L, der Überschuss ist folglich ca. fünffach. Auch die Rate mit der H₂S zugegeben wird, unterscheidet sich zwischen den beiden Gruppen deutlich. Als Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Kristallitgrößen kann in Betracht gezogen werden, dass in der „langsamen Gruppe“ über einen längeren Zeitraum neue Keime, aufgrund der niedrigen Rate mit der H₂S in die ME eingebracht wird, gebildet werden. Die bevorzugt gebildeten hexagonalen Kristallite wachsen in Konkurrenz zueinander bis die Cd-Ionen aufgebraucht sind. Da sich die Reaktanden auf die vielen wachsenden Kristallite und die neu entstehenden Kristallite verteilen, bleibt die mittlere hexagonale Kristallitgröße mit 4-5nm klein. Die verhältnismäßig wenigen kubischen Kristallite wachsen aufgrund einer höheren Wachstumsrate in derselben Zeit zu größeren Kristalliten (10-17nm) heran. Für die „schnelle“ Gruppe kann davon ausgegangen werden, dass die Übersättigung im Vergleich zur „langsamen Gruppe“ zu Beginn der Reaktion größer ist und die Anzahl der entstandenen Keime ebenfalls deutlich größer ist als in der „langsamen Gruppe“. Im späteren Verlauf der Reaktion ist die Zahl neu gebildeter Keime hingegen vernachlässigbar. Die zu Beginn der Reaktion entstandenen Keime wachsen in Konkurrenz zueinander, bis alle Reaktanden aufgebraucht sind. Da die Wachstumsphase für jeden Kristallit nun gleich und die Zahl an kubischen und hexagonalen Kristalliten ausgewogener ist, erhöht sich die mittlere hexagonale Kristallitgröße, während wenig abweichendes Verhalten bei den kubischen Kristalliten beobachtet wird.

Die Fällung von ZnS-NP wurde für die DS- und PS-Route untersucht. Für die DS-Route wurde bei einer Zugaberate von 0,8ml/min nur die thermodynamisch stabile kubische Phase gebildet (Ansatz 35a) mit einer mittleren Kristallitgröße von 5nm. Bei der schnellen Zugabe

von H_2S (5bar) wurde hingegen die kubische Phase und die hexagonale Phase beobachtet (Ansatz 36a). Die kubische Phase blieb mit einem Anteil von 83% dominant. Die Kristallitgrößen betragen für die kubische Phase 19nm, für die hexagonale Phase 10nm. Die Kristallitgröße der kubischen Phase ist damit für die PS-Synthese deutlich größer. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen für die hexagonale Phase von CdS (thermodynamisch stabile Phase bei RT) überein. Auch hier lässt sich analog argumentieren, dass die Keime zu Beginn der Reaktion gebildet werden und wachsen, bis die Cd-Ionen verbraucht sind.

Aus den vorliegenden Daten kann weder für CdS noch für ZnS abgeschätzt werden, inwiefern der Größenbegrenzende Effekt der Mizellen für die DS- und PS-Methode genau variiert. Daher kann auch keine Aussage getroffen werden, ob einige der bestimmten mittleren Kristallitgrößen mit der tatsächlich vorliegenden Mizellengröße korrelieren oder ob die resultierenden Kristallitgrößen nur von der Stoffmenge an vorhandenen Reaktanden abhängen (Wachstum bis alle Reaktanden verbraucht sind).

3.1.5 Synthesen mit dem entwickelten 9-fach-Parallelreaktor

Da H₂S-Gas für die Synthesen eingesetzt wird, wird die Entwicklung einer HT-Methode erleichtert. Gase lassen sich noch leichter als Flüssigkeiten verteilen und dosieren und eignen sich daher gut für einen technisch parallelisierten Syntheseansatz.

Ein 9-fach-Parallelreaktor in modularer Bauweise wurde entwickelt. Die Zielsetzungen bei der Entwicklung des Parallelreaktors richteten sich eng an den Erfordernissen der ME-Synthesen mit H₂S-Gas aus. Der Reaktor ist derart konstruiert, dass die Aufgabe von hohen Drücken und das Einleiten von H₂S-Gas in neun voneinander unabhängige Einzelreaktoren möglich ist. Auch die arbeitsintensive Aufarbeitung wurde parallelisiert. Die modulare Bauweise des Reaktors erlaubt direkt im Anschluss an die Synthese eine Membranfiltration, um die gefällten NP von der ME abzutrennen und zu waschen. Für die Membranfiltration ist nur ein minimaler technischer Aufwand nötig. Das Gasversorgungssystem des Reaktors wurde derart ausgelegt, dass in jedem der neun Einzelreaktoren des Parallelreaktors gleiche Mengen an Gas zugeführt werden. Der Aufbau und die Funktionsweise des entwickelten 9-fach-Parallelreaktors sind in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die Entwicklung des Parallelreaktors ist ein erster Schritt in der Entwicklung einer HT-Synthesemethode für ein breites Spektrum an Metallsulfid-NP. Das Ziel des 9-fach-Reaktors ist dabei aber nicht nur die reine Erhöhung der Synthesegeschwindigkeit, vielmehr soll der Reaktor auch zur gezielten Optimierung der Synthesemethode eingesetzt werden. Der Reaktor bietet die Möglichkeit, bestimmte Reaktionsparameter, z.B. Konzentrationen, verschiedene Precursoren für dasselbe Metall oder zusätzliche Stabilisierungsagenzien, bei ansonsten gleichen Reaktionsparametern, zu variieren. Die gleichen Reaktionstemperaturen für neun parallele Ansätze sind von besonderem Vorteil, da so Temperatureffekte (z.B. Änderungen in der ME) weitestgehend ausgeschlossen werden können. Durch automatisierte RFA- und XRD-Analysen der Produkte bleibt eine vollständige Charakterisierung, die für die Optimierung des Reaktionssystems notwendig ist, einfach realisierbar.

In der ersten Synthese mit dem Parallelreaktor wurde die Fällung von CdS-NP untersucht. Die Fällung von CdS-NP lässt sich gut durchführen (vgl. Abschnitt 3.1.4) und führte bereits zweimal zu ähnlichen Ergebnissen (s. Tabelle 3-6 Probe 30a/32a). Daher sollte anhand der Fällung von CdS-NP die korrekte Funktionsweise des Parallelreaktors in Hinsicht auf nahezu identische Reaktionsbedingungen demonstriert werden. Die Ergebnisse der Synthese sind in

Tabelle 3-18 zusammengefasst. Die zugehörigen PXRD-Diagramme aller Proben werden in Abbildung 3-24 gezeigt. In jedem Fall wurde sowohl die hexagonale als auch die kubische Modifikation von CdS in nanokristalliner Form gebildet. Die Reflexe der beiden Phasen überlappen. Die kubische und hexagonale Struktur von CdS sind Polytype. Der Polytypismus dieser Struktur wurde bereits diskutiert (s. Abschnitt 3.1.2). Die hexagonale Phase ist in jeder untersuchten Probe mit einem Anteil von >60% dominant. In den Proben HT1-HT7 und HT9 wurden Kristallitgrößen der hexagonalen Phase zwischen 4,0nm-6,5nm ermittelt. Die bestimmten Kristallitgrößen der kubischen Phase sind immer größer als die der hexagonalen Phase. Hier wurden im Vergleich zu den hexagonalen Phasen Kristallitgrößen von 7,8-15,6nm bestimmt. Der entnommene Feststoff für die PXRD-Untersuchungen stammte von den Ablagerungen an den Reaktorwänden. Es ist möglich, dass die ermittelten Phasenverhältnisse und Kristallitgrößen aufgrund veränderter Reaktionsbedingungen an der Reaktorwand nicht die durchschnittlichen Phasenverhältnisse und Kristallitgrößen im Großteil des gefällten Materials (auf den Membranen) wiedergeben.

Die Abweichungen der Partikelgrößen und Phasenanteile der einzelnen Ansätze voneinander liegen in einer Größenordnung, wie sie für ein solches System zu erwarten sind. Zwar werden fast gleiche Mengen an H₂S in jeden Einzelreaktor mit dem gleichen Reaktionsmedium eingeleitet, aber andere zufällige Einflüsse sind bei Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozessen zu berücksichtigen.[275] Lokale Konzentrationsunterschiede können nicht ausgeschlossen werden. Die Durchmischung der einzelnen gerührten Reaktoren war nicht gleich. Trotz weiterer Optimierungsschritte in Bezug auf die Durchmischung mit magnetischen Rührstäben wird in dem hier verwendeten Setup keine gleichmäßige Vermischung möglich sein. Die Leistung der Multirührplatte auf den einzelnen Rührfeldern ist zu unterschiedlich, die magnetischen Wechselwirkungen der Rührstäbe zwischen den Einzelreaktoren sind zu komplex. Auch die Mikrostruktur der Reaktorwände beeinflusst die Keimbildung und das folgende Kristallwachstum entscheidend. Dazu kommen weitere experimentelle Einflüsse, wie z.B. die Eintauchtiefe der Kapillaren und die Form der H₂S-Gasbläschen und kleine Variationen im H₂S-Gasfluss (diese Faktoren sind abhängig von der exakten Länge der Kapillare und von der Form der Kapillaröffnung; diese Parameter sind bei jeder Kapillare unterschiedlich). Von besonderer Bedeutung sind Anzahl und Art der bereits vorhandenen Impfkristalle. Durch die vielen, in diesem Labor bereits durchgeführten Synthesen zur Herstellung von CdS und ZnS, kann davon ausgegangen werden, dass alle Reaktionslösungen bereits mit Kristallen der Wurzit- und Sphaleritstruktur geimpft sind. Weitere Verunreinigungen, z.B. Staub u.a., sind ebenfalls als Ursache für abweichende

Keimbildung zu beachten. In jedem Reaktor wurden große Mengen an CdS gefällt. Eine exakte Quantifizierung war aus mehreren Gründen nicht möglich. Zum einen wurden starke Ablagerungen von CdS auf verschiedenen Bauteilen beobachtet (Einleitungskapillaren, Membranen, Dichtringen, Reaktorwänden, Rührmagneten), zum anderen war die verlustfreie Entfernung der Membranen nach dem Waschvorgang aus technischen Gründen problematisch. Besonders die Schritte zum sicheren Entfernen der Membranen wurden im Anschluss verbessert. Probe HT8 ist in diesem Vergleich ausgeschlossen, da hier die Cadmiumionenkonzentration geringer war. Auffallend ist hier die deutlich kleinere Kristallitgröße von 3nm in der hexagonalen Phase. Auch der Anteil der hexagonalen Phase ist für HT8 mit 82,8% am größten.

Tabelle 3-18: Ergebnisse der Fällung von CdS-NP im Parallelreaktor, die Zahlen in Klammern geben den Fehler der letzten Stelle an; die H₂S-Flussrate betrug 10mlmin⁻¹P, die Reaktionszeit 1h.

Probe	Kubische CdS Phase			Hexagonale CdS Phase	
	c[Cd ²⁺] Mol/l	Mittelwert Kristallitgröße (XRD)	Phasenanteil (XRD) [%]	Mittelwert Kristallitgröße (XRD)	Phasenanteil (XRD) [%]
		[nm]		[nm]	
HT1	0,1	15,6(2)	37	6,5(1)	63
HT2	0,1	11,9(2)	34	6,8(1)	66
HT3	0,1	8,6(1)	40	5,8(1)	60
HT4	0,1	12,0(5)	21	4,0(1)	79
HT5	0,1	7,8(1)	36	4,8(1)	64
HT6	0,1	9,5(2)	30	4,7(1)	70
HT7	0,1	9,0(1)	38	5,8(1)	62
HT9	0,1	10,2(2)	32	5,4(1)	68
HT8	0,076	11,3(5)	17	3,0(1)	83

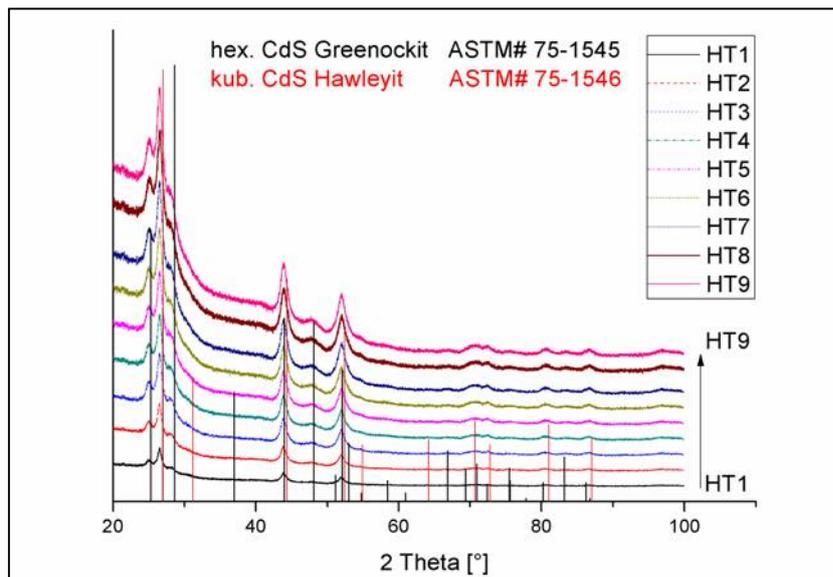


Abbildung 3-24: PXRD-Diagramme aller CdS Proben (HT1-HT9) hergestellt im Parallelreaktor (s. Mikrostrukturanalyse durch Rietveld-Verfeinerung in Tabelle 3-15).

In einem weiteren Experiment mit dem Parallelreaktor wurde daher die Abhängigkeit der resultierenden Partikelgrößen von der Anfangskonzentration der Cadmiumionen untersucht. Die Ergebnisse der PXRD-Untersuchungen der Produkte, die bei variierenden Anfangskonzentrationen erhalten wurden, sind in Tabelle 3-19 zusammengefasst.

Tabelle 3-19: Ergebnisse zur Untersuchung der Abhängigkeit der resultierenden Kristallitgrößen von der eingesetzten Cadmiumionenkonzentration; die H₂S-Flussrate betrug 4mlmin⁻¹, die Reaktionszeit t=2h.

Probe	c[Cd ²⁺] [mol/L]	Kubische Phase		Hexagonale Phase	
		Mittelwert Kristallitgröße (XRD)	Phasenanteil (XRD)	Mittelwert Kristallitgröße (XRD)	Phasenanteil (XRD)
		[nm]	[%]	[nm]	[nm]
HT10	0,01	22(1)	56	10(1)	44
HT11	0,02	17(1)	45	8(1)	55
HT12	0,03	18(1)	52	10(1)	48
HT13	0,04	14(1)	47	8(1)	53
HT14	0,05	11(1)	53	10(1)	47
HT15	0,06	15(1)	50	10(1)	50
HT16	0,08	14(1)	53	12(1)	47
HT17	0,1	14(1)	48	12(1)	52
HT18	0,25	18(1)	34	14(1)	66

Die Unterschiede in der Kristallitgröße der hexagonalen Phase sind gering. CdS-NP mit Größen zwischen 8-14nm wurden gefunden. Für die niedrigen Konzentrationen wurden Partikel mit durchschnittlichen Kristallitgrößen von 8-10nm gebildet. Bei höheren Konzentrationen (HT16-HT18) wuchs die Kristallitgröße auf 12 bzw. 14nm an. Die kubische Phase weist Kristallitgrößen zwischen 11nm und 22nm auf. Die Partikelgrößen im mittleren Konzentrationsbereich (HT13-HT17) sind mit 11-15nm kleiner als die Kristallitgrößen im niedrigen (HT10-12) und hohen Konzentrationsbereich (HT18) mit 17-22nm. Die Verteilung der Kristallitgrößen ist in Abbildung 3-25 veranschaulicht. Die Phasenanteile scheinen keinem Trend zu folgen.

Anhand der Daten lässt sich eine geringe Abhängigkeit der Kristallitgrößen von der Anfangskonzentration erkennen. Für die kubischen Kristallite wird ein Minimum für mittlere Konzentrationen durchlaufen. Die hexagonalen Kristallite sind etwas größer für größere Konzentrationen, für mittlere und kleine Konzentrationen lässt sich jedoch aus diesen Daten kein Trend erkennen. Insgesamt lassen die gemachten Beobachtungen darauf schließen, dass das Wachstum der CdS-NP teilweise durch das LaMer-Diagramm beschrieben wird und gleichzeitig eine gewisse Stabilisierung durch den Surfactant vorliegt, da der Anstieg der Kristallitgrößen mit zunehmender Metallsalzkonzentration nicht monoton ist.

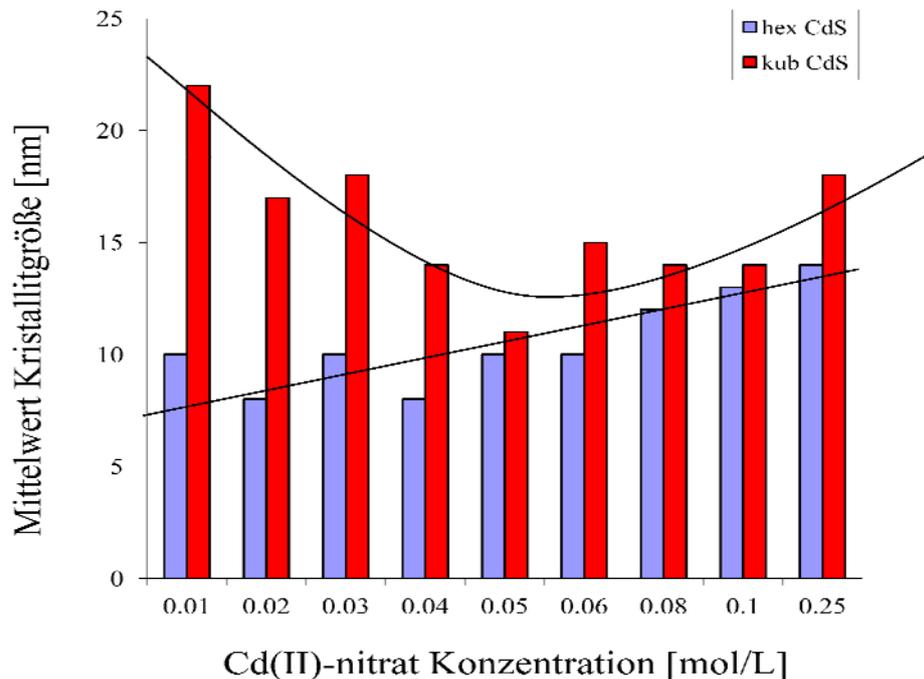


Abbildung 3-25: Grafische Darstellung der Kristallitgrößenverteilung in Abhängigkeit der Reaktandenkonzentration $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; die eingezeichnete Kurve dient der optischen Verdeutlichung des durchlaufenen Minimums für die kubische Phase, die gerade Linie dient der optischen Verdeutlichung der leichten Zunahme der Kristallitgrößen der hexagonalen Phase.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Ergebnissen anderer Untersuchungen zu CdS-NP und wird gleichzeitig häufig auch für andere Materialien beobachtet.[289] Die ausschließliche Stabilisierung durch den Surfactant (keinerlei Abhängigkeit der resultierenden Partikelgröße von der Konzentration) bzw. ein Partikelwachstum das vollständig dem LaMer-Diagramm folgt (Zunahme der Partikelgröße mit steigender Konzentration), sind Grenzfälle. Auffällig ist, dass für die niedrigste Anfangskonzentration von 0,01mol/L die mittlere kubische Kristallitgröße mit 22nm den höchsten Wert annimmt. Möglicherweise nehmen hier auch die Effekte, die von Niemann et al. beschrieben wurden, Einfluss auf die Kristallitgröße (s. Abschnitt 3.1.4.4).

Parallele Synthese von Silbersulfid-NP und (Silber,Kupfer)-Mischsulfid-NP

In dieser Untersuchung wurde bestimmt, inwiefern der Metallprecursor die Bildung der Metallsulfid-NP beeinflussen kann. Als Testsystem wurde hierfür exemplarisch die Fällung von Silber(I)-sulfid-NP ausgesucht. Gleichzeitig wurde untersucht, wie die Fällung von Ag_2S

auf Basis von Silbernitrat beeinflusst wird, wenn 5mol% Cu(II)-Ionen in Form von verschiedenen Kupferprecursoren zugesetzt werden. Zusätzlich wurde die Metallsulfidfällung für den Cu(I)-Precursor Cu(I)-chlorid und die Dotierung der Fällungsreaktion von Ag₂S mit 5mol% Cu(I) untersucht. Die Phasensysteme von Ag_xS-Cu_xS und Ag-Cu-S sind gut untersucht.[136,298 - 300] In den diskutierten Konzentrationsbereichen (2At%-8At% Cu) weist das Phasendiagramm von Ag-Cu-S eine Mischungslücke auf. Akanthit formt mit Cu Mischkristalle bis zu einem Cu-Gehalt von ~1At%. Bei Raumtemperatur sind weiterhin die drei stabilen (Ag,Cu)-Sulfidverbindungen Ag₃CuS₂, Ag₅Cu₃S₄ und AgCuS bekannt. Bei einem Cu-Gehalt von 2-8At% werden die beiden Phasen Akanthit und Ag₃CuS₂ gebildet.

Die Ergebnisse der Synthesen sind in Tabelle 3-20 und Tabelle 3-21 zusammengefasst.

Tabelle 3-20: Übersicht über Ergebnisse zur Fällung von Silbersulfid-NP und (Ag,Cu)-Mischsulfidnanopartikeln aus ME1 mit verschiedenen Ag- und Cu-Precursoren; [n.b.] nicht bestimmt.

Probe	Ansatz	Precursor	Phasen (XRD)	Mittlere Kristallitgröße [nm]	Zusammensetzung (RFA) [At%]
HT19	Ag ₂ S	Ag ₂ SO ₄	Ag ₂ SO ₄	-	-
HT20	Ag ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	92	Ag ₆₉ S ₃₁
HT21	Ag ₂ S	Ag(O ₂ CCH ₃)	Ag ₂ S + Ag(O ₂ CCH ₃)	44	n.b.
HT22	Ag ₂ S	AgClO ₄	Ag ₂ S	313	n.b.
HT23	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /Cu(O ₂ CCH ₃) ₂	Ag ₂ S	48	Ag ₅₇ Cu ₈ S ₃₄
HT24	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /CuSO ₄	Ag ₂ S	32	n.b.
HT25	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /Cu(NO ₃) ₂	Ag ₂ S	23	Ag ₆₄ Cu ₂ S ₃₃
HT26	Cu ₂ S	CuCl	97% CuS + 3% CuCl	3	Cu ₆₆ S ₂₈ + Cu ₃ Cl ₃
HT27	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /CuCl	Ag ₂ S	35	Ag ₆₀ Cu ₇ S ₃₃

Für die vier kommerziell leicht erhältlichen Silberprecursoren wurden sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten (HT19-HT22). Mit Silbersulfat (HT19) fand keine nachweisbare Reaktion statt. Die Löslichkeit von 8g/l in Wasser bei RT scheint in ME1 nicht ausreichend

zu sein.[301] Ag_2SO_4 löste sich nicht und wurde nach der Reaktion wieder von der ME abgetrennt und durch PXRD eindeutig identifiziert.

Im Fall von Silbernitrat, -acetat und -perchlorat (HT21-HT23) wurde Silber(I)-sulfid gefällt. In allen drei Fällen wurde die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile, monokline Modifikation von Silber(I)-sulfid Akanthit ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$) gefällt (s. Abbildung 3-27 für verfeinertes PXRD).[299] Die verfeinerten Gitterparameter der Produkte und Literaturwerte für Akanthit sind in Tabelle 3-21 aufgeführt, die Struktur von Akanthit wird in Abbildung 3-26 gezeigt.

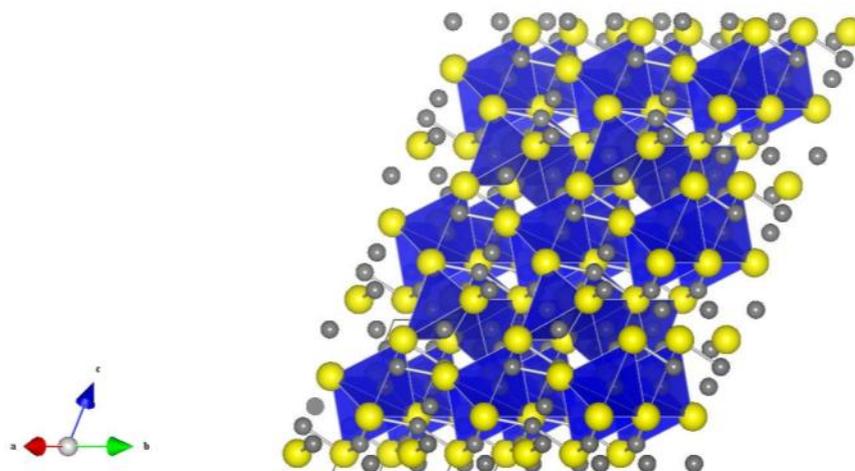


Abbildung 3-26: Gezeichnete Struktur von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$; 4 Einheiten Ag_2S pro Elementarzelle mit 4 tetraedrisch koordinierten Silberionen (blaue Polyeder) und linear koordiniertem Ag.

Die Kristallitgrößen dieser drei Fällungsprodukte variieren stark und sind insgesamt recht groß. Große NP wurden bei den gewählten Konzentrationen an Silberionen in der wässrigen Phase der ME erwartet. Mit Silbernitrat und Silberacetat wurden 98nm und 44nm große NP gefällt. Das Fällungsprodukt von Ansatz HT21 war noch mit größeren Mengen an Silberacetat verunreinigt. Die finale Kristallitgröße wäre wahrscheinlich größer, wenn die Fällung vollständig abgeschlossen gewesen wäre. Die unverbrauchte Stoffmenge an Silberionen, die noch in Form von Silberacetat vorlag, würde wahrscheinlich durch konstantes langsames Freilassen von Silberionen zum weiteren Kristallwachstum zur Verfügung stehen. Silberacetat wurde mangels Einträgen in den PDF- und ICSD-Datenbanken durch Vergleich des Differenzprofils der verfeinerten PXRD-Daten mit den Diffraktogrammen von Mahfouz et al. identifiziert (s. Abbildung 3-28).[302] Mit Silberperchlorat als Precursor wurden mit 313nm große Kristallite gefällt, die nicht mehr als nanopartikulär einzustufen sind.

Tabelle 3-21: Übersicht über die verfeinerten Gitterparameter von Ag₂S und CuS; [a] Gitterparameter von α -Ag₂S (Akanthit) wurden Cava et al. entnommen.[303]

Probe	Ansatz	Precursor	Phasen (XRD)	Gitterparameter		
				a [Å]	b [Å]	c [Å]
HT20	Ag ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	4,2355(2)	6,9434(3)	9,5542(4)
HT21	Ag ₂ S	Ag(O ₂ CCH ₃)	Ag ₂ S + Ag(O ₂ CCH ₃)	4,229	6,933	9,544
HT22	Ag ₂ S	AgClO ₄	Ag ₂ S	4,2277(1)	6,9394(1)	9,5349(2)
HT23	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /Cu(O ₂ CCH ₃) ₂	Ag ₂ S	4,225	6,928	9,533
HT24	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /CuSO ₄	Ag ₂ S	4,2292(4)	6,9339(7)	9,541(1)
HT25	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /Cu(NO ₃) ₂	Ag ₂ S	4,2273(7)	6,924(1)	9,536(1)
HT26	CuS	CuCl	97% CuS + 3% CuCl	3,8128(7)	3,8128(7)	16,17(1)
HT27	(Ag _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ S	AgNO ₃ /CuCl	Ag ₂ S	4,2262(3)	6,9315(6)	9,5361(8)
Literatur [a]	Akanthit	-	α -Ag ₂ S	4,231	6,930	9,526
Literatur	Covellin		CuS	3,79	3,79	16,33

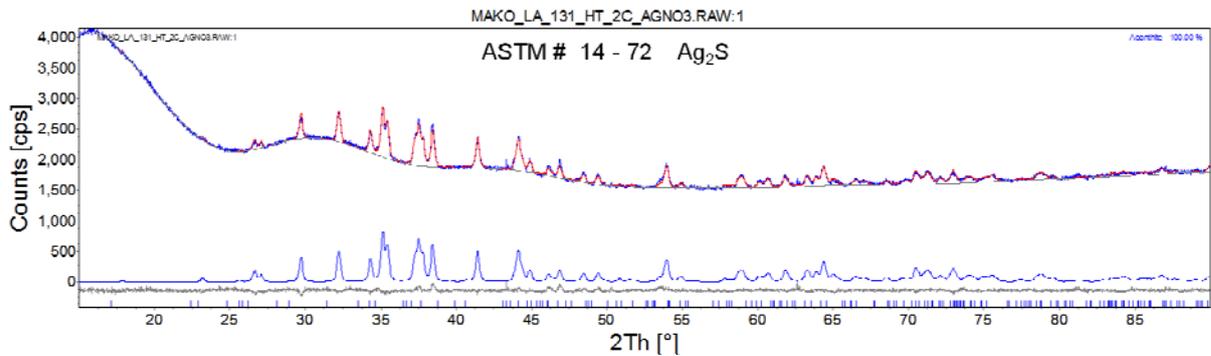


Abbildung 3-27: Exemplarisches PXRD und zugehörige Rietveld-Verfeinerung von Ag₂S gefällt aus ME1, die den Precursor AgNO₃ enthielt (s. Tabelle 3-20, Probe HT20); der starke Untergrund wird induziert durch einen amorphen Anteil.

Jeder der drei Mischsulfidansätze führte zur Fällung eines Mischsulfides. PXRD-Untersuchungen zeigten, dass analog zu den reinen Silbersulfidansätzen Akanthit gefällt wurde und ein amorpher Anteil. Der Kupfergehalt wurde mittels RFA nachgewiesen. Die aus den PXRD-Daten bestimmten Kristallitgrößen der Mischmetallsulfide sind deutlich kleiner,

als die der reinen Silbersulfid-NP und unterscheiden sich gleichzeitig auch untereinander deutlich in ihren Größen. Der Größenunterschied zu den reinen Silberansätzen wurde erwartet. Die Kationenkonzentrationen in der wässrigen Phase der ME waren für die Mischsulfidansätze deutlich kleiner. Mit Kupferacetat wurden mit 48nm die größten Kristallite gebildet (HT23), mit Kupfernitrat mit 24nm um über die Hälfte kleinere Kristallite (HT25). Für Kupfersulfat liegt die Kristallitgröße mit 32nm zwischen denen der beiden anderen Precursoren (HT24). Die RFA-Analyse deutet mit 8At% auf einen höheren Gehalt an Cu in der Acetatprobe (HT23) hin, im Vergleich zum Ansatz mit Kupfernitrat HT25 mit 2At%. Diese Daten sind in Bezug auf die exakte Menge an Kupfer jedoch nur wenig aussagekräftig, da für die verschiedenen Fluoreszenzlinien (SK, AgL und CuK) unterschiedliche Probendicken zum Tragen kommen, die vom Fundamental-Parameter-Modell nicht berücksichtigt werden. Basierend auf den Verhältnissen des Ansatzes sollten theoretisch 3,3At% Cu in den Proben enthalten sein. Da die Phasenbreite von Akanthit mit Cu nur 1% beträgt, müsste bei höheren Cu-Gehalten außerdem die Verbindung Ag_3CuS_2 gebildet werden. Die Phase Ag_3CuS_2 konnte in den PXRD aber nicht gefunden werden. Daher wurde nun entweder eine metastabile kristalline Phase mit erhöhtem Cu-Gehalt durch das schnelle Ausfällen gebildet und/oder es liegen neben dem kristallinen Akanthit amorphe (Ag,Cu)-Mischsulfide vor, die das restliche Cu enthalten. Amorphe Anteile wurden in allen Fällen beobachtet (vgl. Abbildung 3-27). Die Gitterparameter der Mischsulfidansätze HT23 und HT25 zeigen im Vergleich zu den Literaturwerten und den Gitterparametern von HT20 eine isotrope Verkleinerung der Zelle von Akanthit. HT20 wird für die Betrachtung der Gitterparameter als Referenz herangezogen, da das Material ebenfalls ausgehend von AgNO_3 unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die (Ag,Cu)-Mischsulfide hergestellt wurde. Die Auswirkungen einer Substitution von Ag-Ionen durch Cu-Ionen in Akanthit auf die Gitterparameter können unter Zuhilfenahme der Kristallradien von Shannon abgeschätzt werden (s. Tabelle 3-22). Die Abstände in den Tetraedern und die Abstände zwischen durch Schwefel linear koordinierten Ag-Ionen von Ag_2S werden von den Summen der Kristallradien seiner Ionen gut wiedergegeben. Der Einfluss einer Substitution wurde für einen Substitutionsgrad von 3,3% nachvollzogen (der theoretische Gehalt bei einer vollständigen Mischsulfidfällung). Für die Berechnung wurden die Radien von Cu^+ -Ionen in der zugehörigen Koordination verwendet. Zur Bestimmung des metallischen Anteils am Zellvolumen wurde das Verhältnis der aufsummierten Volumina der Ag- zu S-Kugeln auf die Zelle übertragen. Die Berechnung ergibt, dass sich das Zellvolumen im Vergleich zum Zellvolumen von HT20 um 0,76% (von $228,6\text{\AA}^3$ auf $226,8\text{\AA}^3$) verkleinert, wenn 3,3% der Ag-

Ionen durch die kleineren Cu^+ -Ionen substituiert werden. Die Zellvolumen von HT23 und HT25 betragen $227,2\text{\AA}^3$, das Zellvolumen von HT27 beträgt $227,4\text{\AA}^3$. Die Volumina sind somit um $1,4\text{\AA}^3$ bzw. $1,2\text{\AA}^3$ kleiner als die Zelle von HT20. Anhand dieser vereinfachten Rechnung lässt sich also schließen, dass die Bildung von Mischkristallen, durchaus stattgefunden haben kann. Ob es sich dabei um eine metastabile Phase mit, im Vergleich zum bekannten Phasendiagramm, leicht erhöhtem Cu-Gehalt handelt, ist nicht bekannt.

Tabelle 3-22: Kristallradien der diskutierten Ionen nach Shannon.

Metallion	Koordination	Radius [\AA]
Cu^+	II	0,6
Cu^+	IV	0,63
Cu^{2+}	IV	0,51
Ag^+	II	0,81
Ag^+	IV	1,1
S^{2-}	VI	1,7

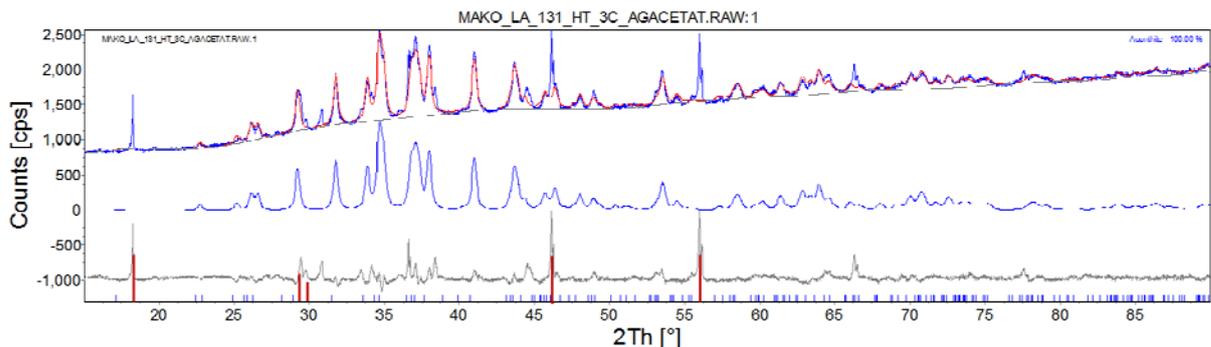


Abbildung 3-28: PXR-D und Rietveld-Verfeinerung für Ag_2S von Ansatz HT21; rote Balken im Differenzprofil markieren die Reflexe anhand derer Silberacetat durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert wurde (graue Linie, unten).

Der Ansatz HT26 mit CuCl als Precursor ergab, dass das Kupfer(II)-sulfid Covellin gebildet wurde. Kleine Mengen an nicht umgesetztem Precursor CuCl wurden ebenfalls im PXR-D identifiziert. Die Elementzusammensetzung aus den RFA-Untersuchungen spiegelt die Ergebnisse der PXR-D-Untersuchungen sehr gut wider. Unter der Annahme, dass 3At% Cl zu CuCl gehören, wurden drei Prozent vom Gesamtkupfergehalt abgezogen und zusammen mit dem Schwefelgehalt für die Kupfersulfidverbindung eine Zusammensetzung von $\text{Cu}_{66}\text{S}_{28}$ bestimmt. Die Ergebnisse der Kalibrierung für Cu,Zn-Mischsulfide kann in grober Näherung zur Bestimmung der tatsächlichen Zusammensetzung verwendet werden. Als

Zusammensetzung ergibt sich $\text{Cu}_{49}\text{S}_{51}$. Die Fällung von Cu(II)-sulfiden aus einer Lösung mit Cu(I)chlorid ist nur wenig überraschend, wenn die Reduktionspotentiale des vorliegenden Systems betrachtet werden (s. Abbildung 3-29). Cu^+ disproportioniert zu Cu und Cu^{2+} in saurer und neutraler Lösung ($E_{\text{MK}}=0,4\text{V}$, $K=[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2\sim 10^6$).[172]



Abbildung 3-29: Potentialdiagramm für einwertiges Kupfer in Wasser in Form von CuCl[172]

In 8ml Wasser (Wassergehalt von 50ml ME1) lösen sich 0,0008g CuCl ($K_L=10^{-6}$).[172] Das gelöste CuCl disproportioniert schnell und bildet Cu^{2+} -Ionen und Cu. Weiteres CuCl geht in Lösung. Dieser theoretische Vorgang deckt sich gut mit der experimentellen Beobachtung. Die ME trübte sich etwas ein und nahm langsam eine hellblaue Färbung an. Die Reaktionszeit scheint etwas zu kurz gewesen zu sein, um sämtliches CuCl zu lösen. Metallisches Cu wurde in den PXRD-Daten allerdings nicht identifiziert.

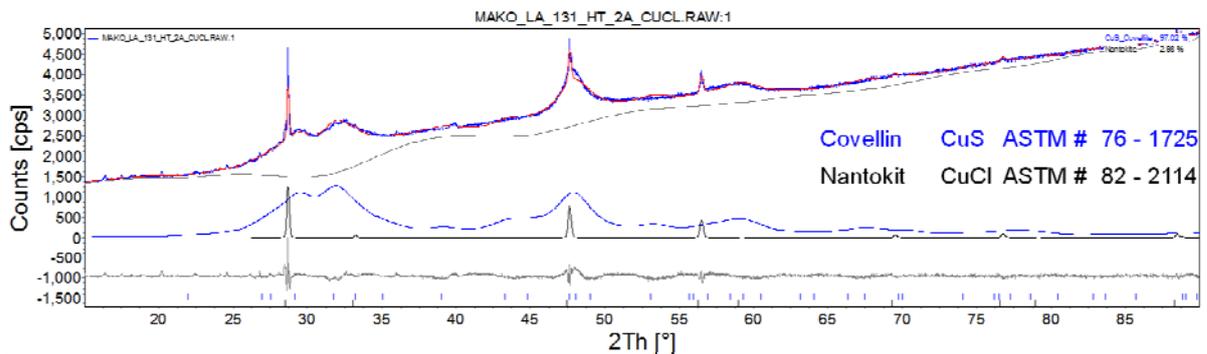


Abbildung 3-30: PXRD und Rietveld-Verfeinerung für CuS und CuCl von Ansatz HT26; die Verfeinerung ergab eine Phasenverteilung von 97% CuS und 3% CuCl.

Aus den Silbersulfid-Experimenten geht deutlich hervor, dass auch hier der Metallionen-Precursor signifikanten Einfluss auf die Bildung der Kristallite nimmt. Die Anionen des Metallsalzes beeinflussen das Wachstum der Kristallite unterschiedlich. Das Screening von Metallsalz-Precursoren ist damit von großer Bedeutung für die Synthese von NP mit ME.

3.2 Darstellung von MoS₂ Nanopartikeln mittels Gasphasenabscheidung

Eine Apparatur wurde konstruiert, mit der MoS₂ Nanopartikel durch metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD von „metalorganic chemical vapour deposition“) dargestellt werden können. Die MOCVD-Reaktion für die Darstellung der MoS₂-NP wurde von Close et al. beschrieben (s. Abschnitt 1.2.2). Der Aufbau der Apparatur zur Darstellung der NP erfolgte in Anlehnung an einen von Lee et al. beschriebenen alternativen Apparaturaufbau für die von Close beschriebene Apparatur. Der Aufbau, die verschiedenen Weiterentwicklungen und Abweichungen von der in der Literatur beschriebenen Apparatur, sowie die Durchführung von Experimenten an der Apparatur sind ausführlich im Experimentellen Teil unter Abschnitt 2.5 beschrieben. In der Einleitung wurde zusammengefasst, welche Einflüsse die Syntheseparameter (Temperaturen, Höhe der Gasflüsse etc.) auf die Mikrostruktureigenschaften der NP nehmen können. Aufgrund der geringen Anzahl an Experimenten, die bisher mit der eigenen Syntheseapparatur durchgeführt wurden, kann noch kein Überblick über die Auswirkungen der verschiedenen Syntheseparameter gegeben werden. Die Ergebnisse der Synthese werden im Folgenden zusammen mit den Temperaturen des „heißen Objektes“ (**HO**, T[H.Objekt]) präsentiert, da diese variiert wurden, während andere Parameter weitestgehend gleich blieben (Druck der H₂S-Atmosphäre, Verweildauer der Reaktionspartner in der Reaktionskammer). Die Temperatur der Reaktorwände wird ebenfalls in die Diskussion mit einbezogen. Die Reaktorwände müssen beheizt werden, da nur so die Verdampfung des Mo(CO)₆ im Probenreaktor erreicht werden und seine erneute Kondensation an anderen Stellen der Apparatur verhindert werden kann.

Alle Syntheseparameter der folgenden Experimente sind unter Abschnitt 2.5.6 aufgeführt.

In den Experimenten von Close et al. bildeten sich Molybdänsulfide mit der Zusammensetzung von MoS₂ nur bei Temperaturen von über 400°C. Die Kristallinität ihrer Materialien nahm mit steigender Temperatur zu, bei abnehmenden Partikelgrößen (bis zu 700°C, darüber erneute Umkehr des Verhaltens). Lee et al. berichteten von erfolgreichen Experimenten auch bei 300°C. Die von Lee et al. präsentierten Diffraktogramme zeugen aber von einer recht niedrigen Kristallinität. Die Autoren stellten fest, dass für ihre Experimente keine Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Temperatur beobachtet werden konnte. Beide Gruppen beobachteten, dass sich die MoS₂-NP in kühleren Zonen abschieden. Lee et al.

merkten an, das sie keine Ablagerungen an ihrem Heizdraht feststellen konnten und dass die Produkte sich an den Reaktorwänden abgeschieden hatten. MoS₂ beginnt ab ca. 450°C zu sublimieren.[304] Da beide Gruppen aber Synthesen bei Temperaturen unter 450°C erfolgreich durchführten und kein abweichendes Ablagerungsverhalten beobachteten, ist die Abscheidung an einem **HO** und folgende Sublimation und erneute Kondensation an kühleren Stellen als Reaktionsschritt in der Bildung der MoS₂-NP auszuschließen.

Die Ergebnisse von zwei erfolgreichen Synthesen bei T[H.Objekt] 515°C und 600°C sind in Tabelle 3-23 aufgeführt. Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurde die Struktur der Produktsubstanzen aufgeklärt. Die Mikrostruktur (Kristallitgröße genähert mit Lorentzscher Funktion) der Nanopartikel wurde mit der Rietveld-Methode analysiert. In einer ersten Synthese (T[H.Objekt]=515°C) entstanden 1,1nm große MoS₂ Nanopartikel (s. Abbildung 3-31).

Tabelle 3-23:Ergebnisse der auf der Rietveld-Methode basierten Strukturanalyse der synthetisierten MoS₂ Nanopartikel[170]

Probe	T[H.Objekt] [°C]	a ^[*] [Å]	c ^[*] [Å]	Mitt. Kristallitgröße [nm]	Rwp
1b	515	3,07(2)	14,7(2)	1,1(2)	21,736
2b	600	3,145(5)	12,76(1)	3,8(1)	2,604

[*] Zellparameter des Volumenmaterials von 2H-MoS₂: a=3,14Å, c=12,53 Å.

Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis (S/N-Verhältnis). Als Kristallstruktur wurde 2H-MoS₂ angenommen. Zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses wurde die Messzeit der Pulverdiffraktogramme von 1d auf 7d erhöht. Neben der MoS₂-Phase wurde nun jedoch noch eine weitere Phase identifiziert (s. Abbildung 3-32). Ein nicht geringer Anteil an MoO₃ ist in der Probe enthalten. Anhand dieser Entdeckung kann geschlossen werden, dass die MoS₂-NP, im Gegensatz zum Volumenmaterial, aufgrund ihrer großen Oberfläche langsam durch Luftsauerstoff (im Verlauf von mehreren Tagen) zu MoO₃ oxidiert werden.

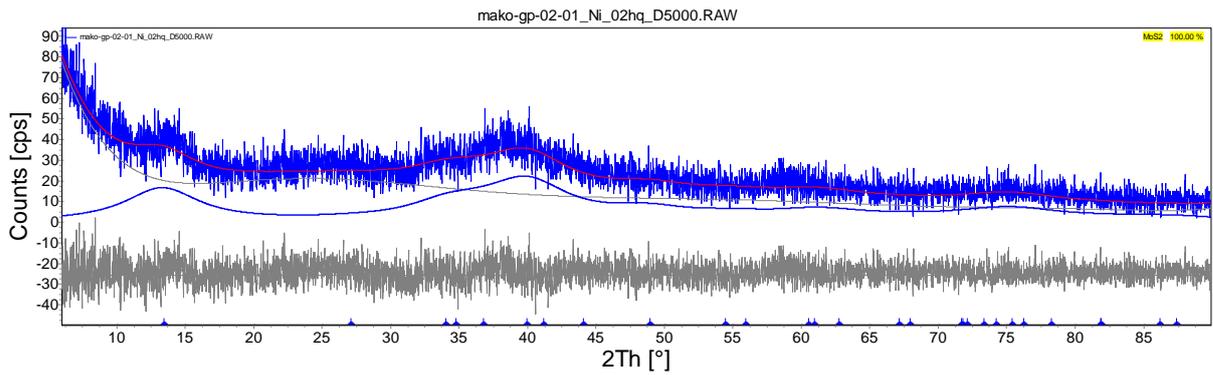


Abbildung 3-31: Pulverdiffraktogramm der ersten dargestellten MoS₂ NP in der GPD-Apparatur (T[H.Objekt]=515°C) und dazugehörige Rietveld-Verfeinerung.

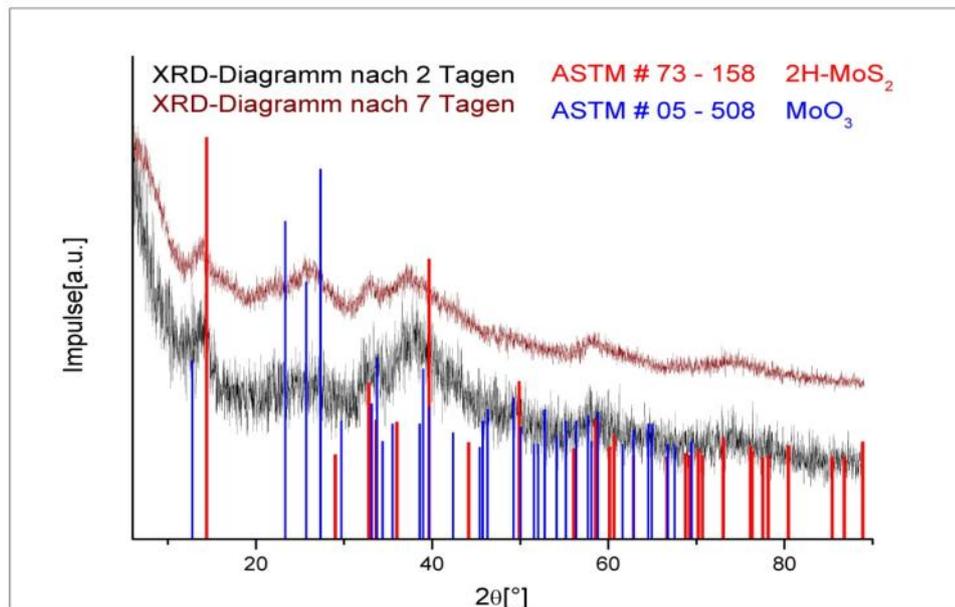


Abbildung 3-32: Pulverdiffraktogramme der Probe 1b nach 2 (schwarz) und 7 Tagen (rot); dem Pulverdiffraktogramm (schwarz) mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis kann die Kristallstruktur 2H-MoS₂ zugeordnet werden, nach 7 Tagen werden zwei Phasen, MoS₂ und MoO₃, beobachtet.

Eine weitere Synthese bei T[H.Objekt]=600°C führte zur Bildung von 3,8nm großen 2H-MoS₂-NP (Ansatz 2b, s. Tabelle 3-23). Das Material ist relativ gut kristallin (s. Abbildung 3-33). Die ermittelten Zellkonstanten stimmen weitestgehend mit denen des Volumenmaterials überein. Die Gitterkonstante c ist mit 12,76Å im Vergleich zu XRD-Literaturdaten leicht vergrößert (s. Tabelle 3-23).

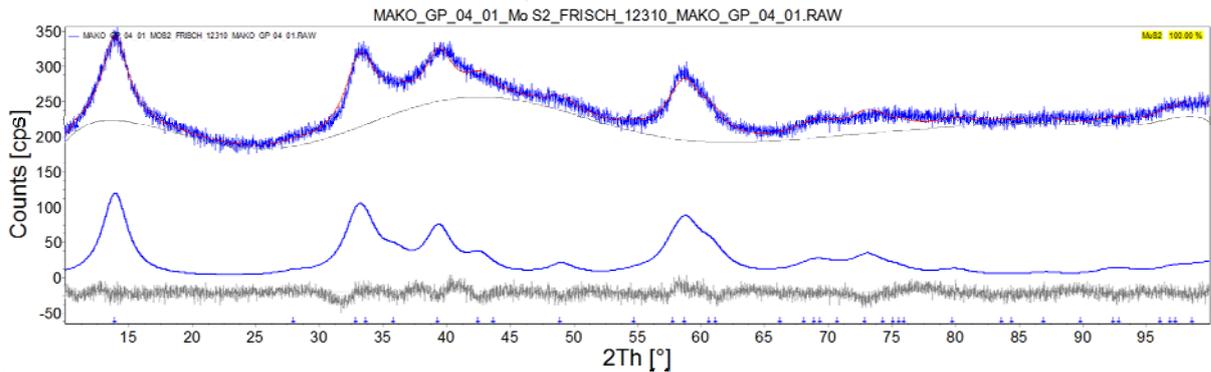


Abbildung 3-33: Pulverdiffraktogramm der Probe 2b und Rietveld-Verfeinerung für 2H-MoS₂.

TEM-Aufnahmen der Nanopartikel wurden angefertigt (s. Abbildung 3-34 und Abbildung 3-35). Die Bilder zeigen Haufen von teils übereinanderliegenden MoS₂-Plättchen. Die Schichtstruktur der Partikel ist auch im Nanoregime markant. Die einzelnen Schichten sind aufgrund des großen Zwischenschichtabstandes von 6,1 Å gut erkennbar. Auf den Aufnahmen können einzelne Schichten bis hin zu Plättchen mit 8-9 Schichten in Richtung der (00 $\bar{1}$) Ebene beobachtet werden. Die Größen in Richtung 100 variieren. Kristalldimensionen unter 5nm bis zu fast 20nm können beobachtet werden. Häufig weisen die MoS₂-Plättchen leichte Krümmungen unterschiedlicher Ausprägungen auf (regelmäßig oder nur an den Rändern der Partikel). Dieses Phänomen ist wohl bekannt für MoS₂-NP. Die Art der Entstehung der Krümmung wird noch diskutiert.[305] Transmissionselektronenbeugung an dem Material der Abbildung 3-34 und der Abbildung 3-35 bestätigte die 2H-MoS₂ Struktur.

Die erfolgreiche Darstellung der Probe 2b ist ein überzeugender Beweis für die Eignung der beschriebenen Apparatur für die Herstellung von MoS₂-NP.

Die MoS₂ Nanopartikel scheiden sich nicht an dem „heißen Objekt“ selbst ab, sondern vollständig an den kühleren Reaktorwänden. In der Tat war das HO als frei von MoS₂ anzusehen, da selbst beim Abwischen des heißen Objektes mit einem weißen Tuch keine typischen schwarzen Verfärbungen am Tuch festgestellt werden konnten. Die Temperatur der Reaktorwände betrug in den beiden Experimenten ungefähr 110°C. Der Wärmeübergang vom HO auf die Abscheidungszone der Nanopartikel ist vernachlässigbar (s. Abbildung 2-35).

Es soll hier eine vereinfachte thermodynamische Betrachtung der Reaktion in der Reaktionskammer angestellt werden,



wobei die thermodynamischen Literaturdaten aus Tabelle 3-25 verwendet wurden (s. Eq. 9).

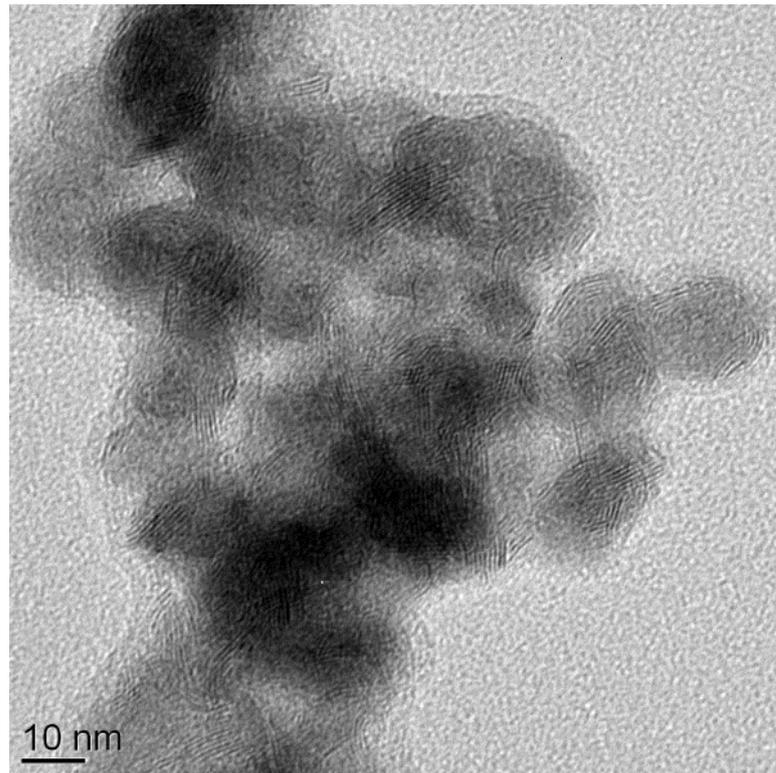


Abbildung 3-34: TEM-Aufnahme der Probe 2b; Haufen von teilweise überlappenden MoS₂-Plättchen.

Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ berechnet sich aus:

$$\Delta_F H^\circ(\text{MoS}_2)_{(s)} + 6 \cdot \Delta_F H^\circ(\text{CO})_{(g)} + 2 \cdot \Delta_F H^\circ(\text{H}_2)_{(g)} - \Delta_F H^\circ(\text{Mo}(\text{CO})_6)_{(g)} - 2 \cdot \Delta_F H^\circ(\text{H}_2\text{S})_{(g)} \quad (\text{Eq. 10})$$

Die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\circ$, die Standardreaktionswärmekapazität Δ_{RCp} und die freie Standardreaktionsenergie $\Delta_R G^\circ$ lassen sich analog Eq. 10 mit den entsprechend eingesetzten Standardbildungsentropien etc. berechnen. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie kann in guter Näherung mit dem Kirschhoffschen Satz korrigiert werden.

Für die Korrektur wurde Eq. 11 verwendet, wobei für $T_2 = 200^\circ\text{C}$ angenommen wurde. Die Temperatur der Apparatur im Betrieb (Temperatur der Reaktorwände) betrug zwar nur $\sim 110^\circ\text{C}$, T_2 wird aber am Deckel der Reaktionskammer erreicht. Der Wärmetübergang vom heißen Objekt auf den Deckel führt zu den erhöhten Temperaturen. Da sich in diesen Regionen der Wand ebenfalls Produkt abscheidet, wurden die Berechnungen beispielhaft für 200°C durchgeführt.

$$\Delta_R H(498,15\text{K}) = \Delta_R H^\circ + \Delta_{RCp} \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{Eq. 11}$$

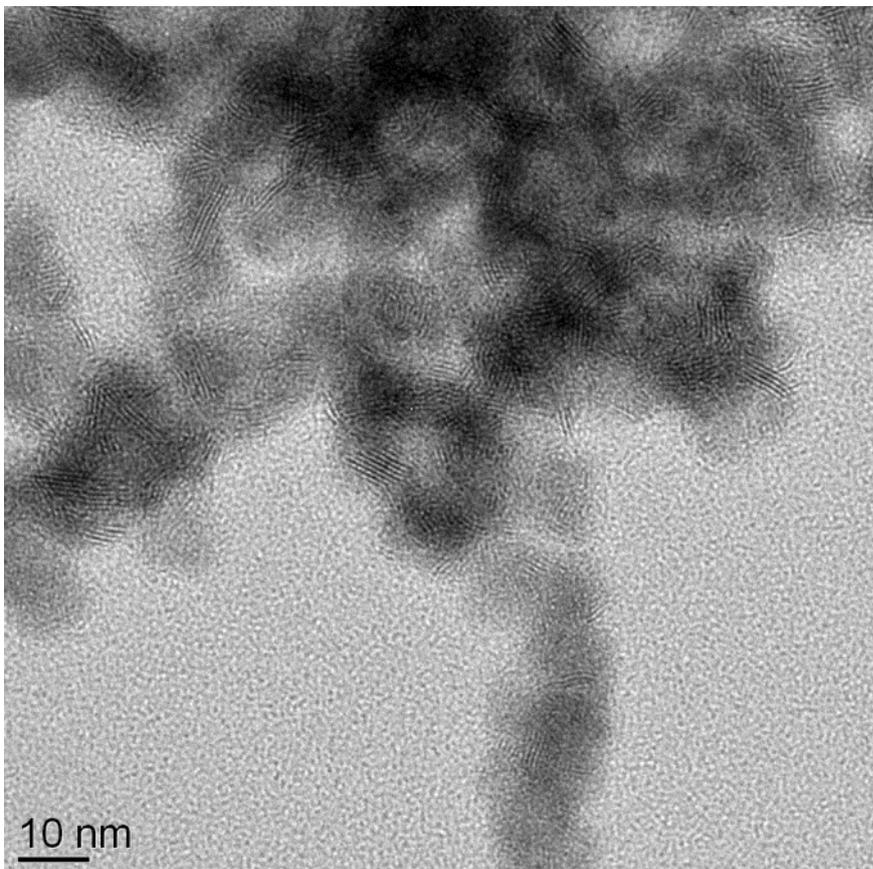
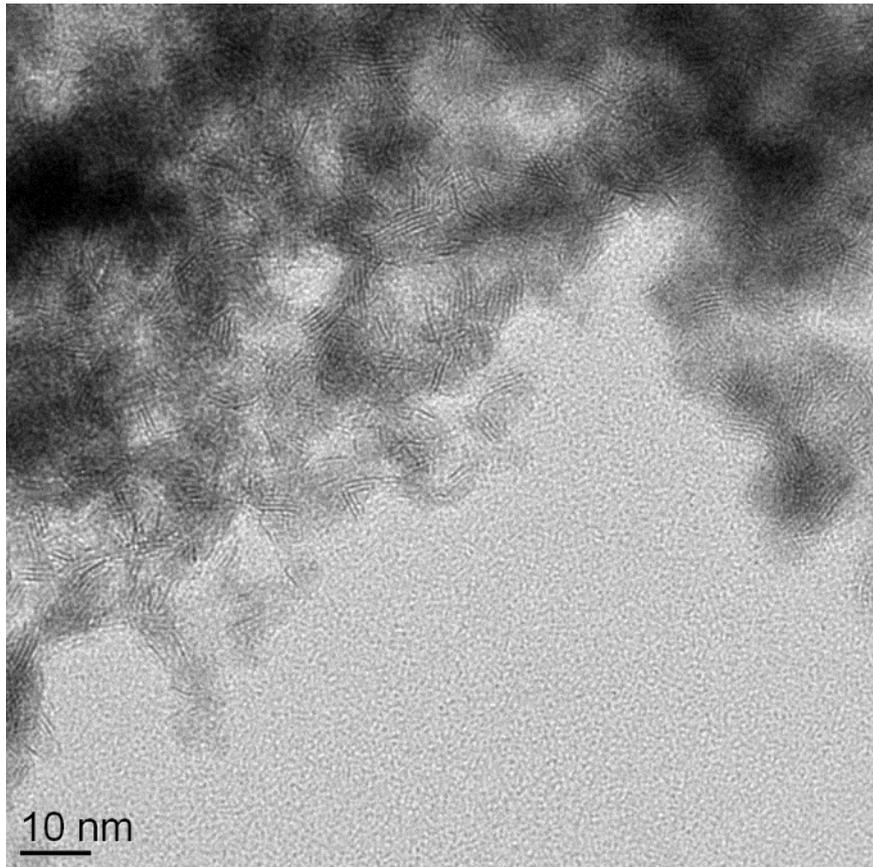


Abbildung 3-35: TEM-Aufnahmen der Probe 2b; Haufen von teilweise überlappenden MoS₂-Plättchen.

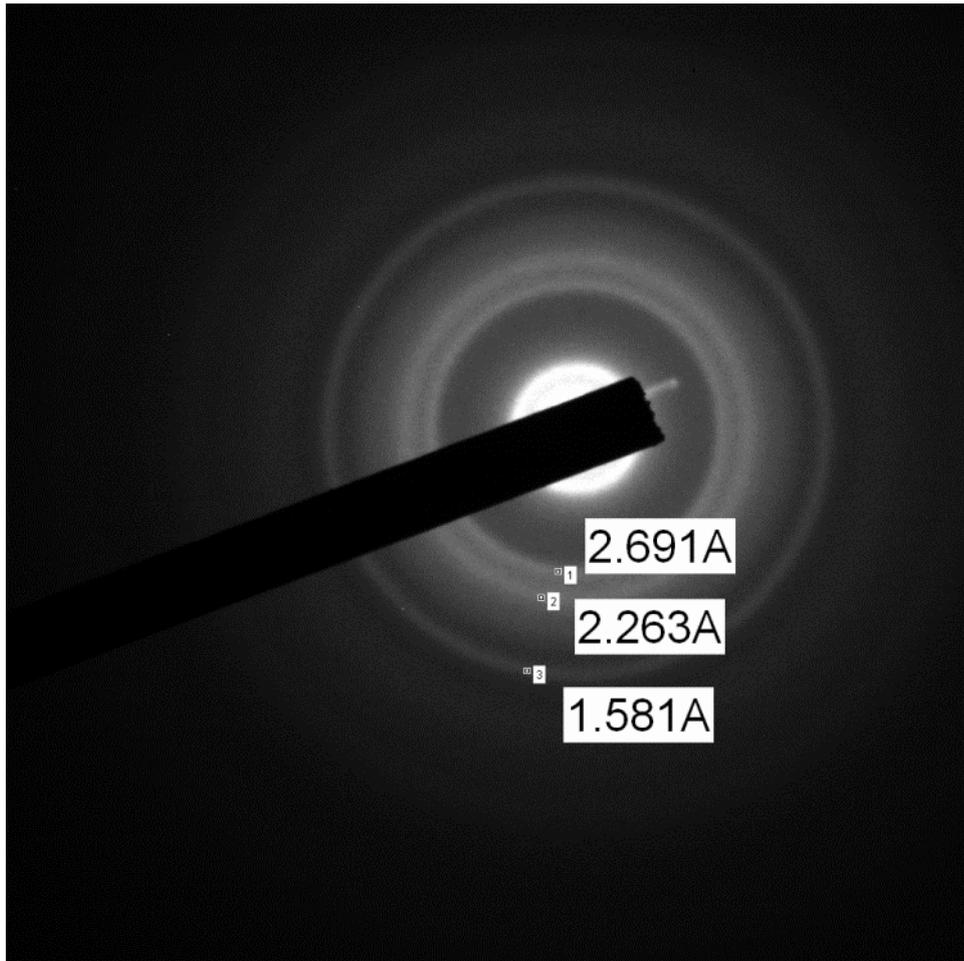


Abbildung 3-36: Beugungsringe der MoS₂-Plättchen; die d-Werte (in Å) der Beugungsreflexe entsprechen der 2H-MoS₂ (vgl. Tabelle 3-22).

Tabelle 3-24: Indizierung der Beugungsringe von Probe 2b auf Basis der Daten für 2H-MoS₂ (PDF-Nr.: 37-1492)

d-Wert [Å]	Lit. d-Wert [Å]	Lit. Intensität [%]	hkl-Indices
2,691	2,736	31	(010)
2,263	2,275	83	(013)
1,581	1,58	19	(110)

Die Berechnungen zeigen, dass die Reaktion nach Eq. 9 endotherm-exergonisch ist. Bei den diskutierten 200°C läuft die Bildungsreaktion von MoS₂ aber nicht spontan ab. Daher ist von einer kinetischen Hemmung der Reaktion auszugehen. In der vorliegenden Arbeit wurden größere Kristallite bei höheren Temperaturen beobachtet (1,1nm bei 515°C und 3,8nm bei 600°C). Dieses Ergebnis muss aber durch weitere Experimente validiert werden. Aussagen

über den Einfluss der Temperatur auf die Kristallitgrößen können bei der geringen Anzahl an Experimenten nicht getroffen werden.

Tabelle 3-25: Thermodynamische Literaturdaten für die $\Delta_F H^\circ$, $\Delta_F G^\circ$, S°_m , $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$, $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$, $\Delta_m H^\circ$ und c_p der beteiligten Reaktionskomponenten in Eq. 9.[233,306 - 308]

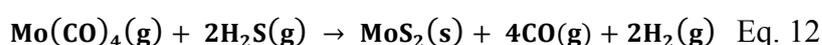
		Mo(CO) ₆ (s)	Mo(CO) ₆ (g)	H ₂ S (g)	H ₂ (g)	MoS ₂ (s)	CO (g)
$\Delta_F H^\circ$	[kcal/mol]	-234,9	-218,9	-4,93	0	-56,2	-26,42
$\Delta_F G^\circ$	[kcal/mol]	-209,8	-206,4	-8,02	0	-54	-32,78
S°_m	[cal/K·mol]	77,9	120,1	49,16	31,2	14,96	47,22
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$	[kcal/mol]		16,29				
$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$	[kcal/mol]	17,6					
$\Delta_m H^\circ$	[kcal/mol]	18,42					
c_p	[cal/K·mol]	57,9	50,3	8,18	6,889	15,19	6,96

Tabelle 3-26: Ergebnisse für die Berechnungen unter Standardbedingungen und Reaktionsenthalpie bei 200°C.

$\Delta_R H^\circ$	$\Delta_R S^\circ$	$\Delta_R c_p$	$\Delta_R G^\circ$	$\Delta_R H(498,15\text{K})$
[kJ/mol]	[kJ/K·mol]	[kJ/K·mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
58,7	594,6	17,0	-118,0	62,1

Für die vollständige Abscheidung der MoS₂-NP an den Wänden der Apparatur sind wahrscheinlich mehrere Effekte verantwortlich. Die Bildungsreaktion läuft wahrscheinlich über einen Zwischenschritt ab.

Mo(CO)₆ steht bei erhöhten Temperaturen im Gleichgewicht mit anderen Carbonylspezies der Form Mo(CO)_x (x=3,4 oder 5). Der Zersetzungsprozess von reinem, gasförmigem Mo(CO)₆ setzt erst bei Temperaturen von über 150°C ein. Der Abspaltungsmechanismus der Carbonylgruppen läuft wahrscheinlich schrittweise ab.[309] Die Zersetzungstemperaturen werden herabgesetzt durch Oberflächengruppen von Trägermaterialien (z.B. Hydroxygruppen auf Aluminiumoxidmaterialien). In dem im UHV ausgeheizten Edelstahlreaktor sollten nur wenige Oberflächengruppen vorhanden sein. Daher sind hohe Zersetzungstemperaturen für die einzelnen Decarbonylierungsschritte zu erwarten. Eine Decarbonylierung von Mo(CO)₆ in der Nähe zum HO ist daher wahrscheinlich. Die weitere, durch das HO aktivierte, Reaktion mit H₂S könnte daher mit einer niederkomplexierten Metallcarbonylspezies in der Gasphase ablaufen und möglicherweise ein exothermer Prozess sein. Die folgende Reaktion könnte ablaufen.



Wird die Vorgehensweise der Rechnung nach Eq. 10 auf die Reaktion nach Eq. 12 angewendet (mit $\Delta_f H^\circ(\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{g})) = -401,4 \text{ kJ/mol}$ [310]) ergibt sich für die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ = -234 \text{ kJ/mol}$. Eine deutlich exotherme Reaktion, im Vergleich zur Reaktion nach Eq. 9, wäre die Folge, deren Produkt sich bevorzugt nicht an dem **HO**, sondern an den kühleren Reaktorwänden abscheidet. Ein Verlauf der Reaktion über die niederkomplexierte Metallcarbonylspezies ist daher wahrscheinlich. Das **HO** liefert die benötigte Energie für die Bildung der niederkomplexierten Metallcarbonylspezies und die Aktivierungsenergie für die Reaktion zwischen Metallcarbonyl und H_2S .

Eine weitere Synthese wurde für $T[\text{H.Objekt}] = 700^\circ\text{C}$ durchgeführt. Große Mengen an Abscheidungen entstanden im Reaktorraum. Bei den Reaktionsprodukten handelte es sich nicht um MoS_2 -NP, sondern um Reaktionsprodukte des Stahls mit H_2S . Die Hauptkomponenten des Stahls X6CrNiMoTi17-12-2 konnten als Metallsulfid und Mischmetallsulfid durch XRD-Untersuchungen identifiziert werden (s. Abbildung 3-37). Aus diesen Beobachtungen ist zu folgern, dass die Apparatur mit einem von innen beheizten Stahlfinger als **HO** nicht für solche Temperaturen geeignet ist. Die hohe Temperatur des **HO** führte neben der Zersetzung des Stahlfingers auch zur Korrosion der Kupferflanschdichtungen im Reaktorraumdeckel (beinhaltet das „heiße Objekt“). Die Fraktion der Abscheidungen am Deckel bestand hauptsächlich aus Kupfersulfiden (s. Abbildung 3-38). In einem weiteren Experiment im Anschluss an das Experiment mit $T[\text{H.Objekt}] = 700^\circ\text{C}$ wurden auch Korrosionsspuren an anderen Dichtungen, die nur Temperaturen zwischen $100\text{-}200^\circ\text{C}$ erfahren hatten, beobachtet. Hierbei könnten auch die Metallsulfidabscheidungen der Stahlkomponenten die Korrosion der Dichtungen gefördert haben.

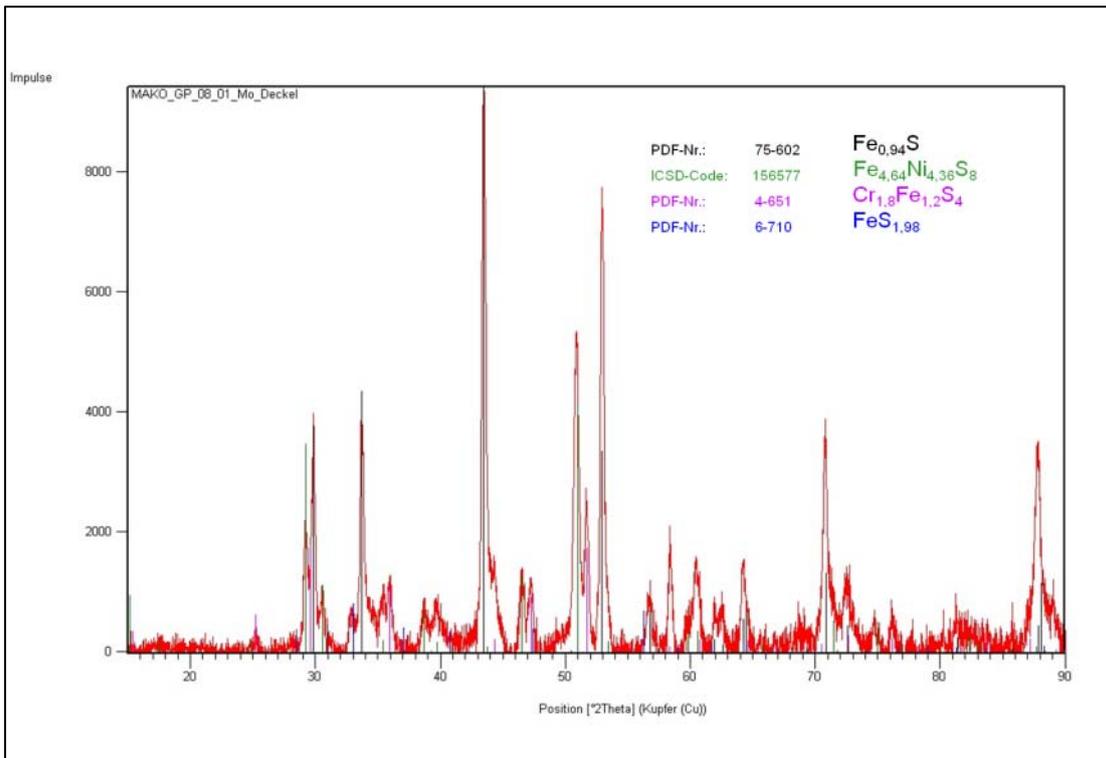


Abbildung 3-37: Aus dem Stahl des HO bei 700°C herausgelöste Komponenten, die in der H₂S-Atmosphäre sulfidiert wurden.

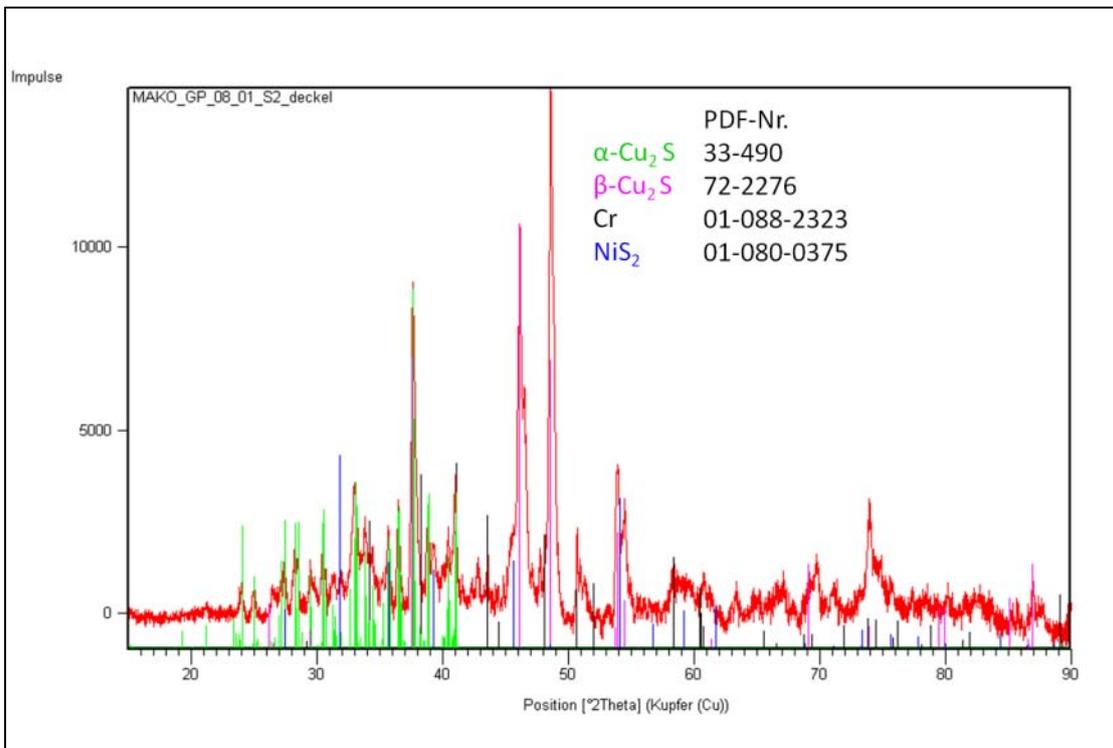


Abbildung 3-38: Abscheidungen aus der Korrosion der Kupferflanschdichtungen (Cu₂S und CuS) und des Stahls des HO bei 700°C (Chrom und NiS₂).

Erste Experimente zur Interkalation der Nanopartikel waren nicht erfolgreich, da die eingesetzten Reaktanden nicht aus MoS₂-NP bestanden, sondern aus Kupfersulfiden.

Da MoS₂-Nanopartikel erfolgreich mit der hier verwendeten Apparatur dargestellt werden können und WS₂-NP bereits in ähnlichen Apparaturen dargestellt wurden, bestehen gute Aussichten in der hier beschriebenen Apparatur WS₂-NP und darüber hinaus auch möglicherweise weitere schichtartige Übergangsmetalldichalkogenide (z.B. ReS₂, HfS₂, NbS₂, TaS₂) darzustellen.

3.3 Oberflächenmodifikation von Metallsulfid-Nanopartikeln

Die Oberflächenmodifikation von (Cu,Zn)-Mischsulfid-NP mit Ethylendiamin wurde angestrebt. Durch Wechselwirkungen der polaren Amingruppen des Ethylendiamins mit einem polaren Lösemittel, z.B. Wasser, sollte die Dispersion der NP im Lösemittel erreicht werden (interessante Eigenschaft für Katalyse und Medizin). Die Verbindung der NP mit Ethylendiamin sollte durch Adsorption mindestens einer der Amingruppen des Ethylendiaminmoleküls auf der NP-Oberfläche erfolgen. Das Metallsulfid wurde ausgesucht, da es zuverlässig über die H₂S-Syntheseroute gewonnen werden kann und mittels XRD, TEM und RFA die Struktur und Zusammensetzung aufgeklärt ist.

Die in Abschnitt 2.4 beschriebene Synthese von CuZnS@Ethylendiamin (das Zeichen @ bedeutet, dass Ethylendiamin auf der Metallsulfidoberfläche adsorbiert sein soll) führte zur Bildung eines Feststoffes, der in Wasser bei RT vollständig dispergiert werden konnte. Konzentrationen von bis zu 4g/l wurden in Wasser bei Raumtemperatur dispergiert. Die optisch klare Dispersion nahm in jedem Fall die in der Literatur beschriebene charakteristische violette Färbung an und blieb in einem geschlossenen Gefäß über zwei Tage stabil (s. Abbildung 3-39).[311] Eine Agglomeration und Ausfällung der Partikel wurde nicht beobachtet. Durch Zugabe von Diethylether konnte der dispergierte Feststoff quantitativ ausgefällt werden, die Zugabe von Aceton hatte diesen Effekt nicht. Die Stabilität der Dispersionen von oberflächenmodifizierten anorganischen NP wird durch die sterische Hinderung der Agglomeration der NP-Aggregate durch die organischen Moleküle an der Oberfläche der NP erklärt. In welchem Medium (polare oder apolare Lösemittel) stabile Dispersionen gebildet werden können, wird von den Wechselwirkungen des Mediums mit den Endgruppen der organischen Moleküle bestimmt. Wenn die Polarität der Endgruppe ähnlich der des Mediums ist, ist die Dispersion stabil. Anderenfalls erfolgt die Bildung von Agglomeraten, bis eine Größe erreicht wird, die zur schnellen Sedimentation des Feststoffes führt. Die Amingruppen des Ethylendiamins sind polar, daher kann in dem apolaren Diethylether keine stabile Dispersion gebildet werden. Aceton löst sich gut in Wasser und ist weitaus polares als der Ether, die Dispersion bleibt folglich stabil.

An der Phasengrenzfläche zwischen Wasser und Diethylether tritt somit eine Ausfällung von CuZnS@Ethylendiamin ein. Die Ausgangssubstanz (Cu,Zn-Mischsulfid-NP) war im Vergleich zur modifizierten Substanz in Wasser unlöslich und sedimentierte schnell.

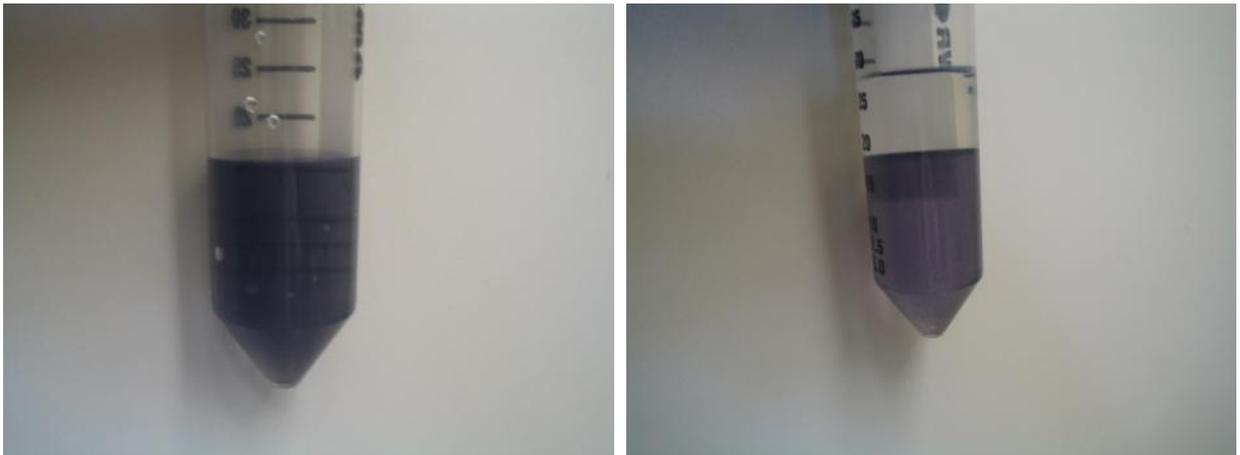


Abbildung 3-39: CuZnS@Ethyldiamin dispergiert in Wasser (links); Ausfällung von Feststoff mit Ether (obere Phase) an der Phasengrenze (rechtes Bild)

PXRD-Untersuchungen an dispergiertem und wieder gefälltem CuZnS@Ethyldiamin (Probe 4c, s. PXRD in Abschnitt 2.4.1.1) offenbarten, dass eine Umwandlung von Covellin stattgefunden hatte (Tabelle 3-28). Die Substanz konnte anhand ihres Beugungsdiagrammes nicht identifiziert werden. Die Reflexindizierung (Methode DICVOL mit dem Programm HighScore Plus) und Verfeinerung der Einheitszelle ergab eine monokline Struktur mit den folgenden Gitterparametern (Tabelle 3-27, Probe 4c).

Tabelle 3-27: Verfeinerte Gitterparameter der monoklinen Einheitszelle; Raumgruppe P1 2/m 1; 15 indizierte Linien, keine nicht indizierten Linien; FoM=93; Zahlen in Klammer geben den Fehler der letzten Stelle an.

a	b	c	α	β	γ
[Å]			[°]		
8.37(1)	4.836(8)	7,316(7)	90	94,57(2)	90

An den Edukten und Produkten einer weiteren Synthese von CuZnS@Ethyldiamin wurden die PXRD vor (Probe 2c, s. PXRD in Abschnitt 2.4.1.2) und nach der Modifizierung mit Ethyldiamin (Probe 3c, s. PXRD in Abschnitt 2.4.1.3) ermittelt (s. Tabelle 3-28). Zum weiteren Vergleich wurden außerdem Probe 1c (alt) und Probe 1c (frisch) herangezogen (s. PXRD in Abschnitt 2.4.2). Die Kupfersulfide wurden bereits ausführlich in Abschnitt 3.1.4.2 vorgestellt.

Das PXRD der Probe 2c enthielt neben Covellin eine weitere unbekannt Phase. Eine zweite Phase wurde neben Covellin bis zu diesem Zeitpunkt in (Cu,Zn)-Mischsulfiden nicht beobachtet. Daher wurde vermutet, dass sich diese Phase eventuell erst während ihrer Lagerung gebildet hatte. Daher wurde eine weitere (Cu,Zn)-Mischsulfidprobe, die direkt nach ihrer Herstellung mittels PXRD charakterisiert worden war (Probe 1c (frisch)), erneut

untersucht. Das PXRD zeigt, dass in der Probe 1c (alt) dieselbe unbekannte Phase vorliegt (s. Abbildung 2-29 in Abschnitt 2.4.2). Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass während der Lagerung Phasenumwandlungen stattfanden (z.B. Oxidation durch Luftsauerstoff, Kristallisation von amorphen Anteilen). Die Reflexe konnten keiner bekannten Phase eindeutig zugeordnet werden. Die Zusammensetzung von Probe 2c wurde durch RFA kurz nach ihrer Herstellung charakterisiert und für die Synthese von Probe 3c eingesetzt. Die beobachteten Umwandlungen während der Modifizierung in Ethylendiamin sollten daher nicht von möglichen Umwandlungen während der Lagerung beeinflusst sein.

Nach der Modifizierung mit Ethylendiamin konnte im Fall der Probe 3c Covellin im PXRD nicht mehr gefunden werden. Eine unbekannte Substanz mit nicht eindeutig bestimmbarer Struktur war entstanden. Die drei beobachteten schwachen Reflexe weisen auf Cu_{2-x}S (Digenit) bzw. Anilit hin. Möglicherweise entstand Digenit durch die Reaktionstemperaturen von bis zu 120°C . (s. Abschnitt 2.4.1 für PXRD). Diese Annahme wird unterstützt durch die DSC/XRD-Studien von Selivanov et al. an CuS . [258] Bei 120°C beobachteten die Autoren den Beginn einer Phasentransformation von CuS zu Cu_{2-y}S unter Abspaltung von Schwefel (s. auch Phasendiagramm in Abschnitt 3.1.4.2). Digenit selbst zerfällt bei niedrigeren Temperaturen in Anilit und Djurleit. Das Reflexprofil von Djurleit passt jedoch nicht zu dem Beugungsprofil der Probe 3c. Die Elementzusammensetzung der unmodifizierten Probe 2c und modifizierten Probe 3c wurde durch Röntgenfluoreszenz-Analyse bestimmt (die Zusammensetzungen dieser beiden Proben können nur untereinander verglichen werden, aufgrund abweichender Probenpräparation zu anderen (Cu,Zn)-Mischsulfiden). Aus den Zusammensetzungen kann geschlossen werden, dass in allen Proben ein (Cu,Zn)-Mischsulfid vorliegt und der Schwefelgehalt nach der Modifizierung deutlich um 10At% abgenommen hat. Elementarer Schwefel könnte für die beobachteten Verfärbungen der Reaktionssuspension verantwortlich sein. Ein Teil des Schwefelverlustes in der modifizierten Probe könnte somit zurückgeführt werden auf eine partielle Umwandlung von Covellin in Digenit (bzw. Anilit).

Tabelle 3-28: Zusammensetzung und Struktur der untersuchten Proben

Probe	Probenart	RFA [At%]	XRD [Phase]
1c	unmodifiziert (frisch)	-	CuS
1c	unmodifiziert (alt)	-	unbekannt
2c	unmodifiziert (alt)	Cu _{56,9} Zn _{3,9} S _{39,1}	CuS+ unbekannt
3c	modifiziert	Cu _{66,2} Zn _{4,3} S _{29,2}	Digenit/Anilit
4c	dispergiert/gefällt	-	monoklin

Phasenumwandlungen konnten auch bei unmodifizierten Kupfersulfiden beobachtet werden. XAFS-Untersuchungen gaben Hinweise darauf, dass in älteren Proben von Metallsulfid-NP ein Teil der Substanzen als Sulfatverbindungen vorliegen könnten (s. Abschnitt 4.1.2). In der modifizierten Probe 3c wurden in den XAFS-Daten hingegen keine Hinweise auf Sulfatverbindungen gefunden. Allerdings wurde die XAFS-Untersuchung kurz nach Synthese der Substanz durchgeführt, die röntgendiffraktometrische Analyse erst ein Jahr später. Phasenumwandlungen im Cu-Zn-S-System oder Umwandlung zum Metallsulfat können daher nicht ausgeschlossen werden. Die Reaktivitäten für solche Umwandlungen sind bei Nanopartikeln deutlich erhöht.

Die Art der Bindung der Ethylendiaminmoleküle an der Oberfläche des Mischsulfids wurde untersucht mittels „Diffuser-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie“ (DRIFT) und „Dynamischer Differenzkalometrie/Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektroskopie“ (DSC/TG-MS).

Tabelle 3-29: Referenzdaten und Referenzspektren für die Eigenschaften von Ethylendiamin aus der Scifinder Scholar Datenbank (Registry Number: 107-15-3)

Molmasse	60,1 g mol ⁻¹
Molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H(112^\circ\text{C})$	39,02 kJ mol ⁻¹
Siedepunkt	117,2°C
FT-IR Spektrometrie Ref.	NIDA4089
Massenspektrometrie Ref.	ID_ WID-DLO-067398-3

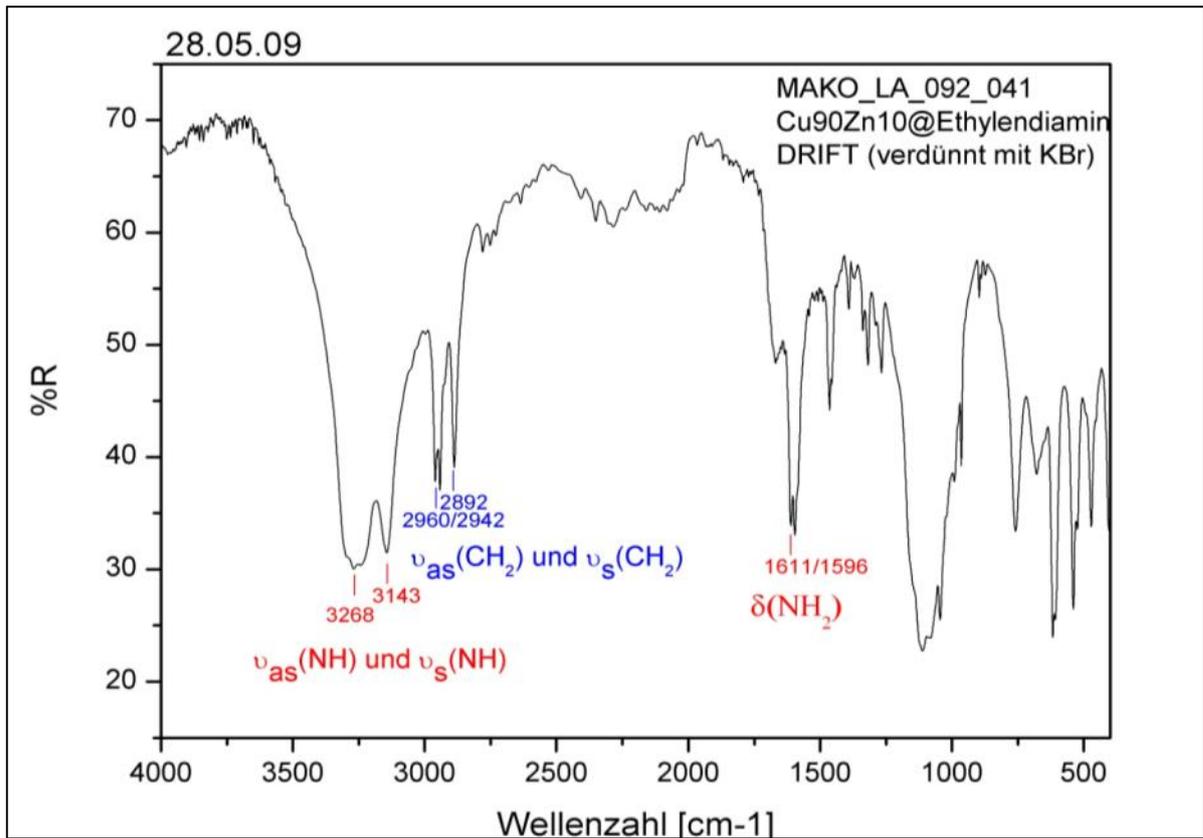


Abbildung 3-40: FT-IR-Spektrum gemessen in diffuser Reflexion von CuZnS@Ethylenediamin in Pulverform verdünnt mit KBr; Ethylenediamin konnte anhand seiner charakteristischen Banden identifiziert werden: ν_{as} und ν_s asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen und δ Deformationsschwingungen.

Die Absorptionsbanden des FT-IR-Spektrums bestätigen die Annahme, dass Ethylenediamin an der Oberfläche des Feststoffes vorhanden ist (s. auch Tabelle 3-24 für Verweis auf die FT-IR-Spektrometrie-Referenz).[312 - 315] Alle typischen Banden der Streck- und Deformationsschwingungen von Ethylenediamin wurden vorgefunden (s. Abbildung 3-40). Die NH-Streckschwingungsbande bei 3268cm^{-1} und 3143cm^{-1} sind charakteristisch für nicht protonierte primäre Amine, die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden.[316] Protonierte Amingruppen würden zur Verschiebung der Streckschwingungsbanden ν_{as} und ν_s nach 3030cm^{-1} - 2630cm^{-1} führen. Die zwei scharfen Banden bei $1611/1596\text{cm}^{-1}$ werden den Deformationsschwingungen der Amingruppen zugeordnet. Die Banden bei $2960/2942\text{cm}^{-1}$ und 2888cm^{-1} werden den asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der CH_2 -Gruppen des Ethylenediamins zugeordnet. Cis/Trans-Adsorptionsgeometrien wurden für Ethylenediamin vorgeschlagen.[314,317] Da nicht bekannt ist, welche Ebene des Materials die makroskopische Kristalloberfläche bildet, kann keine Aussage über mögliche Adsorptionsgeometrien getroffen werden.

DSC/TG-Untersuchungen gaben Aufschluss über die Menge an Ethylendiamin auf der Oberfläche des Mischsulfids. In einem ersten DSC/TG-MS Experiment wurde ein zweistufiger Gehaltsverlust registriert. Der Onset der 1. Stufe lag bei 165°C, der Onset der 2. Stufe bei 239°C (s. Abbildung 3-41). Durch Vergleich mit dem simultan aufgenommenen massenspektrometrischen Signal konnte die 1. Stufe und der zugehörige endotherme Wärmestrom eindeutig der Desorption von Ethylendiamin zugeordnet werden (s. Tabelle 3-29 für den Verweis auf die Massenspektrometrie-Referenz). Die Zeit, die der DSC/TGA-Gasstrom benötigt, um vom Probeniegel zum Massenspektrometer zu gelangen, spiegelt sich in der kleinen zeitlichen Versetzung des DSC-Signals zum MS-Signal wider. Der endotherme Wärmestrom der DSC-Messung zeigt zwei schlecht aufgelöste Maxima bei 224°C und 234°C für den Desorptionsprozess. Es wurde kein zugehöriger Wärmestrom für die 2. Stufe registriert.

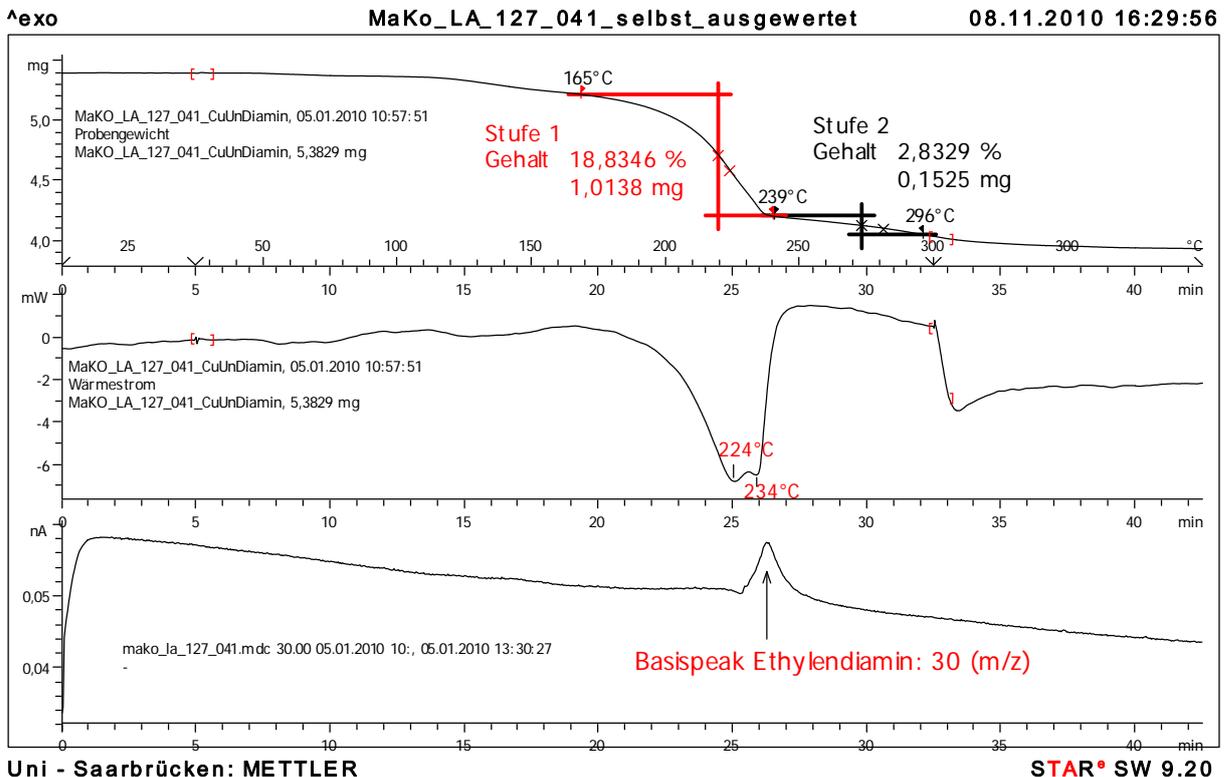


Abbildung 3-41: DSC/TG-MS von CuZnS@Ethylendiamin; TG-Untersuchung zeigte einen zweistufigen Gehaltsverlust (oberer Graph); simultane DSC zeigte einen endothermen Wärmestrom, der zur Zeit der Stufe 1 der TG auftrat (mittlerer Graph); Heizrate 10°C/min; massenspektrometrische Analyse der Gasphase registrierte gleichzeitig - zum endothermen Wärmestrom und Masseverlust der Stufe 1 - den Basispeak von Ethylendiamin (Masse 30) (unterer Graph).

DSC/TG-Untersuchungen an einer CuS-Referenz (s. Abbildung 3-42 und Abbildung 3-43) und einer weiteren Probe an CuZn@Ethylendiamin (s. Abbildung 3-44 und Abbildung 3-45)

sollten Aufschluss über die zwei Maxima des endothermen Desorptionspeaks und den mehrstufigen Gehaltsverlust geben. Die Messungen wurden zur Verbesserung der Auflösung mit erhöhter Heizrate durchgeführt und der untersuchte Temperaturbereich wurde auf 600°C ausgedehnt, um die vormals beobachtete 2. Stufe vollständig zu erfassen.

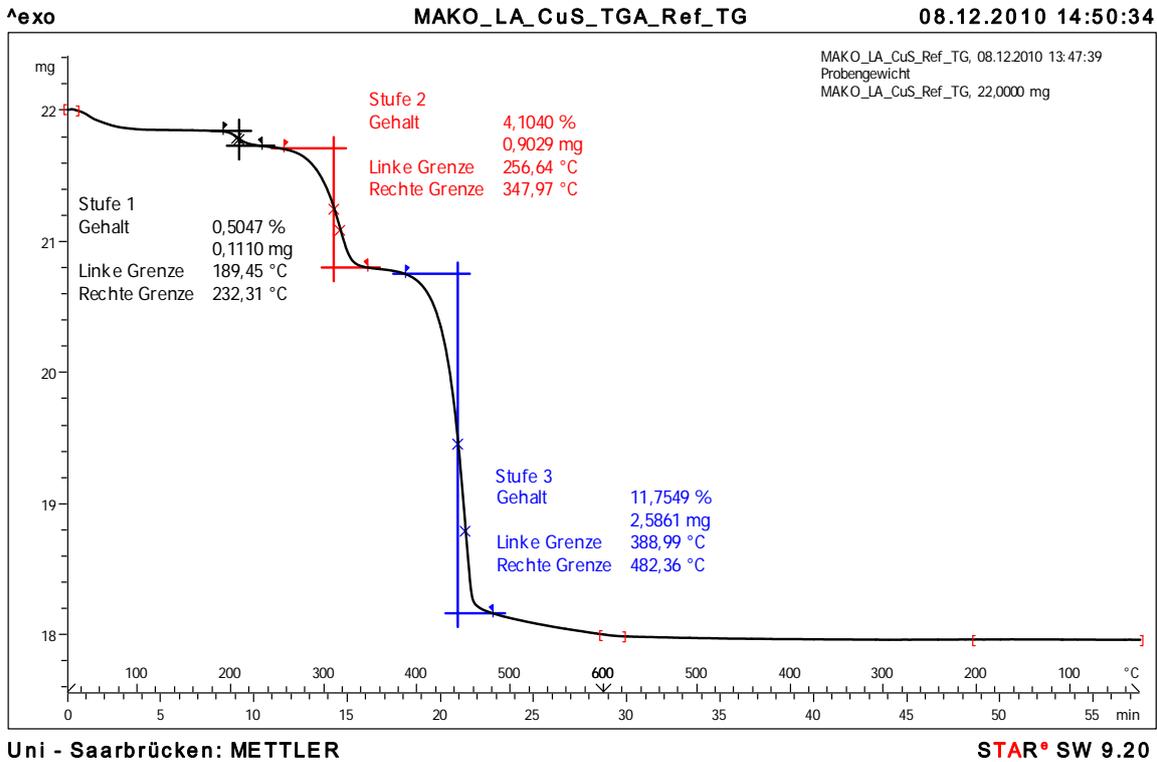


Abbildung 3-42: Thermogravimetrische Analyse von reinem CuS; 3 Gehaltsverluststufen, die bedingt wurden durch die Phasenumwandlungen von CuS; Gehaltsverluststufe 1 und 2 werden ausgetragenen elementarem Schwefel zugeordnet, Stufe 3 der Verdampfung von flüssigem Schwefel (Siedepunkt 446°C)[172]; Heizrate 20°C/min.

Die CuS-Referenz wies im untersuchten Temperaturbereich drei Gehaltsverluste auf. Der Onset der 1. Stufe lag bei 189°C und wies nur einen geringen Gehaltsverlust auf, der dem 1. Peak der DSC bei 205°C zugeordnet werden kann. Der Onset der 2. Stufe liegt bei 257°C und korrespondiert mit dem endothermen Wärmestrom des 2. Peaks bei 319°C. Die 3. Stufe mit einem Onset von 389°C kann dem endothermen 3. Peak bei 453°C zugeordnet werden. Die beobachteten Prozesse können alle der Phasenumwandlung von CuS zu Cu_{2-y}S (Cu₉S₅, Digenit) zugeordnet werden.

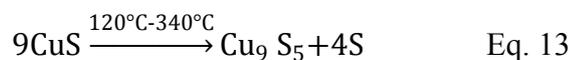


Tabelle 3-30: Auswertung der DSC/TG-Messung der CuS-Referenz; $n_{\text{gesamt}}(\text{S})$ entspricht gemessenem Gehaltsverlust, $n(\text{CuS})$ entspricht Probenmenge, theoretischer $n(\text{S})$ Verlust nach (Eq. 13) (s. Abbildung 3-42 und Abbildung 3-43)

Stufe	Δm [g]	Substanz	M [g·mol ⁻¹]	$n(\text{S})$ [mol]·10 ⁻⁵	$n_{\text{gesamt}}(\text{S})$ [mol]·10 ⁻⁴	$n(\text{CuS})$ [mol]·10 ⁻⁴	Theo. $n(\text{S})$ Verlust [mol]·10 ⁻⁴
1	0,000111			0,34			
2	0,0009029	Schwefel	32,1	2,81	1,12	2,3	1,02
3	0,0025861			8,06			

Selivanov et al. beschrieben erst kürzlich in ihrer DSC/XRD-Studie die schrittweise Umwandlung von CuS in Cu_{2-y}S bei Temperaturen zwischen 120-340°C und 410-655°C. Zwischen 120°C und 340°C lagen CuS und Cu₉S₅ nebeneinander vor, wobei der Gehalt an CuS mit steigender Temperatur abnahm. Die Autoren beobachteten den Austrag von Schwefel bedingt durch den Argon-Gasstrom im Ofenraum. Bei 400°C war CuS nahezu vollständig umgewandelt. Zwischen 410°C und 655°C wurde CuS vollständig in Digenit umgewandelt. In der eigenen Untersuchung werden die 1. und 2. Gehaltsverluststufe ebenfalls dem Austrag von Schwefel durch den Gasstrom zugeordnet.

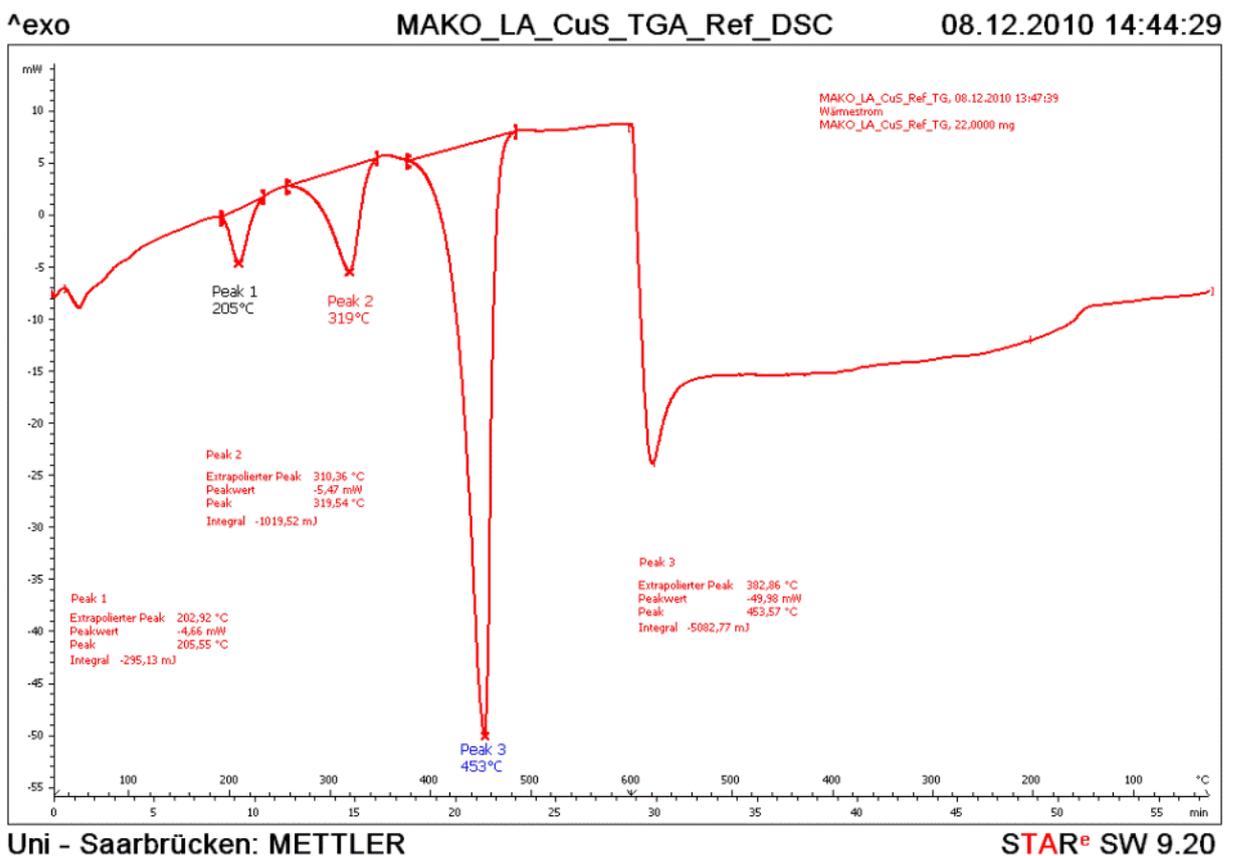


Abbildung 3-43: Thermische Analyse von CuS-Referenz; drei endotherme Peaks mit Maxima bei 205°C, 319°C und 453°C wurden registriert; Peak 1 und 2 werden der Phasenumwandlung von CuS zu Cu_{1,8+x}S zugeordnet, Peak 3 der Verdampfungsenthalpie von Schwefel.

Der größere Teil des Schwefels bleibt in flüssiger Form zurück und verdampft bei höheren Temperaturen. Schwefel verdampft bei 444,6°C, Peak 3 der DSC kann diesem Prozess eindeutig zugeordnet werden.[172] Der bestimmte Schwefelverlust liegt etwas über dem theoretisch ermittelten Schwefelverlust für Cu₉S₅. Allerdings wurde für die Berechnungen von der stöchiometrischen Verbindung Cu₉S₅ ausgegangen, die genaue Zusammensetzung war aufgrund der Phasenbreite von Digenit (Cu_{1,732}S-Cu_{2,002}S) nicht bekannt. Ein etwas erhöhter Schwefelverlust ist daher durchaus möglich.. Ein Vergleich der ersten DSC/TG-MS-Untersuchung von CuZnS@Ethyldiamin mit den Ergebnissen der DSC/TG-Untersuchung an der CuS-Referenz zeigt, dass die Desorption von Ethyldiamin (1. Stufe, 169-239°C) mit den Phasenumwandlungen von CuS (1. Stufe, 189-232°C) überlappten. Die 2. Stufe (Onset 239°C) der ersten Untersuchung von CuZn@Ethyldiamin konnte durch Vergleich mit der CuS-Referenz (2. Stufe) der Umwandlung von CuS zugeordnet werden.

Die zweite DSC/TG-Untersuchung mit erhöhter Heizrate und Endtemperatur an CuZnS@Ethyldiamin wies vier Gehaltsverluststufen auf (s. Abbildung 3-44 und Abbildung 3-45).

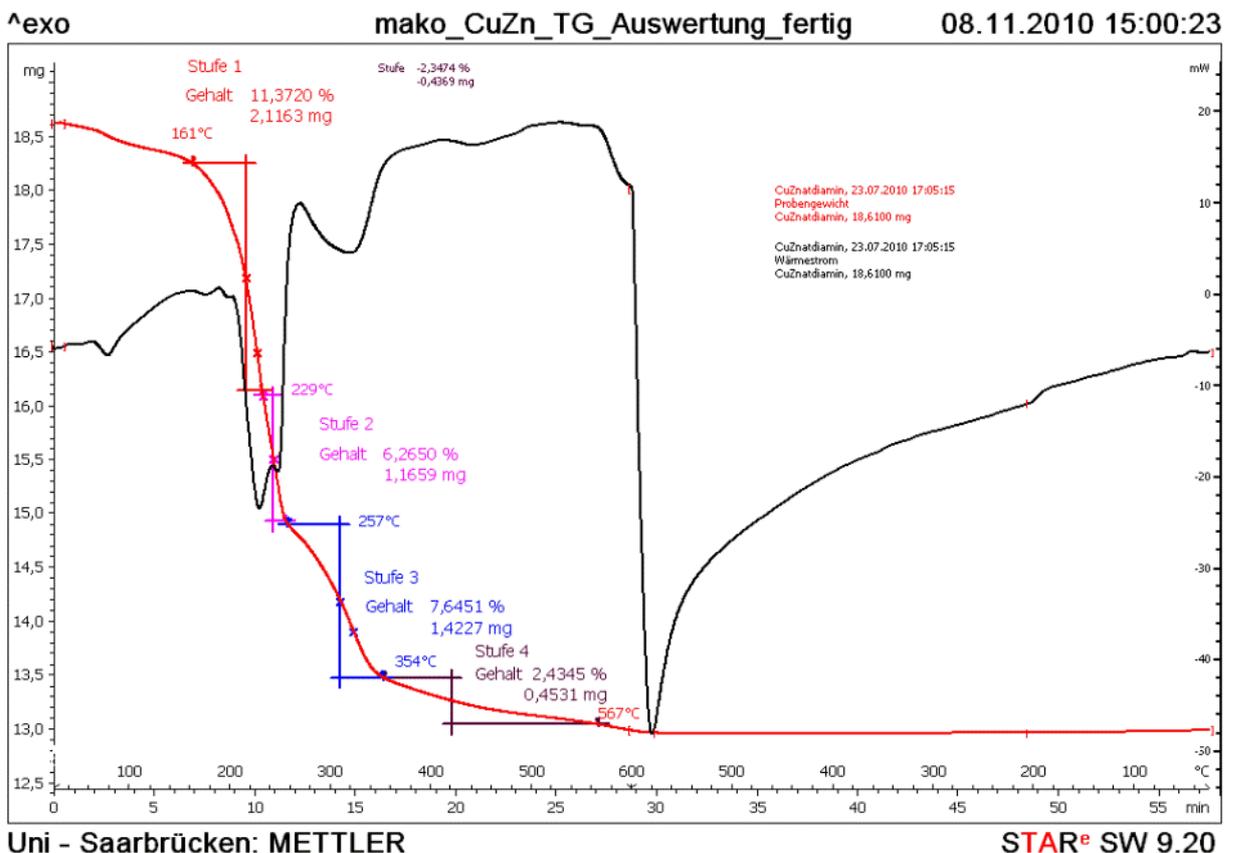


Abbildung 3-44: Untersuchung an CuZnS@Ethyldiamin; DSC/TG-Kurve mit vierstufigem Gehaltsverlust und zugehörigen endothermen Wärmeströmen; TG-Kurve (rot) mit Onsets bei 161°C, 229°C, 257°C und 354°C; DSC-Kurve (schwarz).

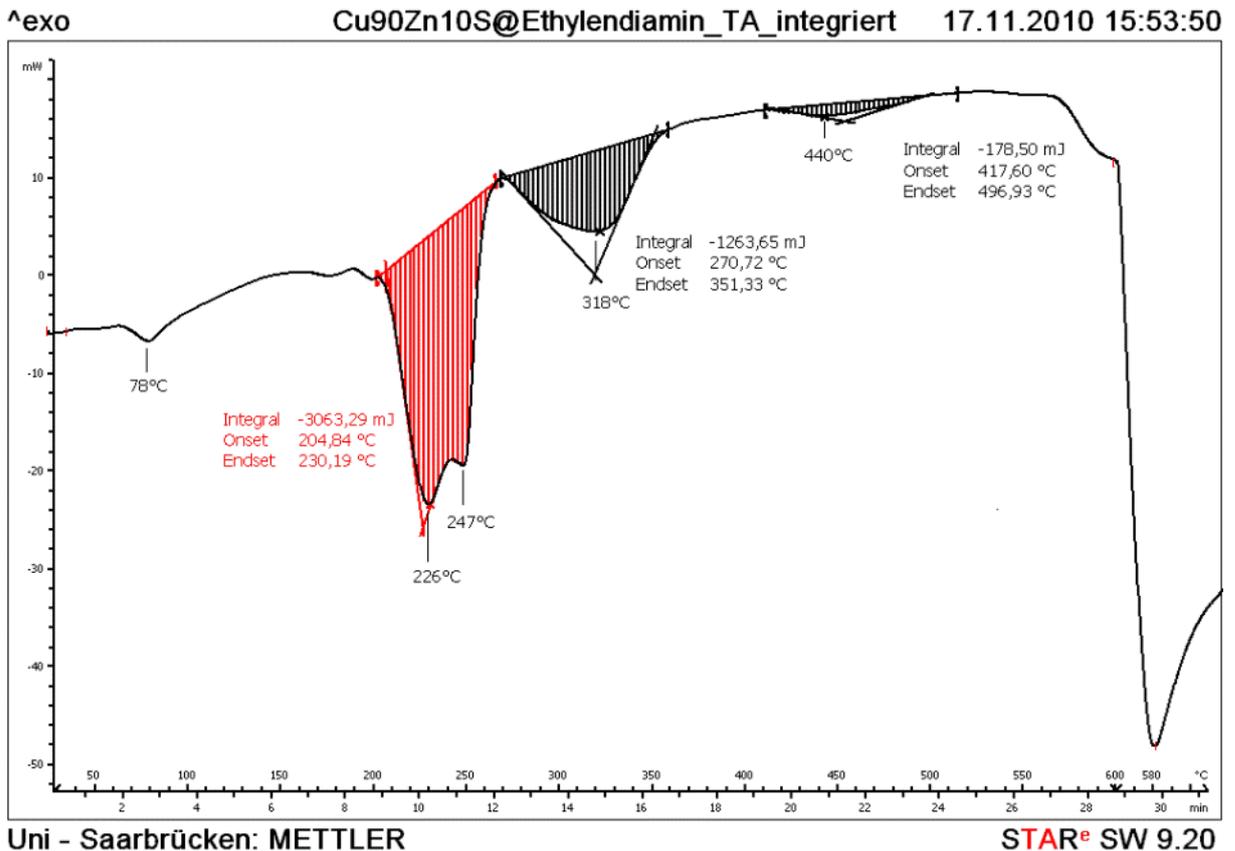


Abbildung 3-45: Vergrößerter Ausschnitt der DSC-Kurve der CuZnS@Ethyldiamin-Messung (vgl. Abbildung 3-44); rot und schwarz schraffierte Fläche der endothermen Signale entspricht dW/dt ; Peaks bei 226°C und 247°C markieren die Desorption von Ethyldiamin, Peak bei 318°C gehört zur CuS-Phasenumwandlung, der Peak bei 440°C gehört zur Verdampfung von Schwefel.

Eine erneute MS-Analyse des Abgasstroms auf Schwefel und Ethyldiamin misslang aufgrund technischer Probleme. Eine verbesserte Auflösung der beiden Maxima des Desorptionspeaks wurde erreicht. Außerdem wurden zwei weitere Gehaltsverluststufen beobachtet. Die TG-Kurve zeigt einen vierstufigen Gehaltsverlust. Der kombinierte Gehaltsverlust der 1. und 2. Stufe (Onsets bei 161°C und 229°C) entspricht höchstwahrscheinlich nahezu vollkommen der Menge an desorbiertem Ethyldiamin, gestützt auf Basis der Erkenntnisse der massenspektrometrischen Ergebnisse der ersten DSC/TG-MS Untersuchung und den Untersuchungen an der CuS-Referenz. Der Gehaltsverlust der 1. Stufe der CuS-Referenz war klein (0,11mg bei 22mg Probengewicht) und ist vernachlässigbar, wenn er in Relation zur eingesetzten Probenmenge an CuZnS@Ethyldiamin (18,6mg) und der Größe des Gehaltsverlustes an Ethyldiamin (3,28mg) gesetzt wird.

Ein Vergleich der Siedetemperatur (117°C) von Ethylendiamin mit dem beobachteten Onset von 169°C bzw. den zugehörigen DSC-Peaks bei 226°C und 247°C lässt den Schluss zu, dass Ethylendiamin an der Oberfläche des Metallsulfids physisorbiert ist. Die elektronegativen Stickstoffatome des Ethylendiamin wechselwirken wahrscheinlich mit den positiven Ionenladungen der Cu-Kationen an der Oberfläche der Nanopartikel (Ion-Dipol Wechselwirkung) und erhöhen dadurch den Siedepunkt.

Die 3. und 4. Stufe (Onsets bei 257°C und 354°C) können durch Vergleich mit der DSC/TG der CuS-Referenz zugewiesen werden. Die 3. Stufe entspricht der beobachteten Phasenumwandlung in den Kupfersulfiden und dem damit verbundenen Austrag von Schwefel durch den Gasstrom (vgl. Peaks der DSC bei 318°C in der Probe und 319°C in der CuS-Referenz, s. Abbildung 3-43 und Abbildung 3-45). Die 4. Stufe kann wieder eindeutig der Verdampfung von Schwefel zugeordnet werden (DSC-Peak bei 440°C). Die 4. Stufe fiel deutlich kleiner aus, als das bei der 3. Stufe der CuS-Referenz der Fall gewesen war. Nur noch eine kleine Menge an Schwefel wurde verdampft. Der Großteil des Schwefelverlusts der Probe setzt sich aus der 3. und 4. Stufe zusammen (s. Tabelle 3-31). Aus dem Schwefelverlust kann nach Eq. 13 der Anteil von CuS an der Probe abgeschätzt werden. Die Probe enthielt demnach noch mindestens 13% CuS. Der überwiegende Teil des (Cu,Zn)-Mischsulfids war somit während der Modifizierung in Digenit (bzw. Anilit) umgewandelt worden.

Tabelle 3-31: Auswertung der 3. und 4. Stufe der zweiten DSC/TG-Messung von CuZnS@Ethylendiamin

Stufe	Δm [g]	Substanz	M [g mol ⁻¹]	n(S) [mol]	n _{gesamt} (S) [mol]	n(CuS) nach Eq.13 [mol]
3	$1,42 \cdot 10^{-3}$	Schwefel	32,1	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$5,84 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$
4	$4,53 \cdot 10^{-4}$			$1,41 \cdot 10^{-5}$		

Weiterhin ist festzuhalten, dass die Messungen keine Hinweise auf die Umwandlung von Kupfersulfat enthielten. Kupfersulfat liegt generell als ein Hydrat vor und verfügt über zwei charakteristische Gehaltsverluststufen, die hier nicht beobachtet wurden.[318]

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Untersuchungen mittels FT-IR spektroskopischen Methoden und den DSC/TG-(MS)-Untersuchungen lässt sich zusammenfassen, dass Ethylendiamin an der Oberfläche der NP physisorbiert ist. Die Struktur der NP entspricht überwiegend der von Digenit bzw. Anilit und nicht mehr der von Covellin. Die Menge an adsorbiertem Ethylendiamin lässt sich mit den verwendeten Methoden nicht exakt bestimmen. Der Massenanteil an physisorbiertem Ethylendiamin lässt sich aber auf ~17% der

Probenmasse schätzen. Die Änderungen in der Struktur nach Dispersion und erneutem Ausfällen müssen weiter untersucht werden.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurden zwei „Bottom up“-Methoden zur Darstellung von Metallsulfid-Nanopartikeln untersucht. Zur Synthese von schichtartigen Übergangsmetallsulfid-Nanopartikeln wurde eine Gasphasenabscheidungsanlage aufgebaut. Diese Anlage wurde erfolgreich in Betrieb genommen und mit der Anlage Molybdändisulfid-Nanopartikel hergestellt. 2H-MoS₂-Nanopartikel <4nm wurden mittels TEM und XRD strukturell charakterisiert. Nun steht eine Syntheseapparatur zur Verfügung mit der MoS₂-NP und andere schichtartige Übergangsmetallsulfid-Nanopartikel, beispielsweise WS₂, dargestellt werden können. Die zweite Synthesemethode setzte Mikroemulsionen als Reaktionsmedium ein. Die Mizellen der Mikroemulsion dienen als Nanoreaktoren und begrenzen das Wachstum der Partikel auf das Nanoregime. Das Hauptziel war, einen geeigneten Sulfidprecursor für die Fällung einer großen Zahl an unterschiedlichen Metallsulfiden zu identifizieren. Im Verlauf der Arbeit wurden die Sulfidprecursor TMTMS, CS₂, Lawessons Reagenz und H₂S-Gas untersucht. Die ersten Fällungsreaktionen wurden mit TMTMS und CS₂ unter solvothermalen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich prinzipiell auf diese Art und Weise einige Metallsulfid-Nanopartikel darstellen lassen, die Reaktionen aber eher mit einer klassischen hydrothermalen Synthese zu vergleichen sind, da die Stabilitätsgrenze der ME bei den gewählten Reaktionstemperaturen von 150°C überschritten ist. Auf diesen Erfahrungen aufbauend wurde mit dem Lawessons Reagenz ein Precursor gewählt, mit dem potentiell Metallsulfide innerhalb der Stabilitätsgrenzen der ME gefällt werden können. Mit dem Lawessons Reagenz konnten ebenfalls einige Metallsulfide erfolgreich gefällt werden. Der Precursor konnte jedoch nicht auf eine breite Palette an Metallsulfiden angewendet werden. Komplexe unbekannter Zusammensetzung wurden häufig gebildet. Die Bildung von organometallischen Komplexen schränkte die Verwendbarkeit der Precursor TMTMS und Lawessons Reagenz stark ein. Mit H₂S wurde schließlich ein geeigneter Precursor für die Fällung einer Vielzahl an Metallsulfiden gefunden. Mit H₂S wurden viele Metallsulfide der Gruppen 6 bis 12 erfolgreich gefällt und mittels PXRD, TEM und RFA charakterisiert. Für Cd, Zn, Cu, Ag wurden gut nanokristalline Materialien gebildet. Mischsulfide mit Kupfer als Hauptmetall und einem der Dotierelemente Zn, Ni, oder Fe wurden erfolgreich dargestellt. Eine Reihe amorpher Metallsulfide, besonders Edelmetallsulfide, wurden dargestellt. In einigen Fällen, z.B. Pd, Pt und Ru, ist davon auszugehen, dass amorphe Polysulfide gebildet wurden. In Hinsicht auf die Anwendung der Materialien in der heterogenen Katalyse ist dies

ein interessantes Ergebnis, da z.B. amorphe Rutheniumpolysulfide hohe Aktivitäten für die Reduktion von SO_2 zeigen. Anhand der Palladiumsulfide konnte durch TEM-Untersuchungen gezeigt werden, dass die Materialien aus agglomerierten amorphen Nanopartikeln bestehen. Mit dem H_2S -Precursor konnte nun ein weiteres Ziel der Arbeit, der Übergang zur Hochdurchsatz-Synthese von Metallsulfid-Nanopartikeln, mit dem Bau eines 9-fach-Reaktors mit integrierter Membranfiltrationseinheit realisiert werden. Mit dem Reaktor konnte in deutlich kürzerer Zeit z.B. die Fällung von Silbersulfiden und Silber,Kupfer-Mischsulfiden durchgeführt werden.

Bei Betrachtung der Vielzahl an Fällungsexperimenten kam die Frage nach dem Einfluss der Mikroemulsion und den Reaktionsbedingungen auf die Partikelgröße der gefällten Nanopartikel auf. Die Fällung von CdS-NP wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht und die Partikelgrößen auf Basis mehrerer Partikelwachstumsmodelle für Mikroemulsionen betrachtet. Aufgrund der hohen Komplexität von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium kann ohne weitere ausführliche Untersuchungen keine eindeutige Aussage über den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter getroffen werden. Großen Einfluss nimmt aber die Art der H_2S -Zugabe - Bedrucken oder Dispergieren - auf das Partikelwachstum. Die lokale Konzentration an H_2S in der ME könnte die Art des Partikelwachstums dominieren und andere Reaktionsparameter, z.B die Anfangskonzentration des Metallsalzes, in den Hintergrund treten lassen.

Neben der Suche nach einem geeigneten Sulfidprecursor und der Entwicklung eines 9-fach-Reaktors wurde auch ein erster Ansatz zur Oberflächenmodifikation von Kupfer,Zink-Mischsulfid-Nanopartikeln untersucht. Das Mischsulfid wurde erfolgreich mit Ethylendiamin modifiziert. Untersuchungen mittels DSC/TG-MS legen nahe, das Ethylendiamin an der Oberfläche der Nanopartikel physisorbiert wird. Dadurch wurde es möglich, die Oberflächenpolarität der Nanopartikel soweit zu modifizieren, dass die Nanopartikel vollständig in Wasser dispergiert werden können. Die Natur der Phasenumwandlungen des Mischsulfids nach der Dispersion in Wasser müssen noch genauer untersucht werden.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Fällung von Metallsulfid-Nanopartikeln, auch im Hochdurchsatz, möglich ist. Gleichzeitig wird ersichtlich, dass das komplexe Reaktionsmedium Mikroemulsion optimiert werden muss, um gewünschte Ergebnisse, wie verbesserte Kristallinität und verminderte Agglomeration der Nanopartikel zu erreichen.

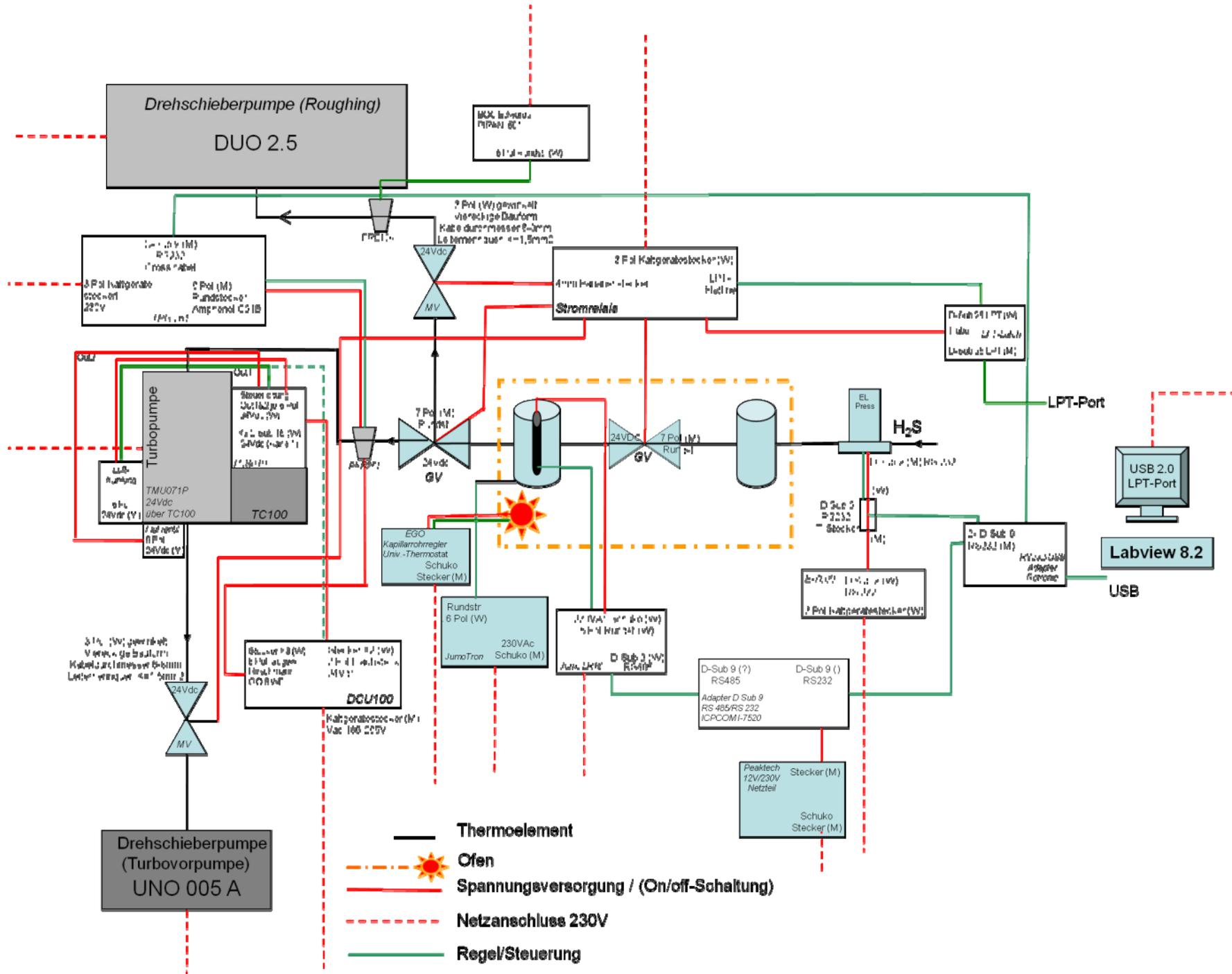
5 Anhang

5.1 Übersicht über Löslichkeitskonstanten und Steuerungsplan für die Gasphasenabscheidungsanlage

		Kovalenko		Holleman-Wiberg		Korenman		Boclair							
4	Be BeS Pk -2,0 Be(OH) ₂ pK 25,7														
12	Mg MgS pK -0,3 Mg(OH) ₂ pK 11,25									13	Al Al ₂ S ₃ pk -24 Al(OH) ₃ 31,21				
20	Ca CaS pK 6,1 Ca(OH) ₂ 5,33	21 Sc Sc(OH) ₃ pK 27 Sc ₂ S ₃ pK 30 (calc.)	22 Ti Ti ₂ S ₃ pK 35 TiS pK -10 Ti(OH) ₄ pK 37,7	23 V VS pK -2 V ₂ S ₃ pK 39 HVO ₃ pK 12,25 VO ₂ (OH) ₂ pK 14,2	24 Cr Cr(OH) ₂ pK 30,2 CrS pK 14 Cr ₂ S ₃ pK 55	25 Mn MnS green pK 17,8 MnS pink pK 14,7 Mn(OH) ₂ pK 14,7	26 Fe FeS pK 21,0 FeS ₂ pK 51,0 FeS ₂ marcasit pK 50,3 Fe(OH) ₂ pK 16,31 Fe(OH) ₃ pK 28,6	26 Co CoS alpha pK 24,6 CoS beta pK 30,3 Co ₂ S ₃ pK 49,9 Co(OH) ₂ pK 14,96	28 Ni NiS alpha pK 24,3 NiS beta pK 29,5 NiS gamma pK 31,3 NiS ₂ pK 52,8 Ni ₃ S ₂ pK 51,4 Ni ₃ S ₄ pK 104,5 Ni(OH) ₂ pK 15,26	29 Cu CuS pK 35 Cu ₂ S pK 52,4 Cu(OH) ₂ pK 19,8	30 Zn ZnS s pK 28,9 ZnS w pK 26,1 Zn(OH) ₂ pK 16,15	31 Ga Ga(OH) ₃ pK 34	32 Ge GeS pK 40,2 Ge(OH) ₄ pK 44,6		
38	Sr SrS pK 3,4 Sr(OH) ₂ pK 2	39 Y Y(OH) ₃ pK 22 pK 24,2	40 Zr Zr(OH) ₄ pK 53,95 pK 55,18	41 Nb	42 Mo MoS ₂ pK 75,6 Mo ₂ S pK 107,8 H ₂ MoO ₄ pK 4,2 MoO ₂ (OH) ₂		44 Ru Ru(OH) ₄ pK 28	45 Rh 102,91	46 Pd PdS pK 62,1	47 Ag Ag ₂ S orthorh pK 53,6 Ag ₂ S beta 53,6 AgOH Pk 7,7	48 Cd CdS Pk 33,3 Cd(OH) ₂ pK 14,27	49 In InS pK 33,7 In ₂ S ₃ pK 96,3 In(OH) ₃ pK 32,8	50 Sn Sn(OH) ₂ Pk 26,26 SnS pK 33,6 SnS ₂ pK 77,8	51 Sb Sb ₂ S ₃ pK 58,5 Sb(OH) ₃ Pk 41,4	
56	Ba BaS pK 1,1 Ba(OH) ₂ x 8H ₂ O pK 3,6	57 La La ₂ S ₃ pK 25,8 La(OH) ₃ pK 20 pK 27,7	72 Hf Hf(OH) ₄ pK 54,4		74 W H ₂ WO ₄ pK 21,7		77 Ir Ir ₂ S ₃ pK 196,3	78 Pt PtS pK 77,4	79 Au Au ₂ S 72,8 Au(OH) ₃ pK 45	80 Hg HgS red pK 56,4 HgS black pK 56,1 Hg(OH) ₂ pK 25,5	81 Tl Tl ₂ S pK 24,5 Tl(OH) ₃ pK 34,2	82 Pb PbS pK 32,5 Pb(OH) ₂ pK 19,85	83 Bi Bi ₂ S ₃ Pk 115,1 Bi(OH) ₃ pK 30,4 (Gmelin)	84 Po PoS pK -6,3	

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html> für Eu(OH)₃, Pr(OH)₃

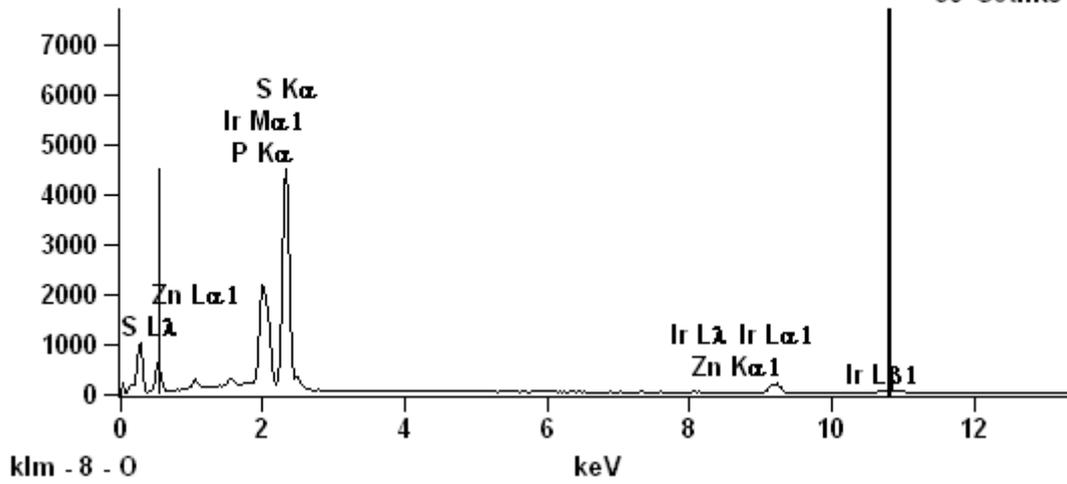
58 Ce Ce ₂ S ₃ pK 23,3 Ce(OH) ₄ pK 49	59 Pr Pr(OH) ₃ pK 23,5	60 Nd Nd ₂ S ₃ pK 14,2 Nd(OH) ₃ pK 27,5	62 Sm Sm(OH) ₃ pK 25,3	63 Eu Eu(OH) ₃ pK 26	64 Gd Gd(OH) ₃ pK 26,25	65 Tb Tb(OH) ₃ pK 24,3	66 Dy Dy(OH) ₃ pK 27,3
---	--	---	--	--	---	--	--



5.2 EDX-REM von Iridiumsulfiden

Skalierung, Counts: 4499

LA-075-031(1)_pt2

Cursor: 10.798 keV
56 Counts

Gew.- %

	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Zn</i>	<i>Ir</i>
<i>LA-075-031(1)_pt2</i>	0.00	52.39	0.53	47.08

5.3 Chemikalienliste (alphabetisch geordnet)

Stoffname	Formel	Hersteller	Reinheit
1,2,3-Propantriol	$C_3H_8O_3$	Sigma-Aldrich	99%
1,2-Propandiol	$C_3H_8O_2$	Sigma-Aldrich	≥99.5%
Bis(acetonitril)molybdän(IV)chlorid	$(CH_3CN)_2MoCl_4$	Sigma	-
Brij 30; Polyoxyethylen(4)laurylether	$(C_{20}H_{42}O_5)_n$	Sigma	-
Cadmiumnitrat tetrahydrat	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Fluka	99,9%
Carbondisulfid	CS_2		
Chromtrinitrat nonahydrat	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich	p.a.
Cobalttrinitrat hexahydrat	$Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Fluka	p.a.
Cyclohexan	C_6H_{12}	ZChL	z. Synthese
Diammoniumhexachlororuthenat	$RuN_2H_8Cl_6$	Sigma-Aldrich	-
Diammoniumhexachlororuthenat	$RuN_2H_8Cl_7$	Sigma-Aldrich	-
Dodekan	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	Sigma-Aldrich	>99% (wasserfrei)
Eisendiacetat	$Fe(C_2H_3COO)_2$	Sigma-Aldrich	99,99%
Eisendiacetat	$Fe(C_2H_3COO)_2$	Adrich	95%
Eisentrinitrat nonahydrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Riedel de Haen	p.a.
Indiumtrinitrat pentahydrat	$In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Fluka	techn., 32-35%
Iridiumacetylacetonat	$[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3Ir$	ABCR GmbH & Co. KG	-
Iridiumacetylacetonat	$[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3Ir$	ABCR GmbH & Co. KG	-
Iridiumacetylacetonat	$[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3Ir$	ABCR GmbH & Co. KG	-
Iridiumpentachlorid	$IrCl_5$	Johnson Matthey	-
Iridiumtetrachlorid	$IrCl_4$	Johnson Matthey	-
Iridiumtetrachloridhydrat	$IrCl_4 \cdot xH_2O$	Aldrich	99,9%
Iridiumtetrachloridhydrat	$IrCl_4 \cdot xH_2O$	Aldrich	99,9%
Iridiumtetrachloridhydrat	$IrCl_4 \cdot xH_2O$	Aldrich	99,9%
Iridiumtrichlorid	$IrCl_3$	Johnson Matthey	-
Kupferdinitrat hemi(pentahydrat)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	Riedel de Haen	ACS
Kupferdinitrat trihydrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Fluka	purum p.a.
Kupferdinitrat trihydrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Fluka	purum, p.a.
Lanthanisopropoxid	$LaC_9H_{21}O_3$	Alfa Aesar	98%
Lanthanisopropoxid	$LaC_9H_{21}O_4$	Alfa Aesar	198%
Lanthanisopropoxid	$LaC_9H_{21}O_5$	Alfa Aesar	298%
Lanthantrinitrat hexahydrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Fluka	p.a. 99,9%
Lawesson's Reagens	$C_{14}H_{14}O_2P_2S_4$	Fluka	98%
Mangandinitrat tetrahydrat	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	>98,5%
Molybdänhexacarbonyl	$Mo(CO)_6$	Sigma-Aldrich	0,999
Natriumhexachloroiridat hexahydrat	$Na[IrCl_6](H_2O)_6$	Alfa Aesar	-
Natriumhexachloroiridat hexahydrat	$Na[IrCl_6](H_2O)_7$	Alfa Aesar	-
Natriumhexachloroiridat hexahydrat	$Na[IrCl_6](H_2O)_8$	Alfa Aesar	-
Natriumorthowolframat dihydrat	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	Riedel de Haen	
Nickeldinitrat hexahydrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99.999% trace metals basis
NP 10; Decaethylenglycolmonododecylether	$(C_2H_4O)_n \cdot C_{15}H_{24}O$ n=10	Fluka	
NP 5; Pentaethylenglycolmonododecylether	$(C_2H_4O)_n \cdot C_{15}H_{24}O$ n=5	Fluka	

Palladiumdiacetat	$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2$	Arbeitskreis Lager	-
Palladiumdiacetat	$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_3$	Arbeitskreis Lager	-
Palladiumdiacetat	$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_4$	Arbeitskreis Lager	-
Perrheniumsäure	HReO_4	Sigma-Aldrich	99,90%
Perrheniumsäure	HReO_5	Sigma-Aldrich	100,70%
Platindinitrat	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	Chempur Feinch.	57,74% Pt
Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Sigma-Aldrich	puriis, trocken
Rhodiumtrichlorid	RhCl_3	Johnson Matthey	-
Rhodiumtrichlorid	RhCl_4	Johnson Matthey	-
Rhodiumtrichlorid	RhCl_5	Johnson Matthey	-
Salpetersäure	HNO_3		
Silbernitrat	AgNO_3	ABCR GmbH & Co. KG	99,90%
Tetrachloridogoldsäure	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,50%
Tetrachloridogoldsäure	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	100,30%
Tetrathiumammonosulfid	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCS})_2\text{S}$	Aldrich	97%
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Acros	p.a.
Triton X-45; Polyethylenglycol-4-tert-octylphenylether	$t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH, } x \sim 5$	Sigma	
Wolframatophosphorsäure hydrat	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	Geel Belgium	
Wolframsäure	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	
Yttriumtrinitrat hexahydrat	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,89%
Zinkdichlorid	ZnCl_2	Fluka	p.a.
Zinkdinitrat hexahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ZChL	99%

5.4 Geräteliste

5.4.1 Gasphasenabscheidungsanlage

Geordnet nach Gasversorgung, Synthesereaktor, Vakuumerzeugung, Steuerung:

Nr.	Bauteil	Hersteller	Typ	Serien-Nr./Bestell-Nr.
	3mm Stahlkapillare	Swagelok	Edelstahl 316	SS-T3M-S-6ME
	6mm Stahlkapillare	Swagelok	Edelstahl 316	SS-T63M-S-6ME
	Kugelhahn, Edelstahl	Swagelok	6MM	SS-42GS6MM
	Kugelhahn, Edelstahl	Swagelok	3-Wege, 3MM	SS-41GXS3MM
	Kreuzverschraubung	Swagelok	6MM, Edelstahl	SS-6M0-4
	Reduzierschraubung, Edelstahl	Swagelok	3MM auf 6MM	SS-6M0-3M
	Hinterdruckregler EL-Press	Bronkhorst High Tech	P-602CV-1K1A	M7205502A
	Schwefelwasserstoffgas	Praxair	10l Druckgasflasche; Reinheit 2.7	
	Argon/Stickstoffgas	Praxair	10l Druckgasflasche; Reinheit 5.0/4.0)	
	Heizluft Einheit	MDC-Caburn	CFAN1	G10014-02

Nr.	Bauteil	Hersteller	Typ	Serien-Nr./Bestell-Nr.
	Kupferflachdichtungen	MDC-Caburn; Pink	-	-
A 1	Vakuadapterflansch mit Rohrverschraubung	MDC-Caburn	DN40CF, M5x0,8 Gewinde	-
	Einschraubverschraubung	Swagelok	6MM, Edelstahl	SS-6M0-1-00466
B2/G7	Gerades Verbindungsstück	MDC-Caburn	DN40CF	402002
C3/E5	CF-Kreuzstück	MDC-Caburn	DN63CF/DN40CF	CRX63/1115101
	Flanschdeckel	MDC-Caburn	DN63CF	
D4	Torventil GV-1500M-P	MDC-Caburn	UHV; E-Pneum.; Kalrez	303012
	Heizpatrone mit internem Thermoelement	Watlow	Firerod; Thermoelement	KMF-G0130T005A
H8	Torventil GV-1500M-P	MDC-Caburn	UHV; E-Pneum.; Kalrez; Roughingport	
	Heizband	ThermoFisher Scientific	150W; 91cmx2,54cm	HT95503

Nr.	Bauteil	Hersteller	Typ	Serien-Nr./Bestell-Nr.
K11/N14	Edelstahl Eckventil	Novotec	E-Pneum.: DN116 ISO-KF; Magnetventil	311232
	Magnetventil	Festo	Magnetspule; Steckdose	MFH-3-M5-4450
	Magnetspule	Festo	24V	MSFG-24-50-4527
	Steckdose	Festo		MSSD-F
	Außenzentrierung	Pink/MDC-Caburn	Aluminium; Viton; EPDM	
	Verbindungsstück 90°	MDC-Caburn	DN16CF; radial	403000
	flexible Edelstahlvakuumschläuche	MDC-Caburn	DN16 ISO-KF	KBEL16-Serie
J10	Edelstahlkühlfalle		DN25 ISO-KF; Dewar gekühlt	-
	Dewar	KGW Isotherm	zylindrisch	12C
	ISO-KF Reduzierstück	Pfeiffer-Vacuum	DN25/DN16	PF140032
I9	UHV-Kühlfalle	MDC-Caburn	450ml Stickstoff	DFT-4150-2LN
L12	Durchgangs-Schieberventil	-	manuell	-
M13	T-Verbindungsstück	MDC-Caburn	DN16 ISO-KF; Edelstahl	KT16/7724000
P16	Pirani-Druckmesssonde	Boc Edwards	DN16 ISO-KF	PRE10K
O15	Vakuummessröhre	Pfeiffer-Vacuum	Compact FullRange Gauge; DN40CF	PKR 251
DS	Drehschieberpumpe (zweistufig)	Pfeiffer-Vacuum		DUO 2.5
DS-TP	Drehschieberpumpe (einstufig)	Pfeiffer-Vacuum	Turbopumpenstand	UNO 005 A
Q17	T-Verbindungsstück	MDC-Caburn	DN40CF; Edelstahl	CFT40/404002
R18	Reduzierflansch	Pfeiffer-Vacuum	DN63CF auf DN40CF	DN 63-40 CF-F
TP	Turbopumpe	Pfeiffer-Vacuum	Turbopumpenstand	TMU 071 P

Komponente	Hersteller	Typ
Steuersystem E-7000	Bronkhorst high-tech	EL-Press
Multibusstecker	Bronkhorst high-tech	T-adapter Kabel 7.03.366
Kapillarrohrrregler 55.13	E:G:O: Elektro-Gerätbau GmbH	Kapillarrohrrregler 55.13
Wechselstromsteller	Messner Emtronic	Voltron Plus F
Laborregler	JUMO GmbH & Co. KG	JumoTron
Laborregler	JUMO GmbH & Co. KG	Jumo LR 316
RS232-USB Adapter	Rotronic	USB-Serial Adapter UTS 2009/4009/8009-Serie
RS485/RS232-Konverter	ICPDAS	ICPCOM I-7520
Turbopumpensteuerung	Pfeiffer Vacuum	DCU 100
Turbopumpen-Anschlussbox	Pfeiffer Vacuum	TCS 010
Messröhren-Steuergerät	Pfeiffer Vacuum	TPG 261
Pirani-Anzeigengerät	BOC Edwards	Pirani 501

5.4.2 9fach-Reaktor

Komponente	Hersteller	Typ
12fach Manifold	Vici	Z12M1
Reduzierschraubung	Swagelok	SS-3M0-6-2
Kugelhahn	Swagelok	SS-42GS3MM
Einschraubverbindung	Swagelok	
Schnellkupplungen	Swagelok	SS-QC4-D-6M0
Polyethersulfon-Membran 30kDa	Osmonics	Probemuster UPT

5.4.3 Weitere Geräte

Gerätebezeichnung	Hersteller	Typenbezeichnung
Heizrührer	Heidolph	MR 3001 K
Heizrührerregler	Heidolph	EKT 3001
Thermoelemente	Thermocoax	Ni-Cr-Ni Typ K
Heizmantel	PARR Instrument Company	Moline HTR ASSY 300ML W/TH
Autoklavenheizmantelregler	Jumo	JumoTron16
HV-Pumpe	Ilmvac Gmbh	Drehschieberpumpe Typ 302090
HV-Pumpen Regler	Ilmvac Gmbh	Labovac PIA 1
Ultraschallbad	Schalltec GmbH	Bandelin Sonorex RK 100H
Zentrifuge	Hermele LaborTechnik	Hermele Z200 A
Zentrifugenröhrchen	Corning	PE, conisch, 50ml, Schraubdeckelverschluss
Heizpilz	Barnstead Electrothermal	500 Watt Leistung, 2l Volumen
Schlenkapparatur	Eigenbau	Je 3 Anschlüsse Gas/Vakuum, integrierte Kühlfälle
Handschuhbox	M. Braun Inertgas-Systeme GmbH	MB 150B
Autoklavenofen	Siemens	HB 300256
Vakuumtrockenschrank	Heraeus	Kompakt Vakuumschrank VT 6025
Mehrstellen-Magnetührplatte	Variomag	Multipoint HP 15P

6 Literatur

1. Thompson, A. und Taylor, B.N.; „Guide for the Use of the International System of Units (SI)" **811**, 2008 Edition, (2008), NIST, Gaithersburg.
2. Sunol, J.J., Güell, J.M., Bonastre, J., Alleg, S.; „Structural study of nanocrystalline Fe-Co-Nb-B alloys prepared by mechanical alloying" *Journal of Alloys and Compounds* **483** (2009) 604.
3. Roco, M.; *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, Second Edition*, Kapitel „National Nanotechnology Initiative - Past, Present, Future" (2007) CRC Press, New York.
4. Harper, T.; Report: „Nanotechnology takes a deep breath...and prepares to save the world." (-) Nanotechnology funding in 2009 (1.4.2009) ISBN:-, Cientifica Ltd.
5. Kommission der europäischen Gemeinschaften; „Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009" Nanotechnology action plan **KOM(2005) 243** (2005) , Europäische Gemeinschaft.
6. Schummer, J.; „Multidisciplinarity, interdisciplinarity, and patterns of research collaboration in nanoscience and nanotechnology" *Scientometrics* **59** (2004) 425.
7. Dowling, A.; Report: „Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties" *Nanoscience and nanotechnology* (29.7.2004) ISBN:0-85403-604-0, The Royal Society und Royal Society of Engineering.
8. Joachim, C.; „To be nano or not to be nano?" *Nat Mater* **4** (2005) 107.
9. Tomalia, D.A.; „In quest of a systematic framework for unifying and defining nanoscience" *Journal of Nanoparticle research* **11** (2009) 1251.
10. Faraday, M.; „The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light" *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **147** (1857) 145.
11. Thompson, D.; „Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology" *Gold Bulletin* **40** (2007) 267.
12. Edwards, P.P., Thomas, J.M.; „Gold in a metallic divided state - From Faraday to present-day nanoscience" *Angewandte Chemie-International Edition* **46** (2007) 5480.
13. Gortner, R.A.; „Colloids in biochemistry. An appreciation of Thomas Graham" *Journal of Chemical Education* **11** (1934) 279.

14. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J.; „A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold" *Discussions of the Faraday Society* **11** (1951) 55.
15. Bredig, G., Haber, F.; „Ueber Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom" *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **31** (1898) 2741.
16. Zsigmondy, R.A.; „Nobel prize lecture: Properties of Colloids" *Nobel prize Lecture - Chemistry (-)* (1926) (-).
17. Mie, G.; „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen" *Annalen der Physik* **330** (1908) 377.
18. Smoluchowski, M.; „Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen" *Physikalische Zeitschrift* **17** (1916) 557.
19. Turkevich, J.; „Colloidal Gold. Part I Historic and Preparative Aspects, Morphology and Structure" *Gold Bulletin* **18** (1985) 86.
20. Ruska, E.; „Nobel Prize lecture - The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy" *Nobel Prize lecture - Physics* 1986)
21. Frens, G.; „Controlled Nucleation for Regulation of Particle-Size in Monodisperse Gold Suspensions" *Nature-Physical Science* **241** (1973) 20.
22. Parab, H.J., Che, H.M., Bagkar, N.C., Liu, R.-S., Hwu, Y.-K., Tsai, D.P.; *Metallic Nanomaterials, First Edition*, Kapitel 11, Seite 405: „Approaches to the Syntheses and Characterisation of Spherical and Anisotropic Noble Metal Nanomaterials" (2009) Wiley VCH, Weinheim.
23. Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Mirkin, C.A.; „Strategies for Organizing Nanoparticles into Aggregate Structures and Functional Materials" *Journal of Cluster Science* **8** (1997) 179.
24. Fujishima, A., Honda, K.; „Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode" *Nature* **238** (1972) 37.
25. Zou, Z.G., Ye, J.H., Sayama, K., Arakawa, H.; „Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst" *Nature* **414** (2001) 625.
26. Tributsch, H.; „Layer-Type Transition-Metal Dichalcogenides - New Class of Electrodes for Electrochemical Solar-Cells" *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **81** (1977) 361.
27. Tributsch, H., Bennett, J.C.; „Electrochemistry and Photochemistry of MoS₂ Layer Crystals I" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **81** (1977) 97.
28. Tributsch, H.; „Solar Energy-Assisted Electrochemical Splitting of Water" *Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences* **32** (1977) 972.
29. Fendler, J.H.; „Microemulsions, micelles, and vesicles as media for membrane mimetic photochemistry" *The Journal of Physical Chemistry* **84** (1980) 1485.

30. Kuczynski, J., Thomas, J.K.; „Photochemistry at the surface of colloidal cadmium sulfide" *Chemical Physics Letters* **88** (1982) 445.
31. Rossetti, R., Ellison, J.L., Gibson, J.M., Brus, L.E.; „Size Effects in the Excited Electronic States of Small Colloidal CdS Crystallites" *Journal of Chemical Physics* **80** (1984) 4464.
32. Scholes, G.D.; „Controlling the Optical Properties of Inorganic Nanoparticles" *Advanced Functional Materials* **18** (2008) 1157.
33. Min, Y., Akbulut, M., Kristiansen, K., Golan, Y., Israelachvili, J.; „The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly" *Nat Mater* **7** (2008) 527.
34. Abrams, B.L.; „Nanosize Semiconductors for Photooxidation" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **30** (2005) 153.
35. Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., Yokoyama, T.; *Nanoparticle Technology Handbook, 2nd Edition*, Kapitel 1, Seite 3: „Basic properties and measuring methods of nanoparticles" (2008) Elsevier, Amsterdam.
36. Parak, J.W., Manna, L., Simmel, F.C., Gerion, D., Alivisatos, P.; *Nanoparticles: From Theory to Application, 1st Edition*, Kapitel 2, Seite 4: „Quantum Dots" (2004) Wiley-VCH, Weinheim.
37. Brus, L.; „Chemical approaches to semiconductor nanocrystals" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59** (1998) 459.
38. Lu, A.H., Salabas, E., Schüth, F.; „Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung" *Angewandte Chemie* **119** (2007) 1242.
39. Lee, K., Kim, M., Kim, H.; „Catalytic nanoparticles being facet-controlled" *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010) 3791.
40. Fabio, R., Günther, G.S., Rüdiger, K., Alexander, W.; „Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis" *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005) 2190.
41. Johnson, B.F.G.; „Nanoparticles in catalysis" *Topics in Catalysis* **24** (2003) 147.
42. Bhattacharjee, S., Dotzauer, D.M., Bruening, M.L.; „Selectivity as a Function of Nanoparticle Size in the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Alcohols" *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 3601.
43. Lim, D.C., Lopez-Salido, I., Dietsche, R., Bubek, M., Kim, Y.D.; „Size-selectivity in the oxidation behaviors of Au nanoparticles" *Angewandte Chemie-International Edition* **45** (2006) 2413.
44. Lim, D.C., Lopez-Salido, I., Dietsche, R., Bubek, M., Kim, Y.D.; „Electronic and chemical properties of supported Au nanoparticles" *Chemical Physics* **330** (2006) 441.

45. Claus, P., Hofmeister, H., Mohr, C.; „Identification of active sites and influence of real structure of gold catalysts in the selective hydrogenation of acrolein to allyl alcohol
8" Gold Bulletin **37** (2004) 181.
46. Haruta, M.; „Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications" Gold Bulletin **37** (2004) 27.
47. Lim, D.C., Lopez-Salido, I., Dietsche, R., Bubek, M., Kim, Y.D.; „Size-Selectivity in the Oxidation Behaviors of Au Nanoparticles" Angewandte Chemie International Edition **45** (2006) 2413.
48. Raje, A.P., Liaw, S.J., Srinivasan, R., Davis, B.H.; „Second row transition metal sulfides for the hydrotreatment of coal-derived naphtha I. Catalyst preparation, characterization and comparison of rate of simultaneous removal of total sulfur, nitrogen and oxygen" Applied Catalysis A: General **150** (1997) 297.
49. Chianelli, R.R., Berhault, G., Raybaud, P., Kasztelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H.; „Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle" Applied Catalysis A-General **227** (2002) 83.
50. Ho, T.C.; „Hydrodenitrogenation property-reactivity correlation" Applied Catalysis A: General **378** (2010) 52.
51. Gulla, A.F.; et al.; Patentnummer US20080121520 "Carbon-supported metal sulphide catalyst for electrochemical oxygen reduction" erteilt am 29.5.2008.
52. Paik, S.C., Chung, J.S.; „Selective hydrogenation of SO₂ to elemental sulfur over transition metal sulfides supported on Al₂O₃" Applied Catalysis B: Environmental **8** (1996) 267.
53. Zhang, Q., Qin, Y.; „Reduction of SO₂ by NH₃ on transition metal sulfide catalyst" Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong **19** (2003) 14.
54. Lee, H.M., Han, J.D.; „Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide over Nickel and Lanthanum–Nickel Supported on Alumina" Industrial & Engineering Chemistry Research **41** (2002) 2623.
55. Francisco, M.A.; Patentnummer US4950386 "Acidic promotion of transition metal sulfide catalysts for selective hydrogenation" erteilt am 21.8.1990.
56. Moore, R.J., Trimble, R.A., Greensfelder, B.S.; „Selective hydrogenation of polyolefins with metal sulfide catalysts in the liquid phase" Journal of the American Chemical Society **74** (1952) 373.
57. Chiang, L.Y., Coyle, C.L., Chianelli, R.R.; „Dehydrogenative oligomerization reactivity of transition metal sulfides derived from their tris or bis(o-aminobenzenethiolato)metal complexes" Catalysis Letters **8** (1991) 125.
58. Kline, C.H., Kollonitsch, V.; „Catalytic activity of tungsten. II" Industrial & Engineering Chemistry **57** (1965) 53.

59. Chiang, L.Y., Chianelli, R.R.; „Novel catalytic dehydrogenative polymerization for polyquinoline synthesis" *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1986) 1461.
60. Dianis, W.P.; „Characterization of metal sulfide Fischer-Tropsch catalysts by temperature programmed desorption" *Applied Catalysis* **30** (1987) 99.
61. Koizumi, N., Murai, K., Takasaki, S., Yamada, M.; *Ultraclean Transportation Fuels, 1st Edition, Volume 959*, Kapitel 10, Seite 119: „Novel Catalytic Properties of Pd Sulfide for the Synthesis of Methanol from Synthesis Gas in the Presence and Absence of H₂S" (2007) American Chemical Society,
62. Cheng, H., Yuan, W., Scott, K., Browning, D.J., Lakeman, J.B.; „The catalytic activity and methanol tolerance of transition metal modified-ruthenium-selenium catalysts" *Applied Catalysis B-Environmental* **75** (2007) 221.
63. Dovell, F.S.; Patentnummer 1803915 "Selenides and tellurides of the platinum metal series as catalysts in the reduction of organic compounds" erteilt am 21.8.1969.
64. Goncharov, A.I., Obolonchik, V.A., Prokoshina, L.M., Radzikovskaya, S.V., Yasinskii, A.A.; „Evaluation of the catalytic activity of transition metal sulfides and selenides" *Ukr.Khim.Zh.* **37** (1971) 426.
65. Henglein, A.; „Small-Particle Research - Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles" *Chemical Reviews* **89** (1989) 1861.
66. Henglein, A.; „Mechanism of Reactions on Colloidal Microelectrodes and Size Quantization Effects" *Topics in Current Chemistry* **143** (1988) 113.
67. Hagfeldt, A.; „Light-Induced Redox Reactions in Nano-crystalline Systems" *Chemical Reviews* **95** (1995) 49.
68. Hofmann, M.; „Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis" *Chemical Reviews* **95** (1995)
69. Beydoun, D.; „Role of nanoparticles in photocatalysis" *Journal of Nanoparticle research* **1** (1999) 439.
70. Hu, X., Li, G., Yu, J.C.; „Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications" *Langmuir* **26** (2009) 3031.
71. Kalyanasundaram, K., Graetzel, M.; „Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices" *Coordination Chemistry Reviews* **177** (1998) 347.
72. DiPaola, A., Palmisano, L., Derrigo, M., Augugliaro, V.; „Preparation and characterization of tungsten chalcogenide photocatalysts" *Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997) 876.
73. Fischer, C.H., Lilie, J., Weller, H., Katsikas, L., Henglein, A.; „Photochemistry of Colloidal Semiconductors 29: Fractionation of CdS Sols of Small Particles by

Exclusion Chromatography" *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **93** (1989) 61.

74. Yanagida, S., Kizumoto, H., Ishimaru, Y., Pac, C., Sakurai, H.; „Zinc sulfide-catalyzed photochemical conversion of primary amines to secondary amines" *Chemistry Letters* **14** (1985) 141.
75. Yanagida, S., Kawakami, H., Hashimoto, K., Sakata, T., Pac, C., Sakurai, H.; „Photocatalysis of zinc sulfide microcrystals in reductive hydrogen evolution in water/methanol systems" *Chemistry Letters* **13** (1984) 1449.
76. Nedeljkovic, J.M., Nenadovic, M.T., Micic, O.I., Nozik, A.J.; „Enhanced Photoredox Chemistry in Quantized Semiconductor Colloids" *Journal of Physical Chemistry* **90** (1986) 12.
77. Hoffman, A.J., Mills, G., Yee, H., Hoffmann, M.R.; „Q-Sized CdS - Synthesis, Characterization, and Efficiency of Photoinitiation of Polymerization of Several Vinylic Monomers" *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 5546.
78. Kanemoto, M., Shiragami, T., Pac, C.J., Yanagida, S.; „Semiconductor Photocatalysis - Effective Photoreduction of Carbon-Dioxide Catalyzed by ZnS Quantum Crystallites with Low-Density of Surface-Defects" *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 3521.
79. Robert, D.; „Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications" *Catalysis Today* **122** (2007) 20.
80. Serpone, N., Borgarello, E., Gratzel, M.; „Visible-Light Induced Generation of Hydrogen from H₂S in Mixed Semiconductor Dispersions - Improved Efficiency Through Inter-Particle Electron-Transfer" *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1984) 342.
81. Lo, S.C., Lin, C.F., Wu, C.H., Hsieh, P.H.; „Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol" *Journal of Hazardous Materials* **114** (2004) 183.
82. Bessekhoud, Y., Robert, D., Weber, J.; „Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant" *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **163** (2004) 569.
83. Thurston, T.R., Wilcoxon, J.P.; „Photooxidation of organic chemicals catalyzed by nanoscale MoS₂" *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 11.
84. Wilcoxon, J.P.; „Catalytic photooxidation of pentachlorophenol using semiconductor nanoclusters" *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 7334.
85. Ho, W.K., Yu, J.C., Lin, J., Yu, J.G., Li, P.S.; „Preparation and photocatalytic behavior of MoS₂ and WS₂ nanocluster sensitized TiO₂" *Langmuir* **20** (2004) 5865.
86. Gratzel, M.; „Artificial Photosynthesis - Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible-Light" *Accounts of Chemical Research* **14** (1981) 376.

87. De, G.C., Roy, A.M., Bhattacharya, S.S.; „Photocatalytic Production of Hydrogen and Concomitant Cleavage of Industrial-Waste Hydrogen-Sulfide" International Journal of Hydrogen Energy **20** (1995) 127.
88. Arai, T., Matsumoto, T., Sakima, S., Shinoda, K., Nagashima, U., Tohji, K.; „The role of water for photodecomposition of aqueous hydrogen sulfide using stratified photocatalyst - experimental part -" AIP Conf.Proc. **833** (2006) 104.
89. Yokoyama, S., Takahashi, H., Sato, Y., Jeyadevan, B., Tohji, K.; „Effect of crystalline structure of Cd(OH)₂ precursor on the photocatalytic activity of stratified CdS" AIP Conf.Proc. **898** (2007) 179.
90. Tohji, K.; „Hydrogen manufacturing from hydrogen sulfide by photocatalyst" Petrotech (Tokyo, Jpn.) **30** (2007) 910.
91. Matsumoto, H., Kishimoto, A., Takahashi, H., Tohji, K.; „Treating hydrogen sulfide and producing hydrogen using stratified CdS photocatalyst" Journal of MMIJ **124** (2008) 357.
92. Sayadi, M.H., Shabani, N.; „Application of nanotechnologies in environmental protection and remediation" Asian J.Microbiol., Biotechnol. Environ.Sci. **11** (2009) 343.
93. Somorjai, G.A., Frei, H., Park, J.Y.; „Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques" Journal of the American Chemical Society **131** (2009) 16589.
94. Somorjai, G.A.; „Selective nanocatalysis of organic transformation by metals" Abstracts of Papers, 240th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 22-26, 2010 2010) COLL.
95. Vang, R.T., Wendt, S., Besenbacher, F.; „Nanocatalysis" Oxford Handb.Nanosci.Technol. **3** (2010) 416.
96. Polshettiwar, V., Varma, R.S.; „Green chemistry by nano-catalysis" Green Chem. **12** (2010) 743.
97. Fujikawa, T.; „Highly active CoMo HDS catalyst for the production of clean diesel fuels" Catalysis Surveys from Asia **10** (2006) 89.
98. Amati; „Sonnenspektrum (modifiziert)" (2006) unter cc-by-sa, www.wikipedia.org.
99. Balzani, V.; „Nanoscience and nanotechnology: A personal view of a chemist" Small **1** (2005) 278.
100. Schmid, G.; „Nanoparticles: From Theory to Application" , *Erste Edition*, (2004), Wiley-VCH, Weinheim.
101. Rotello, V.; „Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology" , *Erste Edition*, (2004), Springer, Berlin.
102. Gogotsi, Y.; „Nanomaterials Handbook" , *Erste Edition*, (2006), CRC Press, Philadelphia.

103. Masala, O., Seshadri, R.; „Synthesis routes for large volumes of nanoparticles" *Annual Review of Materials Research* **34** (2004) 41.
104. Neouze, M.A., Schubert, U.; „Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands" *Monatshefte fuer Chemie* **139** (2008) 183.
105. De Palma, R., Peeters, S., Van Bael, M.J., Van den Rul, H., Bonroy, K., Laureyn, W., Mullens, J., Borghs, G., Maes, G.; „Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible" *Chemistry of Materials* **19** (2007) 1821.
106. Dong, B., Cao, L., Su, G., Liu, W., Qu, H., Jiang, D.; „Synthesis and characterization of the water-soluble silica-coated ZnS:Mn nanoparticles as fluorescent sensor for Cu²⁺ ions" *Journal of Colloid and Interface Science* **339** (2009) 78.
107. Talapin, D.V., Lee, J.S., Kovalenko, M.V., Shevchenko, E.V.; „Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications" *Chemical Reviews* **110** (2010) 389.
108. Steigerwald, M.L., Alivisatos, A.P., Gibson, J.M., Harris, T.D., Kortan, R., Muller, A.J., Thayer, A.M., Duncan, T.M., Douglass, D.C., Brus, L.E.; „Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules" *Journal of the American Chemical Society* **110** (1988) 3046.
109. Katz, E., Willner, I.; „Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties, and applications" *Angewandte Chemie-International Edition* **43** (2004) 6042.
110. Wang, L., Zhu, Y., Xu, L., Chen, W., Kuang, H., Liu, L., Agarwal, A., Xu, C., Kotov, N.; „Side-by-Side and End-to-End Gold Nanorod Assemblies for Environmental Toxin Sensing" *Angewandte Chemie International Edition* **49** (2010) 5472.
111. Schulman, J.H., Stoeckenius, W., Prince, L.M.; „Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy" *Journal of Physical Chemistry* **63** (1959) 1677.
112. Pileni, M.P.; „Control of the size and shape of inorganic nanocrystals at various scales from nano to macrodomains" *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 9019.
113. Ganguli, A.K., Ganguly, A., Vaidya, S.; „Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials" *Chemical Society Reviews* **39** (2010) 474.
114. Park, J.Y., Lim, J.S., Lee, Y.W., Yoo, K.P.; „Phase behavior of water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion with sodium salt of bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate" *Fluid Phase Equilibria* **240** (2006) 101.
115. Ohde, H., Hunt, F., Kihara, S., Wai, C.M.; „Voltammetric Measurement in Supercritical CO₂ Utilizing a Water-in-CO₂ Microemulsion" *Analytical Chemistry* **72** (2000) 4738.

116. Behjatmanesh-Ardakani, R., Nikfetrat, M.; „Study of Winsor I to Winsor II transitions in a lattice model" *Journal of Physical Chemistry B* **111** (2007) 7169.
117. Chhabra, V.; „Nanophase BaFe₁₂O₁₉ synthesized from a nonaqueous microemulsion with Ba- and Fe-containing surfactants" *Journal of materials research* **10;11** (2008) 2689.
118. Martino, A.; „A four component lattice model for nonaqueous microemulsions made with nonionic surfactants" *Journal of chemical Physics* **93** (1990) 8228.
119. Schubert, K.V.; „Microemulsions with Formamide as Polar Solvent" *Journal of Physical Chemistry* **97** (2008) 248.
120. Warnheim, T., Sjoberg, M.; „Temperature-Dependent Solubilization of Hydrocarbon in A Nonionic Surfactant System with Formamide" *Journal of Colloid and Interface Science* **131** (1989) 402.
121. Pasquali, R.C., Taurozzi, M.P., Bregni, C.; „Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system" *International Journal of Pharmaceutics* **356** (2008) 44.
122. Zhang, P., Gao, L.; „Cadmium sulfide nanocrystals via two-step hydrothermal process in microemulsions: Synthesis and characterization" *Journal of Colloid and Interface Science* **266** (2003) 457.
123. Zhang, P., Gao, L.; „Synthesis and controlling the morphology of CdS nanocrystals via hydrothermal microemulsions" *Journal of Colloid and Interface Science* **272** (2004) 99.
124. Tahir, M.N., Eberhardt, M., Theato, P., Faiss, S., Janshoff, A., Gorelik, T., Kolb, U., Tremel, W.; „Reactive polymers: A versatile toolbox for the immobilization of functional molecules on TiO₂ nanoparticles" *Angewandte Chemie-International Edition* **45** (2006) 908.
125. Qi, L., Ma, J., Shen, J.; „Synthesis of Copper Nanoparticles in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions" *Journal of Colloid and Interface Science* **186** (1997) 498.
126. Eastoe, J., Warne, B.; „Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions" *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1** (1996) 800.
127. Doty, R.C., Tshikhudo, T.R., Brust, M., Fernig, D.G.; „Extremely stable water-soluble Ag nanoparticles" *Chemistry of Materials* **17** (2005) 4630.
128. Boakye, E., Radovic, L.R., Osseoasare, K.; „Microemulsion-Mediated Synthesis of Nanosize Molybdenum Sulfide Particles" *Journal of Colloid and Interface Science* **163** (1994) 120.
129. Biswas, S., Hait, S.K., Bhattacharya, S.C., Moulik, S.P.; „Synthesis of Nanoparticles of CuI, CuCrO₄, and CuS in Water/AOT/Cyclohexanone and Water/TX-100 *i*-Propanol/Cyclohexanone Reverse Microemulsions" *Journal of dispersion Science and Technology* **25** (2005) 801.

130. Arriagada, F.J., Osseo-Asare, K.; „Silica Nanoparticles Produced in Aerosol OT Reverse Microemulsions: Effect of Benzyl Alcohol on Particle Size and Polydispersity" *Journal of dispersion Science and Technology* **15** (1994) 59.
131. Fletcher, P.D.I., Howe, A.M., Robinson, B.H.; „The kinetics of solubilise exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **83** (1987) 985.
132. Jain, T.K., Cassin, G., Badiali, J.P., Pileni, M.P.; „Relation between Exchange Process and Structure of AOT Reverse Micellar System" *Langmuir* **12** (1996) 2408.
133. Ge, J.P., Chen, W., Liu, L.P., Li, Y.D.; „Formation of disperse nanoparticles at the oil/water interface in normal microemulsions" *Chemistry-A European Journal* **12** (2006) 6552.
134. Pillai, V. und Shah, D.O.; *Industrial Applications of Microemulsions*, 66, Kapitel 227: „Microemulsions as Nanosize Reactors for the Synthesis of Nanoparticles of Advanced Materials" (1997) Marcel Dekker Inc, New York.
135. Zana, R.; „Microemulsions" *Heterog.Chem.Rev.* **1** (1994) 145.
136. de Dios, M., Barroso, F., Tojo, C., Lopez-Quintela, M.A.; „Simulation of the kinetics of nanoparticle formation in microemulsions" *Journal of Colloid and Interface Science* **333** (2009) 741.
137. Eastoe, J., Hollamby, M.J., Hudson, L.; „Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles" *Advances in Colloid and Interface science* **128-130** (2006) 5.
138. Tojo, C., Blanco, M.C., Rivadulla, F., Lopez-Quintela, M.A.; „Kinetics of the Formation of Particles in Microemulsions" *Langmuir* **13** (1997) 1970.
139. Sager, W.F.; „Controlled formation of nanoparticles from microemulsions" *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **3** (1998) 276.
140. Pillai, V. und Shah, D.O.; *Industrial Applications of Microemulsions*, 66, Kapitel 227: „Microemulsions as Nanosize Reactors for the Synthesis of Nanoparticles of Advanced Materials" (1997) Marcel Dekker Inc, New York.
141. Zana, R.; *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 1, Kapitel 1515: „Dynamics of micellar Systems" (2002) Marcel Dekker Inc., New York.
142. Michaels, M.A., Sherwood, S., Kidwell, M., Allsbrook, M.J., Morrison, S.A., Rutan, S.C., Carpenter, E.E.; „Quantitative model for prediction of hydrodynamic size of nonionic reverse micelles" *Journal of Colloid and Interface Science* **311** (2007) 70.
143. Lisiecki, I.; „Size, shape, and structural control of metallic nanocrystals" *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 12231.
144. Vaidya, S., Rastogi, P., Agarwal, S., Gupta, S.K., Ahmad, T., Antonelli, A.M., Ramanujachary, K.V., Lofland, S.E., Ganguli, A.K.; „Nanospheres,

Nanocubes, and Nanorods of Nickel Oxalate: Control of Shape and Size by Surfactant and Solvent" *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 12610.

145. Chang, C.L., Fogler, H.S.; „Controlled formation of silica particles from tetraethyl orthosilicate in nonionic water-in-oil microemulsions" *Langmuir* **13** (1997) 3295.
146. Thurston, T.W.J.P.; „Photooxidation of Organic Chemicals Catalyzed by Nanoscale MoS₂" *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 11.
147. Liu, J.; „Synthesis of Ag₂S quantum dots in water-in-CO₂ microemulsions" *Chemical Communications* 2004) 2582.
148. Ding, Y., Liu, X., Guo, R.; „Synthesis of hollow PbS nanospheres in pluronic F127/cyclohexane/H₂O microemulsions" *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **296** (2007) 8.
149. Khiew, P.S., Huang, N.M., Radiman, S., Ahmad, M.S.; „Synthesis of NiS nanoparticles using a sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion" *Materials Letters* **58** (2004) 762.
150. Okamura, H., Naitoh, J., Nanba, T., Matoba, M., Nishioka, M., Anzai, S., Shimoyama, I., Fukui, K., Miura, H., Nakagawa, H., Nakagawa, K., Kinoshita, T.; „Optical study of the metal-nonmetal transition in Ni^{1- δ} S" *Solid State Communications* **112** (1999) 91.
151. Dhas, N.A., Ekhtiarzadeh, A., Suslick, K.S.; „Sonochemical preparation of supported hydrodesulfurization catalysts" *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001) 8310.
152. Dhas, N.A., Suslick, K.S.; „Sonochemical preparation of hollow nanospheres and hollow nanocrystals" *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 2368.
153. Mdleleni, M.M., Hyeon, T., Suslick, K.S.; „Sonochemical synthesis of nanostructured molybdenum sulfide" *Journal of the American Chemical Society* **120** (1998) 6189.
154. Dhas, N.A., Zaban, A., Gedanken, A.; „Surface synthesis of zinc sulfide nanoparticles on silica microspheres: Sonochemical preparation, characterization, and optical properties" *Chemistry of Materials* **11** (1999) 806.
155. Wang, H.; „Sonochemical preparation of lead sulfide nanocrystals in an oil-in-water microemulsion" *Journal of crystal growth* **246** (2004) 161.
156. Wang, J.S., Smetana, A.B., Boeckl, J.J., Brown, G.J., Wai, C.M.; „Depositing Ordered Arrays of Metal Sulfide Nanoparticles in Nanostructures Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide" *Langmuir* **26** (2009) 1117.

157. Murray, C.B., Norris, D.J., Bawendi, M.G.; „Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (e = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites" *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993) 8706.
158. Malik, M.A., Revaprasadu, N., O'Brien, P.; „Air-stable single-source precursors for the synthesis of chalcogenide semiconductor nanoparticles" *Chemistry of Materials* **13** (2001) 913.
159. Mirkovic, T., Hines, M.A., Nair, P.S., Scholes, G.D.; „Single-source precursor route for the synthesis of EuS nanocrystals" *Chemistry of Materials* **17** (2005) 3451.
160. Biswas, S., Kar, S., Chaudhuri, S.; „Thioglycolic acid (TGA) assisted hydrothermal synthesis of SnS nanorods and nanosheets" *Applied Surface Science* **253** (2007) 9259.
161. Zhu, G.Q., Liu, P.; „Low-temperature urea-assisted hydrothermal synthesis of Bi₂S₃ nanostructures with different morphologies" *Crystal Research and Technology* **44** (2009) 713.
162. Chai, D., Yuan, X., Yang, B., Qian, Y.; „A rational route to synthesize nanorods in large scale" *Solid State Communications* **148** (2008) 444.
163. Xu, Z.Y., Zhang, Y.C.; „In air liquid-solid phase synthesis of metal sulfide nanoparticles from metal acetates and thiourea" *Materials Chemistry and Physics* **112** (2008) 333.
164. Routkevitch, D., Bigioni, T., Moskovits, M., Xu, J.M.; „Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates" *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 14037.
165. Teo, K.L., Chong, T.C.; „Nanoscale growth of (Zn,Sr)S system for electron-trapping optical memories" *International Journal of Nanotechnology* **4** (2007) 412.
166. Wang, S.Q., Li, G.H., Du, G.D., Li, L., Jiang, X.Y., Feng, C.Q., Guo, Z.P., Kim, S.; „Synthesis and Characterization of Cobalt-Doped WS₂ Nanorods for Lithium Battery Applications" *Nanoscale Research Letters* **5** (2010) 1301.
167. Hu, K.H., Hu, X.G., Xu, Y.F., Huang, F., Liu, J.S.; „The Effect of Morphology on the Tribological Properties of MoS₂ in Liquid Paraffin" *Tribology Letters* **40** (2010) 155.
168. Ding, X.Z., Zeng, X.T., He, X.Y., Chen, Z.; „Tribological properties of Cr- and Ti-doped MoS₂ composite coatings under different humidity atmosphere" *Surface & Coatings Technology* **205** (2010) 224.
169. Heising, J., Kanatzidis, M.G.; „Structure of Restacked MoS₂ and WS₂ Elucidated by Electron Crystallography" *Journal of the American Chemical Society* **121** (1999) 638.
170. Wilcoxon, J.P., Samara, G.A.; „Strong Quantum-Size Effects in A Layered Semiconductor - MoS₂ Nanoclusters" *Physical Review B* **51** (1995) 7299.

171. Bloise, A.C., Donoso, J.P., Magon, C.J., Schneider, J., Panepucci, H., Benavente, E., Sanchez, V., Santa Ana, M., Gonzalez, G.; „NMR Study of Lithium Dynamics and Molecular Motions in a Diethylamine–Molybdenum Disulfide Intercalation Compound" *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 11698.
172. Holleman, A.F., und Nils, W.E., Fischer, G.; „Lehrbuch der Anorganischen Chemie" , *101. Auflage*, (1995), Walter de Gruyter, Berlin.
173. Startsev, A.N.; „The Mechanism of HDS Catalysis" *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **37** (1995) 353.
174. Eggertsen, F.T., Roberts, R.M.; „Molybdenum Disulfide of High Surface Area" *Journal of Physical Chemistry* **63** (1959) 1981.
175. Wildervanck, J.C., Jellinek, F.; „Preparation and Crystallinity of Molybdenum and Tungsten Sulfides" *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **328** (1964) 309.
176. Srinivasan, B., Dhuri, S., Naether, C., Bensch, W.; „Synthesis and solid state characterization of two insoluble tetrathiometalates" *Transition Metal Chemistry* **32** (2007) 64.
177. Ochoa, R., Lee, W.T., Eklund, P.C.; „Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline with nanoscale Mo₂N, Mo₂C and MoS₂ synthesized by laser pyrolysis" *Prepr.Pap.-Am.Chem.Soc., Div.Fuel Chem.* **40** (1995) 360.
178. Parilla, P.A., Dillon, A.C., Jones, K.M., Riker, G., Schulz, D.L., Ginley, D.S., Heben, M.J.; „The first true inorganic fullerenes?" *Nature* **397** (1999) 114.
179. Chhowalla, M., Amaratunga, G.A.J.; „Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear" *Nature* **407** (2000) 164.
180. Mastai, Y., Homyonfer, M., Gedanken, A., Hodes, G.; „Room temperature sonoelectrochemical synthesis of molybdenum sulfide fullerene-like nanoparticles" *Advanced Materials* **11** (1999) 1010.
181. Close, M.R., Petersen, J.L., Kugler, E.L.; „Synthesis and characterization of nanoscale molybdenum sulfide catalysts by controlled gas phase decomposition of Mo(CO)₆ and H₂S" *Inorganic Chemistry* **38** (1999) 1535.
182. Duphil, D., Bastide, S., Levy-Clement, C.; „Chemical synthesis of molybdenum disulfide nanoparticles in an organic solution" *Journal of Materials Chemistry* **12** (2002) 2430.
183. Berntsen, N., Gutjahr, T., Loeffler, L., Gomm, J.R., Seshadri, R., Tremel, W.; „A solvothermal route to high-surface-area nanostructured MoS₂" *Chemistry of Materials* **15** (2003) 4498.

184. Rice, D.A., Hibble, S.J., Almond, M.J., Mohammad, K.A.H., Pearse, S.P.; „Novel Low-Temperature Route to Known (MnS and FeS₂) and New (CrS₃, MoS₄ and WS₅) Transition-Metal Sulfides" *Journal of Materials Chemistry* **2** (1992) 895.
185. Feldman, Y., Wasserman, E., Srolovitz, D.J., Tenne, R.; „High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS₂ Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes" *Science* **267** (1995) 222.
186. Lee, G.H., Jeong, J.W., Huh, S.H., Kim, S.H., Choi, B.J., Kim, Y.W.; „A simple synthetic route to MoS₂ and WS₂ nanoparticles and thin films" *International Journal of Modern Physics B* **17** (2003) 1134.
187. Farrusseng, D.; „High-throughput heterogeneous catalysis" *Surface Science Reports* **63** (2008) 487.
188. Kobayashi, S., Akiyama, R.; „New methods for high-throughput synthesis" *Pure and Applied Chemistry* **73** (2001) 1103.
189. Maier, W.F., Stowe, K., Sieg, S.; „Combinatorial and high-throughput materials science" *Angewandte Chemie-International Edition* **46** (2007) 6016.
190. Mirodatos, C., Maier, W.F., Aresta, M.; „Recent developments in combinatorial catalysis research and high-throughput technologies - Preface" *Catalysis Today* **137** (2008) 1.
191. Zhao, J.C.; „Combinatorial approaches as effective tools in the study of phase diagrams and composition-structure-property relationships" *Progress in Materials Science* **51** (2006) 557.
192. van Dover, R.B., Schneemeyer, L.F.; „The Codeposited Composition Spread Approach to High-Throughput Discovery/Exploration of Inorganic Materials" *Macromolecular Rapid Communications* **25** (2004) 150.
193. Christen, H.M., Silliman, S.D., Harshvardhan, K.S.; „Epitaxial superlattices grown by a PLD-based continuous compositional-spread technique" *Applied Surface Science* **189** (2002) 216.
194. Baeck, S.H., Jaramillo, T.F., Kleiman-Schwarstein, A., McFarland, E.W.; „Automated electrochemical synthesis and characterization of TiO₂ supported Au nanoparticle electrocatalysts" *Measurement Science & Technology* **16** (2005) 54.
195. Grosshans, I., Karl, H., Stritzker, B.; „Combinatorial synthesis of ZnTe nanocrystals in SiO₂ on silicon by ion implantation" *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **190** (2002) 865.
196. Grosshans, I., Karl, H., Stritzker, B.; „Advanced apparatus for combinatorial synthesis of buried II-VI nanocrystals by ion implantation" *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **101** (2003) 212.

197. Grosshans, I., Karl, H., Stritzker, B.; „Combinatorial ion implantation - a smart technique applied to synthesize CdSe-nanocrystals" *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **216** (2004) 396.
198. Hoffmann, C., Wolf, A., Schuth, F.; „Parallel synthesis and testing of catalysts under nearly conventional testing conditions" *Angewandte Chemie-International Edition* **38** (1999) 2800.
199. Klein, J., Lehmann, C.W., Schmidt, H.W., Maier, W.F.; „Kombinatorische Materialbibliothek im µg-Maßstab am Beispiel der Hydrothermalsynthese" *Angewandte Chemie* **110** (1998) 3557.
200. Song, Y., Li, J.Y., Yu, J.H., Wang, K.X., Xu, R.R.; „Towards rational synthesis of microporous aluminophosphate AlPO₄-21 by hydrothermal combinatorial approach" *Topics in Catalysis* **35** (2005) 3.
201. Frenzer, G., Maier, W.F.; „Amorphous porous mixed oxides: Sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts" *Annual Review of Materials Research* **36** (2006) 281.
202. Almeida, M. und Xu, J.; *Handbook of sol-gel science and technology, 1*, Kapitel 11, Seite 225: „Sol-Gel Processing of Sulfide Materials" (2004) Kluwer Academic Publishers, New York.
203. Hulteen, J.C., Treichel, D.A., Smith, M.T., Duval, M.L., Jensen, T.R., Van Duyne, R.P.; „Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays" *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 3854.
204. Chan, E.M., Xu, C.X., Mao, A.W., Han, G., Owen, J.S., Cohen, B.E., Milliron, D.J.; „Reproducible, High-Throughput Synthesis of Colloidal Nanocrystals for Optimization in Multidimensional Parameter Space" *Nano Letters* **10** (2010) 1874.
205. Hulliger, J., Awan, M.A.; „A "Single-Sample Concept" (SSC): A New Approach to the Combinatorial Chemistry of Inorganic Materials" *Chemistry - A European Journal* **10** (2004) 4694.
206. Haberkorn, R.; *ERLRAY - Programm für die Interpretation von Roentgenpulverdiffraktogrammen* (1998), Dudweiler.
207. PANalytical B.V.; *X'Pert HighScore Plus V2.2c - Complete Full Powder Analysis Tool* (2007), Almelo (Netherlands).
208. Bruker ASX; *TOPAS V2.1 - General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data* (2003), Karlsruhe.
209. Bostick, B.C., Theissen, K.M., Dunbar, R.B., Vairavamurthy, M.A.; „Record of redox status in laminated sediments from Lake Titicaca: A sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) study" *Chemical Geology* **219** (2005) 163.

210. Dow Chemical Company; „Technical Data Sheet - Triton™ X-45 Surfactant" Technical Data Sheet **Form No. 119-01890-1107** (2011) 1.
211. Dow Chemical Company; „Technical Data Sheet - Tergitol™ NP10 Surfactant" Technical Data Sheet **Form No. 119-01920-1107** (2011) 1.
212. Kolb, M.A.; Diplomarbeit: „Kombinatorische Untersuchungen zur Herstellung von nano-Metallsulfiden", (2007) Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III, Universität des Saarlandes.
213. Klug, H.P.; „Crystal Structure of Zinc Dimethyldithiocarbamate" *Acta Crystallographica* **21** (1966) 536.
214. Fanun, M.; „Microstructure of Mixed Nonionic Surfactants Microemulsions Studied By SAXS and DLS" *Journal of Dispersion Science & Technology* **30** (2009) 115.
215. Goddeeris, C., Cuppo, F., Reynaers, H., Bouwman, W.G., Van den Mooter, G.; „Light scattering measurements on microemulsions: Estimation of droplet sizes" *International Journal of Pharmaceutics* **312** (2006) 187.
216. Warisnoicharoen, W., Lansley, A.B., Lawrence, M.J.; „Light-scattering investigations on dilute nonionic oil-in-water microemulsions" *Aaps Pharmsci* **2** (2000)
217. Thadros, T.F.; „Applied Surfactants: Principles and Applications." , *1st Edition*, (2005), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
218. Ghows, N., Entezari, M.H.; „A novel method for the synthesis of CdS nanoparticles without surfactant" *Ultrasonics Sonochemistry* **18** (2011) 269.
219. Li, Y., Kotzeva, V.P., Fray, D.J.; „Electrochemical performance of CdS nanomaterials synthesized by microemulsion techniques" *Materials Letters* **60** (2006) 2743.
220. Murata, M.; „The decomposition of thiram. II" *Bochu Kagaku* **26** (1961) 35.
221. Vorokh, A., Rempel, A.; „Atomic structure of cadmium sulfide nanoparticles" *Physics of the Solid State* **49** (2007) 148.
222. Ibers, J.A.; „Reactivities of Carbon Disulphide, Carbon Dioxide, and Carbonyl Sulphide Towards Some Transition-metal Systems" *Centenary Lecture Queen's College, Belfast* **1** (1981) 57.
223. Pandey, K.K.; „Reactivities of carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS₂) and carbon dioxide (CO₂) with transition metal complexes" *Coordination Chemistry Reviews* **140** (1995) 37.
224. Barbier, J.P., Hugel, R.; „Coordination of manganese(II): High spin complexes with urea" *Inorganica Chimica Acta* **10** (1974) 93.
225. Teleb, S., Nassr, D., Nour, E.; „Synthesis and infrared spectra of alkaline earth metal carbonates formed by the reaction of metal salts with urea at high temperature" *Bulletin of Materials Science* **27** (2004) 483.

226. Strähle, J. und Schweda, E.; „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“ , 14. Auflage, (1995), Hirzel, Stuttgart.
227. Bocclair, J.W., Braterman, P.S., Jiang, J.P., Lou, S.W., Yarberr, F.; „Layered double hydroxide stability. 2. Formation of Cr(III)-containing layered double hydroxides directly from solution" Chemistry of Materials **11** (1999) 303.
228. Licht, S.; „Aqueous Solubilities, Solubility Products and Standard Oxidation-Reduction Potentials of the Metal Sulfides" Journal of the Electrochemical Society **135** (1988) 2971.
229. Korenman, I.M.; „ The solubility product for beryllium hydroxide" Zhurnal Obshchei Khimii **26** (1956) 1745.
230. Frant, J., Jelinek, J.; „Anodic oxidation of gold. II. Properties of auric sulfate" Chemické listy pro vědu a průmysl 1924) 1.
231. Kovalenko, P.N., Bagdasarov, K.N.; „Determination of the pH at which precipitation of rare metal hydroxides begins and physical-chemical methods of analysis" Peredovye Metody Khim. **Abstr. No. 22G5** (1964) 154.
232. Veyland, A., Dupont, L., Pierrard, J.C., Rimbault, J., Aplincourt, M.; „Thermodynamic stability of zirconium(IV) complexes with hydroxy ions" European Journal of Inorganic Chemistry 1998) 1765.
233. Lide, D.R.; „CRC Handbook of Chemistry and Physics" , 71st Edition, (1990), CRC Press, New York.
234. Clifford, A.F.; „The Prediction of Solubility Product Constants" Journal of the American Chemical Society **79** (1957) 5404.
235. Tunaboylu, K., Schwarzenbach, G.; „Die Löslichkeit von Indiumsulfid" Chimia **24** (1970) 424.
236. Falciola, L., Mussini, P.R., Mussini, T., Pelle, P.; „Determination of primary and secondary standards and characterization of appropriate salt bridges for pH measurements in formamide" Analytical Chemistry **76** (2004) 528.
237. Rao, Y., Li, X.C., Nagorny, P., Hayashida, J., Danishefsky, S.J.; „A simple method for the conversion of carboxylic acids into thioacids with Lawesson's reagent" Tetrahedron Letters **50** (2009) 6684.
238. Aragoni, M., Arca, M., Demartin, F., Devillanova, F., Graiff, C., Isaia, F., Lippolis, V., Tiripicchio, A., Verani, G.; „Ring-Opening of Lawessons Reagent: New Syntheses of Phosphono- and Amidophosphono-Dithioato Complexes: Structural and CP-MAS ³¹P-NMR Characterization of [p-CH₃OPh(X)PS₂]₂M (X = MeO, iPrNH; M = NiII, PdII, and PtII)" European Journal of Inorganic Chemistry **2000** (2000) 2239.
239. Karakus, M., Yilmaz, H., Bulak, E.; „Synthesis and Characterization of Zn(II) and Cd(II) Complexes with Bisdithiophosphonates" Russian Journal of Coordination Chemistry **31** (2005) 316.

240. Zhang, H.Z., Huang, F., Gilbert, B., Banfield, J.F.; „Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles" *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 13051.
241. Zhang, H.Z., Banfield, J.F.; „Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania" *Journal of Materials Chemistry* **8** (1998) 2073.
242. Huang, F., Zhang, H.Z., Banfield, J.F.; „The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS" *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 10470.
243. Carroll, J.J., Mather, A.E.; „The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90°C and pressures to 1 MPa" *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53** (1989) 1163.
244. Kawabata, Y., Nagao, M., Seto, H., Komura, S., Takeda, T., Schwahn, D.; „Neutron spin echo studies of the effects of temperature and pressure in a ternary microemulsion" *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **74** (2002) 534.
245. Barkov, A.Y., Fleet, M.E.; „An unusual association of hydrothermal platinum-group minerals from the Imandra layered complex, Kola Peninsula, northwestern Russia" *Canadian Mineralogist* **42** (2004) 455.
246. Vit, Z.; „Iridium sulfide and Ir promoted Mo based catalysts" *Applied Catalysis A- General* **322** (2007) 142.
247. Pittwell, L.R.; „Thiometallates of the Group-eight Metals" *Nature* **207** (1965) 1181.
248. Juza, R., Meyer, W.; „Beitraege zur systematischen Verwandtschaftslehre. 59. Ueber die Sulfide des Rutheniums" *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie* **213** (1933) 273.
249. Jobic, H., Clugnet, G., Lacroix, M., Yuan, S., Mirodatos, C., Breyse, M.; „Identification of new hydrogen species adsorbed on ruthenium sulfide by neutron spectroscopy" *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993) 3654.
250. Gutbier, A., Duerrwaechter, E.; „Zur Kenntnis der Goldsulfide" *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie* **121** (1922) 266.
251. Draganjac, M., Rauchfuss, T.B.; „Transition Metal Polysulfides: Coordination Compounds with Purely Inorganic Chelate Ligands" *Angewandte Chemie International Edition in English* **24** (1985) 742.
252. Geilmann, W., Weibke, F.; „Beiträge zur analytischen Chemie des Rhenium. II. Die Bestimmung des Rheniums als Nitronperrhenat nach vorhergehender Fällung als Sulfid" *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **195** (1931) 289.

253. Slauch, L.H.; „Rhenium Heptasulfide-Catalyzed Hydrogenation of Nitric Oxide to Nitrous Oxide or Nitrogen and Sulfur Dioxide to Hydrogen Sulfide" *Inorganic Chemistry* **3** (1964) 920.
254. Wilson, A.; „The application of organic bases in analytical chemistry by E. A. Ostroumov" *Acta Crystallographica* **17** (1964) 76.
255. Hogdahl, O.T.; „The Radiochemistry of Palladium" **NAS-NS 3052**, *Nuclear Science Series*, (1961), Department of Commerce, Office of Technical Services, Washington D.C.
256. Hofmann, K.A., Höchtlen, F.; „Krystallisierte Polysulfide von Schwermetallen" *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **37** (1904) 245.
257. Kumta, P.N., Risbud, S.H.; „Non-aqueous chemical synthesis of tetragonal ([beta]-La₂S₃) lanthanum sulfide powders" *Materials Science and Engineering: B* **18** (1993) 260.
258. Selivanov, E., Gulyaeva, R., Vershinin, A.; „Thermal expansion and phase transformations of copper sulfides" *Inorganic Materials* **43** (2007) 573.
259. Shah, I., Khalafalla, S.; „Thermal decomposition of CuS to Cu_{1.8}S" *Metallurgical and Materials Transactions B* **2** (1971) 605.
260. Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E.; „The Cu-S (Copper-Sulfur) System" *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **4** (1983) 254.
261. Predel, B.; „Cu-S (Copper-Sulfur)" *Springer Materials - The Landolt-Boernstein Database* <http://www.springermaterials.com> (2011) Chapter-DOI 10.1007/10086090_1113.
262. Gotsis, H.J., Barnes, A.C., Strange, P.; „Experimental and Theoretical Investigation of the Crystal-Structure of CuS" *Journal of Physics-Condensed Matter* **4** (1992) 10461.
263. Patrick, R.A.D., Mosselmans, J.F.W., Charnock, J.M., England, K.E.R., Helz, G.R., Garner, C.D., Vaughan, D.J.; „The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study" *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61** (1997) 2023.
264. Craig, J.R., Kullerud, G.; „Cu-Zn-S System" *Mineralium Deposita* **8** (1973) 81.
265. Clark, A.H., Sillitoe, R.H.; „Cuprian Sphalerite and A Probable Copper-Zinc Sulfide, Cachiyuyo de Llampos, Copiapo, Chile" *American Mineralogist* **55** (1970) 1021.
266. Lee, S., Larrain, J., Kellogg, H.; „Thermodynamic properties of molten sulfides: Part III. The system Cu-Ni-S" *Metallurgical and Materials Transactions B* **11** (1980) 251.
267. Moh, G., Kullerud, G.; „The Cu-Ni-S System" *Year Book - Carnegie Inst. Washington* **62** (1962) 189.

268. Betsuyak, H., Hamaguch, Y., Ogawa, S.; „Neutron-Diffraction Study of $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{S}_2$ ” *Journal of the Physical Society of Japan* **37** (1974) 983.
269. Bouchard, R.J.; „Preparation of Pyrite Solid Solutions of Type $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$ and $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$ ” *Materials Research Bulletin* **3** (1968) 563.
270. Futami, T., Anzai, S.; „Impurity Effects of the 3D Transition-Metal Atoms on the 1st-Order Magnetic and Electrical Transition in NiS” *Journal of Applied Physics* **56** (1984) 440.
271. Karbanee, N., Van Hille, R.P., Lewis, A.E.; „Controlled nickel sulfide precipitation using gaseous hydrogen sulfide” *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47** (2008) 1596.
272. Raghavan, V.; „Cu-Fe-S (Copper-Iron-Sulfur)” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **25** (2004) 450.
273. Yund, R.A., Kullerud, G.; „Thermal Stability of Assemblages in Cu-Fe-S System” *Journal of Petrology* **7** (1966) 454.
274. Michaels, A.S., Colville, A.R.; „The Effect of Surface Active Agents on Crystal Growth Rate and Crystal Habit” *Journal of Physical Chemistry* **64** (1960) 13.
275. Mullin, J.; „Crystallization” , *4th Edition*, (2001), Butterworth Heinemann, Oxford.
276. Predel, B.; „Fe-S (Iron-Sulfur)” *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database* (<http://www.springermaterials.com>) (2011) 1.
277. Franke, P., Neuschütz, D., Scientific Group Thermodata Europe; „Fe-S” *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database* (<http://www.springermaterials.com>) (2011) 1.
278. Pohl, H.A.; „Solubility of Iron Sulfides” *Journal of Chemical & Engineering Data* **7** (1962) 295.
279. Schoonen, M.A.A., Barnes, H.L.; „Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C” *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55** (1991) 1505.
280. Wolthers, M., Charlet, L., van Der Linde, P.R., Rickard, D., van Der Weijden, C.H.; „Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS)” *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69** (2005) 3469.
281. Materials Science International Team MSIT®, Tomashik, V., Lukas, H.-L.; „Iron – Manganese – Sulfur” *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database* <http://www.springermaterials.com> (2008) 1.
282. Yamaguchi, S., Wada, H.; „ Fe_2S_3 of the spinel type structure with lattice defect” *Kristall und Technik* **8** (1973) 1017.
283. Boehm, H.P., Flaig, E.; „Zur Kenntnis des Eisen(III)-sulfids” *Angewandte Chemie* **78** (1966) 987.

284. Yamaguchi, S., Wada, H.; „Nachweis des Eisensulfids vom Gamma-Al₂O₃-Typ mit Hilfe der Elektronenbeugung" *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **266** (1973) 341.
285. Materials Science International Team MSIT®, Tomashik, V.; „Cobalt-Iron-Sulphur" *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database* (<http://www.springermaterials.com>) (2008) 1.
286. Knitter, S., Binnewies, M.; „Chemical vapor transport of solid solutions. 5 Chemical transport of MnS/ZnS, FeS/ZnS, and FeS/MnS mixed crystals" *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **625** (1999) 1582.
287. Knitter, S., Binnewies, M.; „Chemical vapor transport of solid solutions. 7 Chemical vapor transport of FeS/MnS/ZnS mixed crystals" *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **626** (2000) 2335.
288. Ethayaraja, M.; „Nanoparticle Formation in Water-in-oil microemulsions: Experiments, Mechanism, and Monte Carlo Simulation" *Langmuir* **23** (2007) 3418.
289. Jeunieu, L., Debuigne, F., Nagy, J.B.; *Surfactant Science Series Volume 100, Kapitel 30, Seite 609: „Synthesis of Inorganic and Organic Nanoparticles in Microemulsions"* (2001) CRC Press, New York.
290. Niemann, B., Veit, P., Sundmacher, K.; „Nanoparticle precipitation in reverse microemulsions: Particle formation dynamics and tailoring of particle size distributions" *Langmuir* **24** (2008) 4320.
291. Niemann, B., Sundmacher, K.; „Nanoparticle precipitation in microemulsions: Population balance model and identification of bivariate droplet exchange kernel" *Journal of Colloid and Interface Science* **342** (2010) 361.
292. LaMer, V.K., Dinegar, R.H.; „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols" *Journal of the American Chemical Society* **72** (1950) 4847.
293. Milligan, W.O.; „The Color and Crystal Structure of Precipitated Cadmium Sulfide" *The Journal of Physical Chemistry* **38** (1934) 797.
294. Li, S., Yang, G.W.; „Phase Transition of II–VI Semiconductor Nanocrystals" *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 15054.
295. Bao, N., Shen, L., Takata, T., Domen, K., Gupta, A., Yanagisawa, K., Grimes, C.A.; „Facile Cd–Thiourea Complex Thermolysis Synthesis of Phase-Controlled CdS Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light" *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 17527.
296. Viswanatha, R., Amenitsch, H., Santra, S., Sapra, S., Datar, S.S., Zhou, Y., Nayak, S.K., Kumar, S.K., Sarma, D.D.; „Growth Mechanism of Cadmium Sulfide Nanocrystals 4" *Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 304.

297. Clever, H., Derrick, M., Johnson, S.; „The Solubility of Some Sparingly Soluble Salts of Zinc and Cadmium in Water and in Aqueous Electrolyte Solutions" *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **21** (1992) 941.
298. Sagua, A.E., Schmidt, J.A.; „On the Phase-Equilibrium of (Ag₂S+S) and (CuS+S) from Emf-Measurements in Solid-State Galvanic Cells" *Materials Chemistry and Physics* **32** (1992) 235.
299. Graf, R.B.; „Phase Transformations in the System Cu₂S-Ag₂S" *Journal of The Electrochemical Society* **115** (1968) 433.
300. Djurle, S.; „An X-Ray Study on the System Ag-Cu-S" *Acta Chemica Scandinavica* **12** (1958) 1427.
301. Merck KGaA; „Merck: Löslichkeit von Silbersulfat zur Analyse ACS bei 25°C" **Best.-Nr. 101509**, *Sicherheitsdatenblatt*, (2011), Darmstadt.
302. Mahfouz, R.M., Bumajdad, A., Al-Sagheer, F.A.; „Irradiation effects on the kinetics and mechanism of the thermal decomposition of silver acetate" *Radiation Effects and Defects in Solids* **164** (2009) 170.
303. Cava, R.J., Reidinger, F., Wuensch, B.J.; „Single-crystal neutron diffraction study of the fast-ion conductor [beta]-Ag₂S between 186 and 325°C" *Journal of Solid State Chemistry* **31** (1980) 69.
304. Ishchuk, Y.L.; „Lubricating Grease Manufacturing Technology" , *1st Edition*, (2006), New Age International (P) Ltd., New Delhi.
305. Afanasiev, P.; „Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials" *Comptes Rendus Chimie* **11** (2008) 159.
306. Benard, J., Oudar, J., Barbouth, N., Margot, E., Berthier, Y.; „Thermodynamics of Some Metallic 2D-Sulfides" *Surface Science* **88** (1979) L35.
307. Fabbrizzi, L., Mascherini, R., Paoletti, P.; „Melting of Group-6 Transition-Metal Hexacarbonyls - Thermodynamic Parameters" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **72** (1976) 896.
308. Hawkins, N.J., Matraw, H.C., Sabol, W.W., Carpenter, D.R.; „Spectroscopy of Gaseous Carbonyls .1. Infrared Spectra and Thermodynamic Properties of Chromium and Molybdenum Hexacarbonyls" *Journal of Chemical Physics* **23** (1955) 2422.
309. Ang, H.G., Chuah, G.K., Jaenicke, S., Loh, W.L.; „Temperature-programmed decomposition of Mo(CO)₆: Indication of surface reactions and cluster formation" *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1997) 1243.
310. Martinho Simões, J.A., National Institute of Standards and Technology; „Gas phase thermochemistry data of Mo(CO)₄" *Organometallic Thermochemistry Database* <http://webbook.nist.gov/> (2011) .
311. Merwin, H.E.; „Covellite: A singular case of chromatic reflection" *Journal of the Washington Academy of Sciences* **5** (1915) 341.

312. Gorai, S., Ganguli, D., Chaudhuri, S.; „Synthesis of copper sulfides of varying morphologies and stoichiometries controlled by chelating and nonchelating solvents in a solvothermal process" *Crystal Growth & Design* **5** (2005) 875.
313. Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan); „Ethylenediamin (1,2-Ethandiamine; CAS:107-15-3) FT-IR Spektrum (ID NIDA4089)" *Integrated Spectral Database System of Organic Compounds NIDA4089* (2010)
314. Li, C., Lu, X.C., Liang, Y.Q.; „Effect of counterions on the organized structure of Cu^{2+} -coordinated bilayer membranes formed by monoalkyl derivatives of ethylenediamine" *Langmuir* **18** (2002) 575.
315. Tang, H., Yan, M., Zhang, H., Xia, M., Yang, D.; „Preparation and characterization of water-soluble CdS nanocrystals by surface modification of ethylene diamine" *Materials Letters* **59** (2005) 1024.
316. Yadav, L.S.; „Organic Spectroscopy" , *1. Auflage*, (2005), Springer Netherlands, Dordrecht.
317. Zhang, Z., Lee, S.H., Vittal, J.J., Chin, W.S.; „A Simple Way To Prepare PbS Nanocrystals with Morphology Tuning at Room Temperature" *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 6649.
318. Siriwardane, R.V., Poston, J.A., Fisher, E.P., Shen, M.S., Miltz, A.L.; „Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study" *Applied Surface Science* **152** (1999) 219.