

**Entwicklung einer hochdurchsatzgeeigneten Hot  
Injection Syntheseroute zur kombinatorischen Suche  
nach Nanochalkogenidkatalysatoren für  
Brennstoffzellenanwendungen  
und  
Aufbau eines automatisierten Low Thermal Mass  
Parallelreaktorsystems**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Eric M. Kavelius

Saarbrücken  
2015

Tag des Kolloquiums: 29.05.2015

Dekan: Prof. Dr. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Stöwe

Prof. Dr. Guido Kickelbick

Vorsitz: Prof. Dr. Uli Kazmaier

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

*„Denken ist die schwerste Arbeit, die es gibt.  
Das ist wahrscheinlich auch der Grund,  
warum sich so wenig Leute damit beschäftigen“*

**Albert Einstein**

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom März 2011 bis Juni 2014 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe für die Überlassung dieses interessanten Themengebietes, die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen, für seine Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse an dem Fortschritt dieser Arbeit. Auch sei ihm dafür gedankt, dass er mir auch nach seiner Berufung an den Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Chemnitz die Möglichkeit einräumte, die abschließenden Arbeiten zu meiner Dissertation an der Universität des Saarlandes durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. W. F. Maier danke ich dafür, dass er mich sehr freundlich in seiner Arbeitsgruppe aufnahm, meine Forschung finanzierte und stets sehr großzügig war.

Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick danke ich vielmals für die Erstellung des zweiten Gutachtens meiner Arbeit und den damit verbundenen Aufwand.

Herrn Prof. Dr. Holger Kohlmann und Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick sei für die wissenschaftliche Begleitung meiner Arbeit gedankt.

Den Werkstätten der Physikalischen Chemie sei für die Anfertigung der Reaktoreinheiten und des Zubehörs für den Aufbau der Mehrfachanlage gedankt.

PD Dr. Ralf Kautenburger danke ich für die Beratung und Diskussionsbereitschaft in puncto Schwefelanalytik in der ICP-MS. An dieser Stelle sei auch Jonas Sander gedankt, welcher viele Stunden mit mir zusammen bei der Messung der Elementzusammensetzungen verbrachte.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Wenz und vor allem Dr. Christian Teuchert danke ich für die Unterstützung bei dem Versuch eine GPC-Anlage zur Probenaufbereitung einzusetzen.

Susanne Kern-Schuhmacher danke ich für die zahlreichen Lektionen in puncto Englisch, Französisch, Deutsch und rund um die Thematik Haushalt. Rudolf Richter gebührt mein Dank für die reibungslose und professionelle Zusammenarbeit zur Planung und Konstruktion des LTM-Reaktorsystems. Auch für die vielen Diskussionen am Mittagstisch sei ihm gedankt. Heike Höltzen sei dafür gedankt, dass sie ihr tiefreichendes Fachwissen im Bereich Labor und Analytik mit mir teilte und mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Auch sei ihr dafür gedankt, dass sie in der „führungslosen“ Zeit stets ein Ansprechpartner für alle auftretenden Probleme darstellte. Elisabeth Fünfroeken danke ich für ihr aufmunterndes Gemüt, welches die Stimmung in der Gruppe immer wieder aufhellte und für uns alle unerlässlich war. All den genannten Festangestellten der ehemaligen Arbeitsgruppe möchte ich dafür danken, dass sie

stets darum bemüht waren in allen Belangen die bestmöglichen Lösungen sowohl in fachlicher als auch privater Seite gemeinsam zu finden. Christof Thome sei für die Hilfe beim Erstellen der LabVIEW-Steuerungssoftware gedankt.

Mein Dank geht an Joachim Kriesamer, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Egal wie kompliziert die Probleme im Bereich der Mechanik auch gewesen sind, er fand in kürzester Zeit die beste Lösung und setzte diese stets in Windeseile um. Auch die vielen Zusammentreffen zur Mittagszeit habe ich sehr genossen und werde sie in guter Erinnerung behalten.

Der gesamten Gruppe von Herrn Prof. Dr. Maier und Herrn Prof. Dr. Stöwe sei für die unglaublich gute Arbeitsstimmung und für die Hilfestellung bei zahlreichen Kleinigkeiten gedankt. Hier geht mein besonderer Dank an Dr. Cennet Dogan, Marion Roth, General Dr. Markus Hammes, Stephan Roos, Simon Swislocki, Adrian Gärtner und Martin Valtchev.

Traudel Allgayer möchte ich für den Versuch mit mir zusammen ICP-OES-Spektren aufzunehmen danken.

Jörg Schmauch möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. Zusammen haben wir zahlreiche Stunden an den beiden Elektronenmikroskopen verbracht und gefachsimpelt.

Erstmals durfte ich während meiner Promotion die Verantwortung für einen jungen Bachelorstudent Lars-Arne Meyer übernehmen. Ihm danke ich für die außerordentliche Leistung, welche er in seiner Abschlussarbeit erbracht hat.

Ebenfalls danke ich meinen ehemaligen Kommilitonen. Auch wenn unser Kontakt nicht mehr so intensiv wie zu Zeiten des Studiums ist, so merke ich bei unseren seltenen Treffen doch stets direkt, dass ich mich unter Freunden befinde. Danke Manuel Klos, Lisa Karmann, Dominic Becker, Minh Anh Huynh, Marcel Wirtz, Daniel Meidlinger und Björn Finkler.

Ganz besonderer Dank gilt meinen guten Freunden Frank Becker, Stephan Roth, Kim Sartorius, Yves Gabriel, Steven Heinen, Peter Grün, Andreas Segl, Andreas Zimmer, Martin Mißler, Julia Krez, Andreas Kreuz, Anna Zimmermann, Michael Zender, Stefan Ahr und Sebastian Andre.

Auch meinem Freund Andreas Giehr sei für die menschliche und fachliche Bereicherung unserer Arbeitsgruppe während seinen Abschlussarbeiten gedankt. Ihm sei ebenfalls für die Unterstützung bei der Korrektur meiner Arbeit gedankt.

Maximilian Weber, Viktor Wolf und Jure Malenica sind nicht nur Mitglieder unserer Arbeitsgruppe und treue Wegbegleiter während der Promotion gewesen, sondern auch sehr gute Freunde. Bei ihnen allen drei möchte ich mich für die gesamte Zeit bedanken, in der wir Seite an Seite standen und miteinander gearbeitet und gefeiert haben. Für die zahllosen Gespräche über sowohl fachliche als auch private Probleme sei ihnen gedankt. Jeder einzelne von ihnen trägt vor allem auf privater Seite einen maßgeblichen Anteil am Gelingen dieser

Arbeit. Ohne sie wäre das Erreichte niemals zu Ende geführt worden. Es erfüllt mich mit Stolz diese Zeit zusammen mit ihnen als außergewöhnliche Menschen und großartige Wissenschaftler verbracht haben zu dürfen. Danke für ALLES aus tiefstem Herzen.

Dr. Oliver Clemens sei für jegliche Unterstützung in allen Bereichen gedankt. Er war seitdem wir uns kennengelernt haben ein würdiger Mentor und großes Vorbild in allen Belangen.

Dr. Saskia Hähn sei für allerlei fachliche Kleinigkeiten aus der organischen Chemie und den stets aufmunternden Worten gedankt.

Meiner ehemaligen Lebensabschnittsgefährtin Verena Scülfort möchte ich sehr für unsere gemeinsame Zeit danken. Vielen Dank für die Unterstützung während meiner Promotion und das Verständnis für meine sehr langen Arbeitstage.

Von ganzen Herzen danke ich meinem besten Freund Michael Grün. Danke für all den Mut, den er mir gemacht und all die Kraft, die er mir gegeben hat. Danke für das Gefühl, dass ich einen Bruder habe. Und danke für all die Stunden und sogar ganzen Tage, die wir zusammen in „Ausnahmeständen“ verbracht haben und noch verbringen werden.

Besonders der ganzen Familie um Hans Peter Grün möchte ich danken.

Meiner Partnerin Caroline Wern möchte ich danken. Sie stand in den letzten Monaten besonders eng zu mir und unterstützte mich in dieser schwierigen Zeit bei all meinen Vorhaben. Danke für die Zeit, die wir hatten und in unserer gemeinsamen Zukunft noch haben werden.

Meiner Familie bin ich zu großem Dank verpflichtet. Alle Mitglieder der Überherrner Seite halten in allen erdenklichen Situationen zusammen und sind seitdem ich mich erinnern kann immer füreinander da gewesen. Ganz besonders möchte ich meiner Patentante Martina und meinem Onkel Franz Rudolf danken.

Meiner Schwester Tanja danke ich dafür, dass wir trotz unserer häufigen Meinungsverschiedenheiten in jeder Sekunde aufeinander zählen können und dafür, dass sie mir immer sehr schnell vergibt, wenn ich mich mal wieder im Ton vergreife. Natürlich danke ich ihr auch für das zeitraubende Korrekturlesen dieser Arbeit. Meiner Mutter danke ich dafür, dass sie sich einfach um ALLES kümmert und auch nach so vielen Jahren in meinem Erwachsenenleben immer noch merkt wenn es mir nicht gut geht. Für all die Zuwendung und Taten in den letzten Jahren und während meines ganzen Lebens. Meinem Vater danke ich dafür, dass er mir schon in frühen Jahren beigebracht hat, dass man im Leben nichts geschenkt bekommt. Er lehrte mich, dass ich für alles was ich haben möchte hart arbeiten muss und dass nichts selbstverständlich ist. Dabei zeigte er mir vor allem wie wichtig es ist durchzuhalten. Auch danke ich ihm dafür, dass er bei allen Entscheidungen in meinem Leben stets hinter mir gestanden und mich sowohl moralisch als auch finanziell unterstützt hat.

# Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
Å	Angström
a	metallarm
<i>a</i>	y-Achsenabschnitt
AB	Anbindung
Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
Acac	Acetylacetonat
AFC	Alkalische Brennstoffzelle ( <i>alkaline fuel cell</i> )
AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <i>atomic force microscopy</i> )
AluLeg	Aluminiumlegierung
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion ( <i>attenuated total reflection</i> )
a. u.	Willkürliche Einheit ( <i>arbitrary unit</i> )
<i>b</i>	Steigung
bar	Bar
BBO	Breitband-optimiert ( <i>broad band optimized</i> )
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
$c_s$	Konzentration der maximalen Löslichkeit
$c(\text{nu})_{\text{max}}$	Maximale Konzentration der Übersättigung
$c(\text{nu})_{\text{min}}$	Minimale Konzentration, bei der eine Keimbildung stattfindet
ca.	circa
CAD	rechnerunterstütztes Konstruieren ( <i>computer-aided design</i> )
CIGX	Kupfer-Indium-Gallium-Chalkogenid
cP	Zentipoise
CS	Chemspeed
cSt	Zentistokes
CZTX	Kupfer-Zink-Zinn-Chalkogenid
$\Delta G$	freie Gibbs-Energie
$\Delta G^*$	kritische freie Gibbs-Energie
$\Delta G_v$	freie Volumenenergie
$\delta$	Deformationsschwingung
$\delta_{\text{as}}$	asymmetrische Deformationsschwingung
$\delta_s$	symmetrische Deformationsschwingung
$\Delta m$	Massenverlust in der TGA-Messung
DB	Doppelbindung
DDT	1-Dodecanthiol
DLS	Dynamische Lichtstreuung ( <i>dynamic light scattering</i> )
DMF	Dimethylformamid
DMFC	Direkt-Methanolbrennstoffzelle ( <i>direct-methanol fuel cell</i> )
DoE	statistische Versuchsplanung ( <i>design of experiments</i> )
DPE	Diphenylethylphosphin
DPES	Diphenylethylphosphinsulfid
DPESe	Diphenylethylphosphinselenid

DPP	Diphenylphosphin
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
EG	Ethylenglycol
FE-SEM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie ( <i>field emission scanning electron microscopy</i> )
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid ( <i>fluorine doped tin oxide</i> )
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HDA	Hexadecylamin
HDD	1,2-Hexadecandiol
HIM	Heißinjektionsmethode ( <i>hot injection method</i> )
HT	Hochdurchsatz
ht	Hochtemperatur ( <i>high temperature</i> )
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma ( <i>inductively coupled plasma</i> )
ICSD	Anorganische Kristallstrukturdatenbank ( <i>inorganic crystal structure database</i> )
IR	Infrarot
$^xJ$	Kopplungskonstante über x Bindungen
kcal	Kilokalorie
KG	Kristallitgröße
kHz	Kilohertz
L	Liter
$\lambda_{\text{ex}}$	Wellenlänge der Extinktion
L-Cys	L-Cystein
LTMR	Geringe thermische Masse-Reaktor ( <i>low thermal mass reactor</i> )
lt	Tieftemperatur ( <i>low temperature</i> )
M	molare Masse
MHz	Megahertz
$M_N$	Zahlenmittel des solvodynamischen Radius
$M_w$	Gewichtsmittel des solvodynamischen Radius
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation mit Flugzeitanalysator ( <i>matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight</i> )
mbar	Millibar
MCFC	Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle ( <i>molten carbonate fuel cell</i> )
MEA	Membran-Elektrodeneinheit ( <i>membran electrode assembly</i> )
Me	Metall
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
$\mu\text{L}$	Mikroliter
mmol	Millimol
$\mu\text{mol}$	Mikromol

mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
n	Stoffmenge
n. a.	nicht aufgeführt
n. d.	nicht dispergierbar
NH	natürliche Häufigkeit
nm	Nanometer
NMR	Magnetische Kernresonanz ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
NP	Nebenphase
n. u.	nicht untersucht
OA	Oleylamin
ODE	1-Octadecen
ODT	1-Octadecanthiol
OES	Optische Emissionsspektroskopie ( <i>optical emission spectroscopy</i> )
OFS	Oberflächensilikatisierungsreagenz
OL	Oleat
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion ( <i>oxygen reduction reaction</i> )
ÖS	Ölsäure
ÖS1	In der MS detektiertes Ölsäurefragment mit der höchsten Signalintensität
$\pi$	Pi-Orbital
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle ( <i>phosphoric acid fuel cell</i> )
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle ( <i>proton exchange membran fuel cell</i> )
Ph	Phenylrest
Phen	1,10-Phenanthrolin
PL	Präkursorlösung
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppb	Teile von einer Milliarde ( <i>parts per billion</i> )
ppm	Teile von einer Million ( <i>parts per million</i> )
QD	nulldimensionaler Halbleiternanopartikel ( <i>quantum dot</i> )
R	unbestimmter Kohlenwasserstoffrest
r	metallreich
r	Radius
$r^*$	kritischer Radius
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$\rho$	Dichte
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
$\sigma$	freie Oberflächenenergie
$\sigma$	Sigma-Orbital
$\sigma^*$	antibindendes Sigma-Orbital
SOFC	Oxid-keramische Brennstoffzelle ( <i>solid oxide fuel cell</i> )
SSP	Single-Source-Präkursor ( <i>single source precursor</i> )
STW	Standardabweichung
T	Temperatur

t	Zeit
t <sub>rel</sub>	relative Zeit
TAA	Thioacetamid
Tab.	Tabelle
TBP	Tri- <i>n</i> -butylphosphin
TBPS	Tri- <i>n</i> -butylphosphinsulfid
TBPSe	Tri- <i>n</i> -butylphosphinselenid
TDA	Tris(diethylamino)phosphin
TDASe	Tris(diethylamino)phosphinselenid
TDATe	Tris(diethylamino)phosphintellurid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS <sub>2</sub> S	Bis(trimethylsilyl)sulfid
TMS <sub>2</sub> Se	Bis(trimethylsilyl)selenid
TOP	Tri- <i>n</i> -octylphosphin
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid
TOPS	Tri- <i>n</i> -octylphosphinsulfid
TOPSe	Tri- <i>n</i> -octylphosphinselenid
TOPTe	Tri- <i>n</i> -octylphosphintellurid
TPP	Triphenoxyphosphin
TPPS	Triphenoxyphosphinsulfid
TPPSe	Triphenoxyphosphinselenid
TU	Thioharnstoff
u	Atomare Masseneinheit ( <i>unified atomic mass unit</i> )
UNF	vereinheitlichtes Feingewinde ( <i>unified fine thread</i> )
UpM	Umdrehungen pro Minute
USNP	ultrakleiner Nanopartikel ( <i>ultra small nanoparticle</i> )
ÜMC	Übergangsmetallchalkogenid
V	Volt
v	Valenzschwingung
v <sub>as</sub>	asymmetrische Valenzschwingung
v <sub>s</sub>	symmetrische Valenzschwingung
VE	Verunreinigung des Eduktes Tri- <i>n</i> -octylphosphin
vgl.	vergleiche
W	Watt
WANDA	Workstation for Automated Nanomaterials Discovery and Analysis
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie ( <i>X-ray powder diffraction</i> )
ZAF	Ordnungszahl, Absorption, Fluoreszenz
z. B.	zum Beispiel
°	Grad
°C	Grad Celsius
"	Zoll
%	Prozent
a, b, c, α, β, γ	Gitterparameter der Elementarzelle

# Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine hochdurchsatztaugliche Syntheseroute zur Herstellung von Übergangsmetallchalkogeniden im Nanometerbereich nach dem Prinzip der Heißinjektionsmethode entwickelt. Auf Seiten der Metalle kamen dabei als Präkursoren die Oleate von Cadmium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer zum Einsatz. Als Anionenvorstufen wurde das Hauptaugenmerk auf die Verwendung von Tri-*n*-octylphosphinchalkogeniden mit Schwefel, Selen und Tellur gelegt. Es wurden zwei grundlegend unterschiedliche Gruppen von Verbindungen synthetisiert: zum einen Metallmischchalkogenide von Cadmium bzw. Nickel und zum anderen Mischmetallsulfide in diversen polynären Systemen aus Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer. Die erhaltenen Partikel wurden hinsichtlich ihrer Einheitlichkeit, ihrer Größe, ihrer Struktur und ihrer Zusammensetzung charakterisiert.

In Anlehnung an die Arbeiten von Chan *et al.* wurde parallel dazu eine automatisierte Mehrfachreaktoranlage aufgebaut und in die Arbeitsplattform eines Chemspeed ASW2000 Syntheseroboters implementiert.<sup>[1]</sup> Dazu wurde ein Zehnfach-Reaktorsetup nach dem Low Thermal Mass-Prinzip geplant, konstruiert und aufgebaut. Alle Reaktoren können individuell auf bis zu 290 °C erhitzt und in kurzer Zeit durch eine Luftkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

## Abstract

In this work, a high-throughput suitable synthetic route for the preparation of transition metal chalcogenides in the nanometer range was developed on the principle of the hot-injection method. On sides of the metal components, the oleates of cadmium, manganese, iron, cobalt, nickel and copper were used as precursors. Concerning to the anion sources, the main focus of attention was placed on the use of tri-*n*-octylphosphine chalcogenides with sulfur, selenium and tellurium. Two fundamentally different groups of compounds were synthesized; firstly, metal mixed chalcogenides of cadmium and nickel and secondly, mixed metal chalcogenides in various polynary systems of manganese, iron, cobalt, nickel and copper. The obtained particles were characterized with respect to their uniformity, size, structure and composition. Based on the work of Chan *et al.*, parallelly to the chemical part, an automated multiple reactor system was constructed and implemented in the working platform of a Chemspeed ASW2000 synthesis robot.<sup>[1]</sup> For this purpose, a 10-fold reactor setup was planned, designed and constructed according to the low thermal mass principle. All reactors can be individually heated up to 290 °C and the temperature can be lowered to room temperature by air cooling within a short time.

# Inhaltsverzeichnis

<i>Danksagung</i> .....	
<i>Abkürzungsverzeichnis</i> .....	<i>I</i>
<i>Kurzzusammenfassung</i> .....	<i>V</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>V</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i> .....	<i>VI</i>
<b>1</b> <b><i>Einleitung und Zielsetzung</i></b> .....	<b><i>1</i></b>
<b>1.1</b> <b>Nanoskalige Metallchalkogenide</b> .....	<b>2</b>
1.1.1      Mangansulfide .....	3
1.1.2      Eisensulfide .....	5
1.1.3      Cobaltsulfide .....	8
1.1.4      Nickelsulfide .....	10
1.1.5      Kupfersulfide.....	12
1.1.6      Cadmiumchalkogenide.....	15
1.1.7      Weitere bedeutende Chalkogenide .....	17
<b>1.2</b> <b>Heiinjektionsmethode (HIM)</b> .....	<b>20</b>
<b>1.3</b> <b>Metalloleate als Prkursoren fr die HIM</b> .....	<b>23</b>
<b>1.4</b> <b>Phosphinchalkogenide als Prkursoren fr die HIM und deren Bedeutung fr die Mischkristallbildung</b> .....	<b>25</b>
<b>1.5</b> <b>Brennstoffzellentechnologie</b> .....	<b>28</b>
1.5.1      Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR).....	30
1.5.2      Chalkogenide in der ORR .....	31
<b>1.6</b> <b>Kombinatorik und Hochdurchsatz</b> .....	<b>32</b>
<b>1.7</b> <b>WANDA und LTM-Reaktoren</b> .....	<b>34</b>
<b>1.8</b> <b>Zielsetzung</b> .....	<b>38</b>
<b>2</b> <b><i>Ergebnisse und Diskussion</i></b> .....	<b><i>39</i></b>
<b>2.1</b> <b>Allgemeines</b> .....	<b>39</b>
<b>2.2</b> <b>Prkursorsynthese</b> .....	<b>41</b>
2.2.1      Metall(II)oleate .....	41
2.2.1.1      Cadmium(II)oleat .....	42
2.2.1.2      Mangan(II)oleat .....	44
2.2.1.3      Eisen(II)oleat .....	46

2.2.1.4	Cobalt(II)oleat.....	49
2.2.1.5	Nickel(II)oleat.....	50
2.2.1.6	Kupfer(II)oleat.....	51
2.2.1.7	Ergebnisse Metall(II)oleate im Überblick.....	53
2.2.2	TGA-MS-Untersuchungen zur Präkursorzersetzung.....	55
2.2.2.1	Kupfer(II)oleat in der TGA-MS.....	55
2.2.3	Chalkogenpräkursoren und Reaktivitätstests.....	56
2.2.3.1	Chalkogenpräkursoren.....	56
2.2.3.1.1	Allgemeines.....	56
2.2.3.1.2	Tri- <i>n</i> -octylphosphin- und andere Phosphinchalkogenide.....	57
2.2.3.2	Reaktivitätstests.....	62
<b>2.3</b>	<b>Proof of Principle.....</b>	<b>67</b>
2.3.1	Cadmiumsulfidstandards.....	68
2.3.2	Cadmiumselenidstandards.....	73
2.3.3	Cadmiumtelluridstandards.....	78
2.3.4	Zusammenfassung Proof of Principle.....	81
<b>2.4</b>	<b>Verschiedene Methoden der Elementanalytik.....</b>	<b>82</b>
<b>2.5</b>	<b>Metallmischchalkogenide.....</b>	<b>85</b>
2.5.1	Metallmischchalkogenide: Allgemeines.....	85
2.5.2	Metallreiche Synthesen.....	86
2.5.3	Metallarme Synthesen.....	97
<b>2.6</b>	<b>Mischmetallsulfide.....</b>	<b>103</b>
2.6.1	Mischmetallsulfide: Allgemeines.....	103
2.6.2	Binäre Metallsulfide.....	104
2.6.3	Ternäre Metallsulfide.....	108
2.6.4	Quaternäre Metallsulfide.....	112
2.6.5	Quinäre Metallsulfide.....	116
2.6.6	Senäres Metallsulfid.....	119
2.6.7	Kritische Betrachtung der Mischmetallsulfidsysteme.....	121
<b>2.7</b>	<b>Planung, Konstruktion und Aufbau eines LTM-Reaktors und einer Parallelreaktoreinheit zur Synthese von Übergangsmetallchalkogeniden.....</b>	<b>123</b>
2.7.1	Suche nach dem geeigneten Reaktormaterial.....	124
2.7.2	Reaktorplanung und Bau.....	128
2.7.3	Aufbau der Mehrfacheinheit.....	132
2.7.4	Reaktortest-Stabilität.....	135
2.7.5	Reaktortest-Aufheizen und Abkühlen.....	136
2.7.5.1	Abkühlkurven Einzelreaktoren.....	136

2.7.5.2	Aufheizkurven Einzelreaktoren .....	138
2.7.5.3	Abkühlkurven Parallelreaktoren .....	141
2.7.5.4	Pipettiergenauigkeit Handsynthese-Robotersynthese .....	144
2.7.6	Proof of Principle des Parallelreaktorsystems und der Robotersynthesen.....	146
<b>2.8</b>	<b>Robotersynthesen .....</b>	<b>148</b>
<b>3</b>	<b><i>Experimenteller Teil</i>.....</b>	<b>153</b>
<b>3.1</b>	<b>Analysengeräte und Probenvorbereitung .....</b>	<b>153</b>
3.1.1	Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	153
3.1.1.1	<sup>1</sup> H-, <sup>13</sup> C- und <sup>31</sup> P-NMR-Spektroskopie .....	153
3.1.1.2	<sup>33</sup> S-, <sup>77</sup> Se- und <sup>125</sup> Te-NMR-Spektroskopie .....	153
3.1.1.3	NMR-Spektroskopie: Allgemeines .....	153
3.1.2	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	154
3.1.3	Infrarotspektroskopie (IR).....	154
3.1.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	154
3.1.5	TGA mit Massenspektrometrie TGA (TGA-MS) .....	155
3.1.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	155
3.1.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	156
3.1.8	Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	156
3.1.9	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	156
3.1.10	Viskosimetrie.....	157
3.1.11	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	157
3.1.12	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	158
3.1.13	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) .....	158
<b>3.2</b>	<b>Weitere verwendete Geräte .....</b>	<b>159</b>
3.2.1	Chemspeed ASW2000 .....	159
3.2.2	Ultraschallbad und Ultraschallsonde .....	159
3.2.3	Muffelofen.....	159
3.2.4	Temperaturregler und Heizquellen.....	160
3.2.4.1	Temperaturregler und Heizquellen: Allgemeines .....	160
3.2.4.2	Manuelle Synthesen.....	160
3.2.4.3	Reaktorsynthesen .....	160
3.2.5	Öldiffusionspumpenstand .....	160
3.2.6	Zentrifuge .....	160
3.2.7	Mehrfachrührer .....	161
3.2.8	Kugelmühle .....	161
<b>3.3</b>	<b>Synthesen und Probenvorbereitungen .....</b>	<b>161</b>
3.3.1	Metallpräkursoren-Synthesevorschriften .....	161

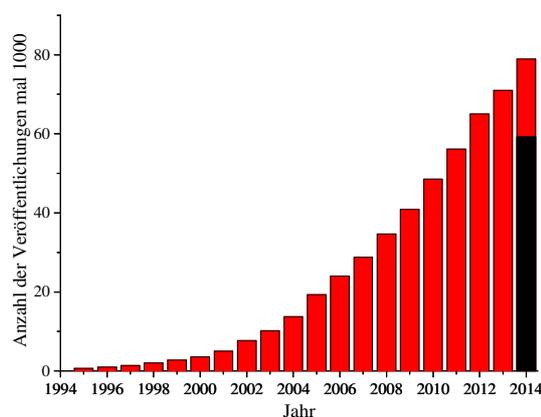
3.3.1.1	Cadmium(II)oleat-Präkursorlösung und Cadmium(II)oleat für die Analyse .....	161
3.3.1.1.1	Cadmium(II)oleat-Präkursorlösung .....	161
3.3.1.1.2	Cadmium(II)oleat für die Analyse .....	162
3.3.1.2	Mangan(II)oleat-Präkursorlösung und Mangan(II)oleat für die Analyse .....	162
3.3.1.2.1	Mangan(II)oleat-Präkursorlösung .....	162
3.3.1.2.2	Mangan(II)oleat für die Analyse .....	162
3.3.1.3	Eisen(II)oleat-Präkursorlösung und Eisen(II)oleat für die Analyse .....	162
3.3.1.3.1	Eisen(II)oleat-Präkursorlösung .....	162
3.3.1.3.2	Eisen(II)oleat für die Analyse .....	163
3.3.1.4	Cobalt(II)oleat-Präkursorlösung und Cobalt(II)oleat für die Analyse .....	163
3.3.1.4.1	Cobalt(II)oleat-Präkursorlösung .....	163
3.3.1.4.2	Cobalt(II)oleat für die Analyse .....	163
3.3.1.5	Nickel(II)oleat-Präkursorlösung und Nickel(II)oleat für die Analyse .....	163
3.3.1.5.1	Nickel(II)oleat-Präkursorlösung .....	163
3.3.1.5.2	Nickel(II)oleat für die Analyse .....	163
3.3.1.6	Kupfer(II)oleat-Präkursorlösung und Kupfer(II)oleat für die Analyse .....	164
3.3.1.6.1	Kupfer(II)oleat-Präkursorlösung .....	164
3.3.1.6.2	Kupfer(II)oleat für die Analyse .....	164
3.3.2	Metallpräkursoren-Analytik .....	165
3.3.3	Chalkogenpräkursoren-Synthesevorschriften .....	165
3.3.3.1	Tri- <i>n</i> -octylphosphinchalkogenide (TOPS, TOPSe, TOPTe).....	165
3.3.3.1.1	Tri- <i>n</i> -octylphosphinchalkogenide zur Synthese .....	165
3.3.3.1.2	Tri- <i>n</i> -octylphosphinsulfid für die Analyse (TOPS).....	166
3.3.3.1.3	Tri- <i>n</i> -octylphosphinselenid für die Analyse (TOPSe).....	166
3.3.3.1.4	Tri- <i>n</i> -octylphosphintellurid für die Analyse (TOPTe) .....	167
3.3.3.2	Diphenylethylphosphinchalkogenide (DPES, DPESe).....	167
3.3.3.2.1	Diphenylethylphosphinchalkogenide zur Synthese.....	167
3.3.3.2.2	Diphenylethylphosphinsulfid für die Analyse (DPES) .....	168
3.3.3.2.3	Diphenylethylphosphinselenid für die Analyse (DPESe) .....	168
3.3.3.3	Tris(diethylamino)phosphin (TDASe, TDATe) .....	169
3.3.3.3.1	Tris(diethylamino)phosphinchalkogenide zur Synthese .....	169
3.3.3.3.2	Tris(diethylamino)phosphinselenid für die Analyse (TDASe) .....	169
3.3.3.3.3	Tris(diethylamino)phosphintellurid für die Analyse (TDATe).....	170
3.3.3.4	Triphenoxyphosphinchalkogenide (TPPS, TPPSe) .....	171
3.3.3.4.1	Triphenoxyphosphinchalkogenide zur Synthese.....	171
3.3.3.4.2	Triphenoxyphosphinsulfid für die Analyse (TPPS) .....	171
3.3.3.5	Tri- <i>n</i> -butylphosphinchalkogenide (TBPS, TBPSe) .....	172
3.3.3.5.1	Tri- <i>n</i> -butylphosphinchalkogenide zur Synthese.....	172
3.3.3.5.2	Tri- <i>n</i> -butylphosphinsulfid für die Analyse.....	172

3.3.3.5.3	Tri- <i>n</i> -butylphosphinselenid für die Analyse .....	172
3.3.4	Reaktivitätstests-Chalkogenpräkursoren .....	174
3.3.4.1	Reaktivitätstests-Synthesevorschrift .....	174
3.3.4.2	Reaktivitätstests-Ergebnisse .....	175
3.3.5	Proof of Principle-Test der Reproduzierbarkeit .....	175
3.3.5.1	Reproduzierbarkeitstest-Synthesevorschrift .....	175
3.3.5.2	Reproduzierbarkeitstest-Ergebnisse .....	176
3.3.6	Metallmischchalkogenide .....	176
3.3.6.1	Mischchalkogenpräkursorherstellung .....	176
3.3.6.2	Metallreiche Syntheseroute für Mischchalkogenide .....	177
3.3.6.2.1	Allgemeine Synthesevorschrift .....	177
3.3.6.2.2	Variationen .....	177
3.3.6.3	Metallarme Syntheseroute für Mischchalkogenide .....	178
3.3.6.3.1	Allgemeine Synthesevorschrift .....	178
3.3.7	Mischmetallsulfide .....	180
3.3.7.1	Allgemeine Synthesevorschrift Mischmetallpräkursorlösung .....	180
3.3.7.2	Allgemeine Synthesevorschrift Mischmetallsulfide .....	181
3.3.7.3	Binäre Systeme-Ergebnisse .....	181
3.3.7.4	Ternäre Systeme .....	181
3.3.7.5	Quaternäre Systeme .....	182
3.3.7.6	Quinäre Systeme .....	182
3.3.7.7	Senäres System .....	182
3.3.8	Beschichtungsversuche .....	183
3.3.8.1	Reinigung .....	183
3.3.8.2	Vorbehandlung der Substratoberflächen .....	183
3.3.8.3	Beschichtungen .....	183
3.3.8.3.1	Beschichtungen: Allgemeines .....	183
3.3.8.3.2	HeBoCoat <sup>®</sup> 401E .....	183
3.3.8.3.3	HeBoCoat <sup>®</sup> 10WF .....	183
3.3.8.3.4	Pyro-Paint 634-ZO .....	184
3.3.8.3.5	Duralco 254 .....	184
3.3.8.3.6	Aremco Coat 567 .....	184
3.3.8.3.7	Anodische Oxidation .....	184
3.3.8.3.8	Robustheitstests .....	184
3.3.9	Viskositätsmessungen .....	185
3.3.10	Überprüfung der Genauigkeit .....	185
3.3.10.1	Genauigkeit 1-Octadecen .....	185
3.3.10.2	Genauigkeit Oleate .....	186
3.3.10.3	Genauigkeit Chalkogenpräkursoren .....	188

3.3.10.4	Genauigkeit Robotersynthese .....	188
3.3.10.4.1	Pipettiergenauigkeit 1-Octadecen .....	188
3.3.10.4.2	Pipettiergenauigkeit Metallpräkursorlösung .....	189
3.3.10.4.3	Pipettiergenauigkeit Chalkogenpräkursorlösung .....	190
3.3.11	Robotersynthese CdS-Standards.....	191
3.3.11.1	Robotersynthese CdS-Standards: Allgemeines.....	191
3.3.11.2	Mehrfachsynthese-Einstellungen und Vorgehensweise.....	191
3.3.11.3	Robotersynthese CdS-Standards: Ergebnisse .....	195
<b>4</b>	<b><i>Zusammenfassung</i></b> .....	<b>196</b>
<b>5</b>	<b><i>Ausblick</i></b> .....	<b>199</b>
<b>6</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b> .....	<b>201</b>
<b>7</b>	<b><i>Anhang</i></b> .....	<b>218</b>
<b>7.1</b>	<b>Chemikalien</b> .....	<b>218</b>
7.1.1	Auf Tauglichkeit zur Synthese von Metall(II)oleaten getestete Reagenzien.....	218
7.1.2	Verwendete Phosphine und Chalkogene .....	219
7.1.3	Sonstige wichtige verwendete Chemikalien.....	219
<b>7.2</b>	<b>XRD-Referenzen und Verfeinerungsergebnisse</b> .....	<b>220</b>
<b>7.3</b>	<b>Technische Zeichnungen</b> .....	<b>222</b>
<b>7.4</b>	<b>Sonstige Geräte und Software</b> .....	<b>226</b>
<b>7.5</b>	<b>ATR-IR-Spektrum von Ölsäure</b> .....	<b>227</b>
<b>7.6</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>228</b>
<b>7.7</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>238</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

**E**nergiewende! Ein Begriff, welcher in der heutigen Zeit in jedermanns Munde ist und in vielen Bereichen des täglichen Lebens Einzug findet. Sei es beim Anschalten von Fernseher, Mikrowelle und Computer, bei der Herstellung von Kunststoffen, Treibstoffen und Lebensmitteln oder beim Transport von Tieren, Menschen und Gebrauchsgütern. Die Folgen des geplanten Wechsels von fossilen Energieträgern wie Erdgas, Erdöl und Kohle zur Erzeugung von Energie und zur Produktion von Basis- und Feinchemikalien hin zu nachwachsenden Rohstoffen führt zu vielen Veränderungen in gewohnten Techniken in Industrie und Wissenschaft.<sup>[2–12]</sup> Wohingegen in stationären Anlagen auf Seiten der Energiegewinnung zunehmend Windkraft, Wasserkraft und Sonnenstrahlung ausgenutzt werden, treten in mobilen Anwendungen vorwiegend Brennstoffzellen, Akkumulatoren allein und Hybride aus beiden Technologien in Kombination mit konventionellen Verbrennungsmotoren in den Vordergrund.<sup>[13–16]</sup> Bei diesem Umschwung sind die zu bewältigenden Herausforderungen gleichermaßen auf Ingenieur- und Naturwissenschaften verteilt und bedürfen besonderer Aufmerksamkeit. Einen fundamentalen und zugleich höchst anspruchsvollen Bereich stellt dabei die Neu- und/oder Weiterentwicklung von leistungsfähigen Werkstoffen und chemisch aktiven Materialien zur Verbesserung und Generierung katalytischer Prozesse dar. Um diesen bedeutenden Umschwung erreichen zu können, ist die Forschung darauf angewiesen, zukunftsweisende und bereits bewährte Methoden wie beispielsweise Nano- und Halbleitertechnologie zu nutzen und kontinuierlich zu verbessern. Mit diesem Hintergrund wird mittlerweile seit mehr als 20 Jahren, vgl. Abb. 1, verstärkt ein Hauptaugenmerk auf die Präparation und Nutzung von Nanopartikelsystemen in allen erdenklichen Wissenschafts- und Technikrichtungen gelegt.<sup>[17–24]</sup>



**Abb. 1:** Anzahl der Veröffentlichungen in den letzten 20 Jahren mit dem Kontext „nanoparticles“, erfasst 09.10.2014 auf scifinder.cas.org. 2014 in schwarz: Zahl der Veröffentlichungen bisher, in rot: extrapoliert bis Jahresende.

Dabei stehen vor allem die sogenannten Quantum Dots (QDs), sphärische Halbleiterpartikel mit Dimensionen von wenigen Nanometern, im Fokus der Anstrengungen.<sup>[25–30]</sup> Neben

oxidischen Strukturen treten zunehmend auch andere chalcogenidische Vertreter der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems in den Vordergrund und etablieren sich in elektronischen und chemischen Aufgabenstellungen.<sup>[31–46]</sup> Neben ihren Hauptanwendungsgebieten, der Photovoltaik und der Photokatalyse, kommen sie in vielen weiteren Prozessen wie z. B. der Hydrodesulfurierung und Hydrodenitrifizierung von Treibstoffen, der Fischer-Tropsch-Synthese zum Aufbau von höheren Kohlenwasserstoffen und in Brennstoffzellen als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (*ORR*) vor.<sup>[47–56]</sup> In den nachfolgenden Kapiteln wird aufgrund der rapiden Zunahme an Literatur über Nanochalkogenide in jeglichen Einsatzgebieten lediglich ein Überblick über sowohl die aktuellsten als auch die vor dem Hintergrund dieser Arbeit interessantesten Synthesemethoden gegeben.

## 1.1 Nanoskalige Metallchalkogenide

Nanopartikel können, bedingt durch ihre geringe Größe im Bereich von 1-100 nm, einerseits aufgrund ihres hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und andererseits wegen ihrer teilweise gequantelten Bandstrukturen besondere Eigenschaften aufweisen.<sup>[57–59]</sup> Bei sinkendem Radius kommt es dazu, dass sich ein immer größerer Teil der Atome eines Partikels an dessen Oberfläche befindet und sich infolge der fehlenden Nachbaratome in einem energetisch ungünstigen Zustand befindet. Dieser Zustand kann in den meisten Fällen auch durch strukturelle Umorganisation der Oberfläche selbst oder Adsorption von Molekülen nur in geringem Maße ausgeglichen werden und führt dazu, dass sehr reaktive Zentren geschaffen werden, welche entweder bekannte Reaktionen stärker beschleunigen können als die der Bulkphase oder gar neuartige Reaktionen ermöglichen.<sup>[60–62]</sup> Eine weitere, dem geringen Volumen geschuldete Erscheinung ist das häufige Auftreten metastabiler Phasen hinsichtlich der Kristallstruktur, welche als Konsequenz des durch die starke Krümmung induzierten Drucks auftreten.<sup>[63–65]</sup> Die im Bulkmaterial auftretende kontinuierliche Bandstruktur eines Halbleiters zerfällt in diesen Größenbereichen an ihren energetischen Grenzen in teilweise einzelne Niveaus mit diskreten Energiezuständen und führt damit zur Aufweitung der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband.<sup>[66,67]</sup> Die Weite und Lage dieser Bandlücke kann durch die Variation klassischer Parameter, wie beispielsweise der Zusammensetzung, der geometrischen Form, der Kristallstruktur und der Oberflächenbeschaffenheit, verändert und für das jeweilige Einsatzgebiet optimiert werden.<sup>[68–71]</sup> Während sich in der Photovoltaik anfänglich vorwiegend Elementkombinationen aus katalytisch nur wenig aktiven Metallen (wie beispielsweise Cadmium, Blei und Quecksilber) in Verbindung mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur fanden, so profilieren sich heute neben der Photokatalyse und der Brennstoffzellentechnik auch auf diesem Gebiet zunehmend polynäre Verbindungen mit mindestens einem Übergangsmetall.<sup>[72–78]</sup> In Anlehnung an den praktischen Teil dieser Dissertationsschrift sei an dieser Stelle vor allem besondere Aufmerksamkeit auf

die Veröffentlichungen im Bereich der sulfidischen Verbindungen von Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium gelegt.

**Es sei darauf hingewiesen, dass aus Einheitlichkeitsgründen alle Zahlenangaben im englischen Format mit „.“ als Dezimalzeichen dargestellt sind.**

### 1.1.1 Mangansulfide

MnS existiert hauptsächlich in drei verschiedenen Phasen: der  $\alpha$ -Phase (analog dem Mineral Alabandit) mit der kubischen Kochsalzstruktur, der  $\beta$ -Phase mit der kubischen Zinkblendestruktur und der  $\gamma$ -Phase mit der hexagonalen Wurtzit-Struktur.<sup>[79-81]</sup> Die Synthese von  $\gamma$ -MnS als Einkristall wurde zuletzt von Beltran-Huarac *et al.* beschrieben. Zur Herstellung der fadenartigen Strukturen benutzten die Autoren elementaren Schwefel und  $MnCl_2$ , welche beide innerhalb einer Quarzglasröhre in einem Ofen platziert waren. Durch einen gerichteten Gasstrom aus Methan und Argon wurden diese in einer Transportreaktion auf einem mit einem Gold-Nickel-Katalysator beschichteten Siliziumträger bei 1000 °C abgeschieden. Nach einer Kalzinierungsphase wurden hochkristalline Strukturen mit großem Aspektverhältnis, wie die Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (FE-SEM) in Abb. 2 zeigen, erhalten.<sup>[82]</sup>

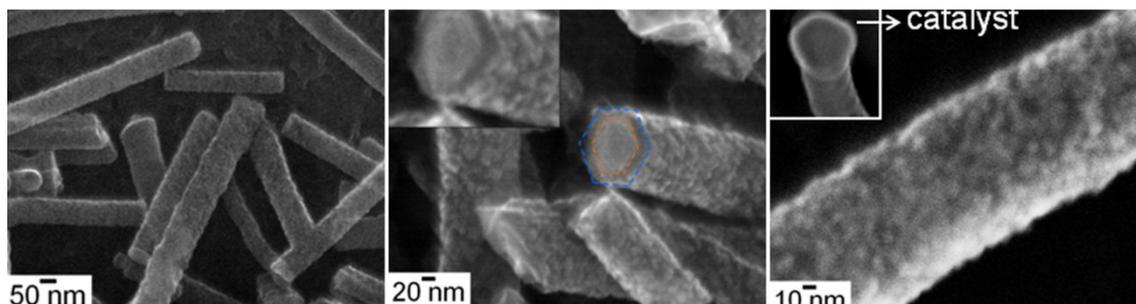


Abb. 2: FE-SEM-Abbildungen der  $\gamma$ -MnS-Nanodrähte nach Beltran-Huarac *et al.*.<sup>[82]</sup>

Wurde diese Kalzinierung nicht durchgeführt, bildeten sich anstelle der Drähte mit stark ausgeprägten Kanten Nanosägen mit Längen von bis zu mehreren Mikrometern und Breiten zwischen 80-250 nm aus.<sup>[83]</sup> Luo *et al.* veröffentlichten ein mit Graphenoxid quervernetztes Nanokomposit aus 20 nm großen  $\alpha$ -MnS-Partikeln, welche sie mittels einer hydrothermalen Reaktion im Autoklaven über Mangan(II)acetat ( $MnAc_2$ ) und *L*-Cystein (*L*-Cys) in Verbindung mit *N,N*-Dimethylacetamid bei 200 °C und 16 h Reaktionszeit erhielten.<sup>[84]</sup> Ebenso berichtete die Arbeitsgruppe über aus zusammengelagerten, ca. 50 nm großen Teilchen bestehende hohle Kugelkristalle hergestellt aus  $MnAc_2$  mit zugetropften *L*-Cys in DMF und anschließender Behandlung im Autoklaven für 12 h bei 200 °C.<sup>[85]</sup> Ebenfalls mit  $MnAc_2$ , aber Thioacetamid (TAA) stellten Sambath *et al.* mit einer Variation in den eingesetzten Präkursorverhältnissen unter anderem sphärische  $\beta$ -MnS-Mikropartikel und plattenartige  $\gamma$ -MnS-Mikrosheets mit Kristallitgrößen (KGs) im Nanometerbereich dar.<sup>[86]</sup> Eine der ersten Hochtemperatursynthesen von stäbchenförmigen MnS-Nanokristallen wurde

2003 von Hyeon *et al.* durchgeführt und lieferte durchschnittliche Dimensionen von 17 nm Breite und 44 nm Länge. Sie verwendeten  $\text{MnCl}_2$  zusammen mit elementarem Schwefel als Präkursor und nutzten dabei Oleylamin (OA) als Lösemittel. Die Reaktionsbedingungen lagen bei 280 °C und 2 h.<sup>[87]</sup> Hu *et al.* zeigten in einem anderen Hochtemperatursyntheseansatz, ebenfalls bei einer Temperatur von 280 °C, den Einfluss der oberflächenaktiven Substanzen OA und Ölsäure (ÖS) auf die Partikelgeometrie von  $\alpha$ -MnS. Die Transmissions-elektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) dieser Partikel sind in Abb. 3 dargestellt. Wurde kein Tensid zugesetzt, bildeten sich sphärische Partikel mit ca. 15 nm Durchmesser, wurden OA und ÖS zugegeben, so war die Entstehung sternförmiger Partikel mit Dimensionen um ca. 45 nm zu sehen.<sup>[88]</sup>

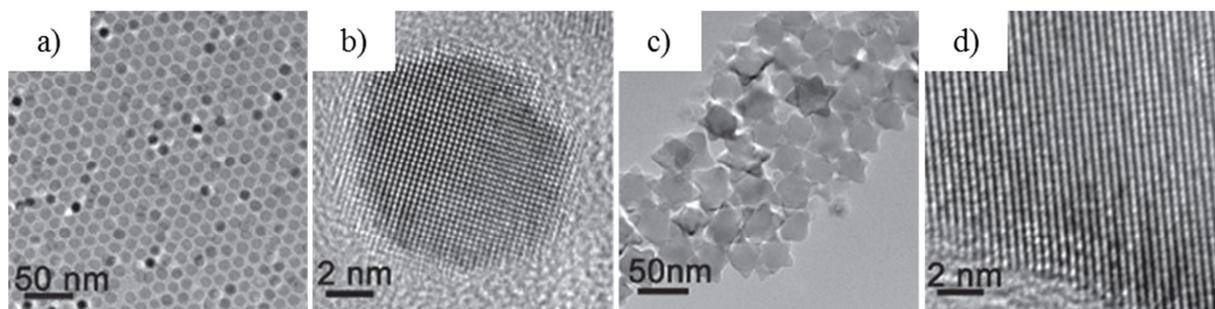


Abb. 3: TEM-Aufnahmen von a, b) sphärischen und c, d) sternförmigen  $\alpha$ -MnS-Nanopartikeln nach Hu *et al.*<sup>[88]</sup>

Eine weitere Single-Source-Präkursormethode (SSP-Methode) wurde von Wang *et al.* 2012 publiziert. Die Verfasser synthetisierten ausgehend von  $\text{MnCl}_2$  einmal im Beisein und einmal ohne 1,10-Phenanthrolin (Phen) mit Natriumdiethyldithiocarbamat zwei Metallvorstufenkomplexe, welche in der Herstellung von Hexapod-MnS-Kristallen unterschiedliche Ergebnisse lieferten. In einem typischen Versuch wurde der Metallkomplex in einem Gemisch aus ÖS, OA und 1-Octadecen (ODE) zuerst im Vakuum von Wasser und Sauerstoff befreit und anschließend auf die Reaktionstemperatur von 290 °C erhitzt. Die Präkursoren ergaben im Reinzustand ohne Phen Hexapod-Strukturen mit ca. 100 nm Durchmesser und mit Phen hexagonale Platten mit einer Größe von ca. 200 nm. Die 1:1-Mischung der Präkursoren zeigte Oktaederstrukturen zwischen 120-150 nm. In allen Röntgendiffraktogrammen der Produkte ist die  $\alpha$ -MnS-Struktur zu beobachten.<sup>[89]</sup> Eine Art der Heißinjektionsmethode (HIM) zur Herstellung von MnS-Nanofäden in der  $\beta$ -Modifikation, deren TEM- und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) in Abb. 4 gezeigt sind, präsentierten Airo *et al.* Ausgehend von einem in Tri-*n*-octylphosphin (TOP) gelösten SSP, welcher über eine Reaktion von  $\text{MnCl}_2$  mit Tetramethylthiuram generiert wurde, synthetisierten die Autoren die Nanostrukturen mit ca. 25 nm Dicke und einem sehr hohen Aspektverhältnis durch Injektion in Hexadecylamin (HDA) bei 160 °C.<sup>[90]</sup>

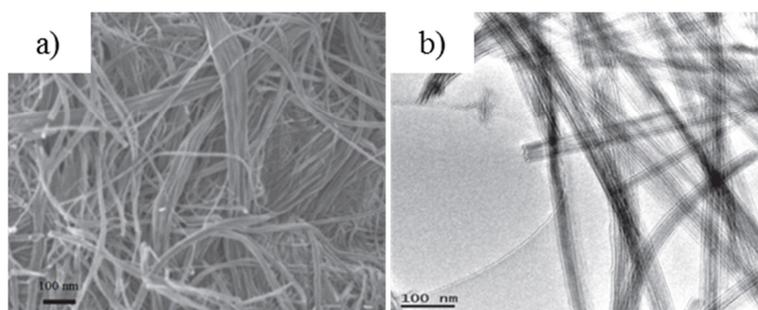


Abb. 4: a) REM- und b) TEM-Aufnahmen der MnS-Nanofäden nach Airo *et al.*<sup>[90]</sup>

Zusammenfassend ist zu sagen, dass  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{MnAc}_2$  die laut Literatur am häufigsten verwendeten Manganpräkursoren zur Bildung von Mangansulfidnanostrukturen darstellen. Beide finden in einem weiten Temperaturbereich von 160-1000 °C Anwendung und können mit einer Vielzahl an Chalkogenquellen wie beispielsweise elementarem Schwefel, *L*-Cys sowie TAA zur Reaktion gebracht werden. Besonders interessant für die, dieser Arbeit zugrunde liegende, Thematik ist dabei die aufgezeigte Bandbreite an darstellbaren Partikelgrößen (ca. 7-200 nm) und -formen (sphärisch bis plattenartig), welche durch die Variation von teilweise hochsiedenden Lösemitteln, verschiedenen Tensiden und Kombinationen aus diesen Parametern beeinflusst werden können. Ebenfalls vielversprechend für die Tauglichkeit von Mangan zur Suche nach neuen Katalysatoren ist die Tatsache, dass auch auf Nanoebene unterschiedliche Mangansulfidstrukturen erhalten werden können.

## 1.1.2 Eisensulfide

Lester *et al.* berichten über eine Art Hydrothermalsynthese, in welcher der Reaktantenstrom entweder aus wässriger  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit Thioharnstoff (TU) oder nur aus wässriger  $\text{FeSO}_4$ -Lösung besteht und zwischen 250-400 °C mit einem reinen oder einem TU enthaltenden Wasserdampfstrom gekreuzt wird. Auf beiden Wegen werden unterschiedliche Geometrien erhalten und es ist die Bildung der nickelarsenidanalogen Pyrrhotinstruktur zu beobachten. Während Methode 1 sehr dünne, große hexagonale Platten zwischen ca. 500 nm und 1000 nm liefert, so ergibt die zweite Methode ebenfalls hexagonale Teilchen, jedoch mit eher partikulärer Struktur von ca. 100 nm Länge und 30 nm Dicke.<sup>[91]</sup> Nach dem gleichen hydrothermalen Prinzip stellten Li *et al.* aus  $\text{FeSO}_4$  und *L*-Cys sphärische  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Partikel (Greigit) von ca. 50 nm Durchmesser mit Spinellstruktur her.<sup>[92]</sup>  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  konnte von Altman *et al.* auch über eine Abscheidung von Eisendampf mit ZnS als Schwefelquelle an dessen Oberfläche erhalten werden.<sup>[93]</sup> Je nach Reaktionsführung gelang es Kobayashi *et al.*, die Struktur der hergestellten Eisensulfide zwischen  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  zu variieren. Ihre Route basierte dabei auf einer Polyolmethode und nutzte Ferrocen und 1-Octadecanthiol (ODT) in OA bei 320 °C zur Herstellung der Partikel entweder mit oder ohne 1,2-Hexadecandiol (HDD).<sup>[94]</sup> Gleich mehrere verschiedene SSPs bei unterschiedlichen Temperaturen verwendeten O'Brien *et al.* zur Darstellung von diversen Eisensulfidspezies

wie Greigit, Pyrrhotin und  $\text{FeS}_2$  (Pyrit), welche bei höheren Reaktionstemperaturen nicht ausschließlich phasenrein vorlagen. Alle Xanthogenatvorstufen stellte die Arbeitsgruppe dabei im alkalischen Milieu unter Verwendung von Kohlenstoffdisulfid und den entsprechenden Alkoholen dar.<sup>[95]</sup> Auch der Gebrauch einer Vorstufe, hergestellt aus  $\text{FeCl}_3$  und Ammoniumdithiophosphat, zeigt nach Alivisatos *et al.* phasenreines Pyrit in einer wässrigen Autoklavsynthese bei 200 °C mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid als Stabilisator. Als Produkt werden dabei im Elektronenstrahl quasi-kubische, agglomerierte Partikel in einem Größenbereich um ca. 100-150 nm sichtbar.<sup>[96]</sup> Li *et al.* und Lin *et al.* stellten  $\text{FeS}_2$ -Nanopartikel mit  $\text{FeCl}_2$  und Schwefel jeweils in OA als Ausgangslösungen her. Ohne die Verwendung von HDD wurden von Feldmann *et al.* bei unterschiedlichen Mengen Metallpräkursor Würfel von ca. 150 nm bzw. Dendrimerstrukturen mit Ausmaßen von ca. 40 nm, bestehend aus kleineren Partikeln von ca. 10 nm, gebildet.<sup>[97]</sup> Mit HDA erhielten Chen *et al.* auf diesem Weg Nanokristalle im Bereich von 10 nm.<sup>[98]</sup> Eine Vielzahl an interessanten nanostrukturierten Materialien aus reinem Pyrit wurden von Kotov *et al.* beschrieben. Sie verwendeten in einer Lösung aus Dimethylsulfoxid und Wasser mit Mercaptoessigsäure als Stabilisator die Präkursoren  $\text{FeCl}_2$  und Natriumthiosulfat zur Herstellung sphärischer Partikel. Wurde dem Gemisch zusätzlich Ethylendiamin zugesetzt, bildeten sich bei vergleichbaren Reaktionszeiten Fäden und bei längeren Synthesedauern Platten aus, vgl. Abb. 5.<sup>[99]</sup>

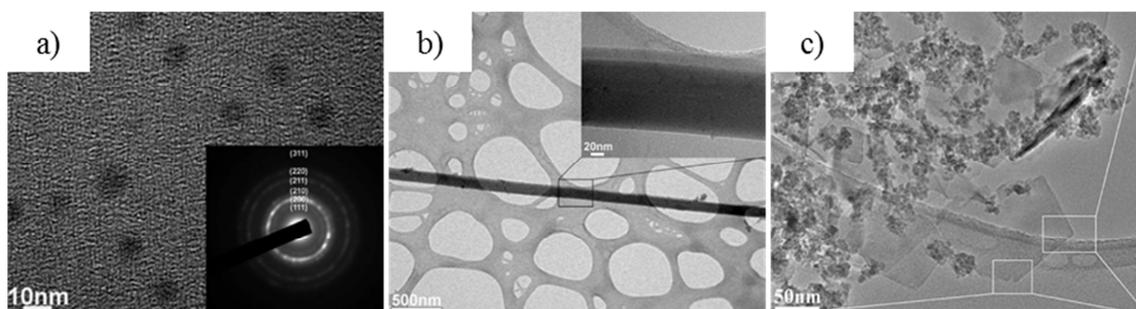


Abb. 5: TEM-Aufnahmen von  $\text{FeS}_2$  nach Kotov *et al.* a) sphärische Nanopartikel, b) Nanofäden und c) Nanoplaten.<sup>[99]</sup>

Unter anderen konnte von Qu *et al.* auch die Markasit-Struktur von  $\text{FeS}_2$  in Strukturen von wenigen Nanometern, welche sich zu Drähten zusammenlagern, hergestellt werden. Unter Zuhilfenahme eines magnetischen Feldes waren die Entdecker in der Lage, aus  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  und 3-Mercaptopropionsäure oder TAA im Autoklaven phasenreine Markasitnanomaterialien in der orthorhombischen Modifikation zu präparieren.<sup>[100]</sup> Die einige Mikrometer langen, fadenartigen Strukturen von Eisensulfid mit der Summenformel  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  in Pyrrhotinstruktur von Rao *et al.* wurden ebenfalls ausgehend von TAA als Chalkogenpräkursor, aber mit  $\text{FeCl}_2$  als Metallvorstufe, generiert und wiesen Dicken von ca. 40-180 nm auf.<sup>[101]</sup> Die gleiche Phase in unterschiedlichen Dimensionen und in sphärischer Symmetrie wurde ebenfalls von O'Brien *et al.* mit einer würfelförmigen Fe-S-Clusterstruktur als Vorstufe in Octylamin und Dodecylamin bei 180 °C bzw. 200 °C hergestellt, vgl. Abb. 6.<sup>[102]</sup>

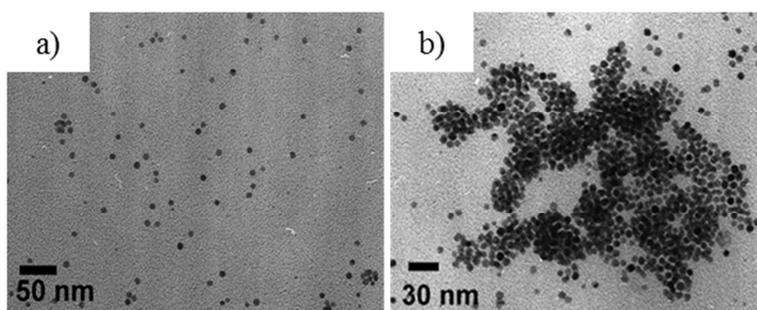


Abb. 6: TEM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ -Nanopartikeln aus a) der Synthese in Octylamin bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  und b) in Dodecylamin bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[102]</sup>

Im Bereich der HIM publizierte O'Brien *et al.* eine Synthese zur Darstellung von  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ -Nanostrukturen, in welcher sie zwischen verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und Tensiden in OA wechselten und einen Thiobiuretkomplex von Eisen in der Oxidationsstufe +III in das heiße Lösemittel injizierten. Je nach verwendeter Kombination wurden Partikel zwischen sphärischer und hexagonaler Geometrie beobachtet.<sup>[103]</sup> Tilley *et al.* veröffentlichten einen Weg zur Herstellung von  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  über Eisen(II)acetylacetonat ( $\text{FeAcac}_2$ ), welches in HDA als Vorlage diente. Mit der Injektion von in OA gelöstem, elementarem Schwefel entstanden während der Synthese leicht kantige Partikel mit Durchmessern von ca. 7 nm und inverser Spinellstruktur.<sup>[104]</sup> Bei milderer Reaktionsbedingungen von  $170\text{ }^\circ\text{C}$  injizierten Huang *et al.* eine Lösung aus Schwefel in OA in die Vorlage aus OA, Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO) und  $\text{FeCl}_2$  und erhielten, wie in Abb. 7 gezeigt, nach einer zweistündigen Wachstumsphase bei  $220\text{ }^\circ\text{C}$  je nach Gehalt an TOPO monodisperse, kubische Partikel mit Dimensionen zwischen 60-200 nm und Pyritstruktur.<sup>[105]</sup>

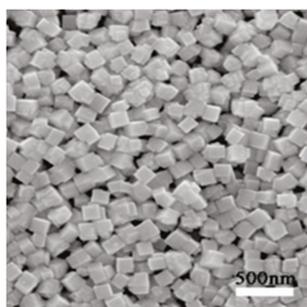


Abb. 7: REM-Aufnahme von kubischen  $\text{FeS}_2$ -Nanokristallen in Pyritstruktur nach Huang *et al.*<sup>[105]</sup>

Eine der wenigen Routen mit Metallkomponente in der Oxidationsstufe Null wurde von Ren *et al.* veröffentlicht. Bei verschiedenen Reaktionstemperaturen von  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $180\text{ }^\circ\text{C}$  und  $240\text{ }^\circ\text{C}$  und verschiedenen Heizdauern spritzten sie  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , in OA gelöst, zu einer Mischung aus Schwefel in OA und erhielten auf diese Weise Pyrit-Nanoplaten in verschiedenen, meist hexagonalen Symmetrien und in diversen Größen, welche in weiteren Tests auf ihre Tauglichkeit zum Einsatz in Photovoltaikanlagen geprüft wurden.<sup>[106]</sup>

Wie für die Mangansulfide so ist auch für die verschiedenen Eisensulfidnanostrukturen in der Literatur eine hohe Diversität an tauglichen Präkursoren sowohl auf Metall- als auch auf Chalkogenseite gegeben. Die Oxidationsstufen der Metallkomponenten variieren dabei

zwischen 0, +II bzw. +III und es kommen Verbindungen wie  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und Ferrocen zum Einsatz. Die zur Synthese genutzten Temperaturen befinden sich je nach Reaktionsart zwischen 120 °C und 400 °C. Ebenso gibt es auch im Bereich der Eisensulfide zahlreiche Beispiele für den Einfluss von verschiedenen Tensiden sowie hochsiedenden Lösemitteln auf die Partikelgröße (ca. 7-1000 nm), -form (sphärisch bis plattenartig) und -struktur bzw. -zusammensetzung ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ - $\text{FeS}_2$ ). Diese Beobachtungen zeigen deutlich, dass das Element Eisen geeignet ist, um in die Untersuchungen zur Entwicklung einer hochdurchsatztauglichen HIM-Syntheseroute zur Herstellung von Nanometallsulfiden eingebunden zu werden.

### 1.1.3 Cobaltsulfide

Von den in der Literatur beschriebenen Synthesen der Cobaltsulfide zielen die meisten Routen direkt darauf ab, die erhaltenen Partikel entweder nachträglich oder schon während der Synthese in ein organisches Netzwerk einzubinden, um die Anwendungsmöglichkeiten in der Photokatalyse oder als Batteriewerkstoff besser testen zu können. Aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  mit TAA stellten Zhu *et al.* in salzsaurer Lösung aus Wasser und Ethylenglycol (EG) im Autoklaven bei 180 °C hexagonales CoS mit einer Größe von ca. 30-50 nm her.<sup>[107]</sup> Auf gleichem Weg erhielten Wang *et al.* auch ohne Säure und mit  $\text{CoAc}_2$  als Präkursor Graphen-geträgerte CoS-Nanokristalle in der  $\beta$ -CoS-Struktur von ca. 50 nm.<sup>[108]</sup> Ein nahezu identisches Verfahren wurde von Chou *et al.* hydrothermal mit zwei isothermen Heizsegmenten bei 110 °C und 240 °C im Beisein von Glukose und  $\text{CoCl}_2$  als Metallvorstufe durchgeführt. Die erhaltenen Partikel zeigten die ebenfalls  $\beta$ -CoS-Struktur und wiesen fraktale Elemente auf.<sup>[109]</sup> Alle bisher erwähnten hydrothermalen Verfahren bauen auf den umfangreichen Arbeiten von Shi *et al.* auf, dessen Arbeitsgruppe durch Variation der möglichen Reaktionsparameter Temperatur, Zeit und Präkursorverhältnis die Entstehung außergewöhnlicher, nanostrukturierter Geometrien mit einer sehr hohen Phasenreinheit im hexagonalen CoS-System darlegte. Eine Auswahl an relevanten Formen ist in Abb. 8 gegeben.<sup>[110]</sup>

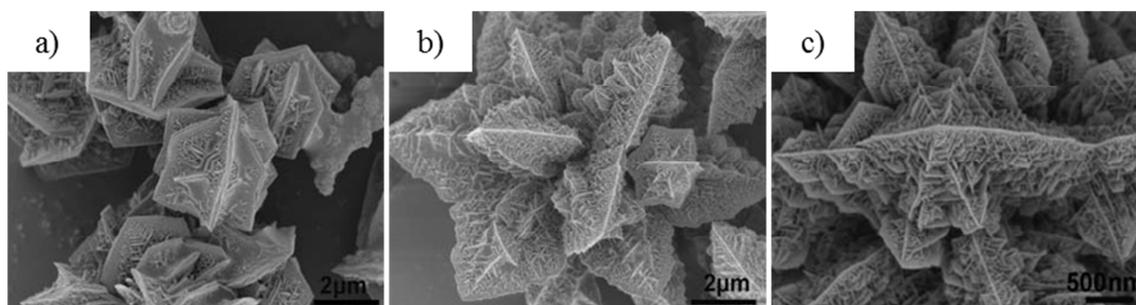


Abb. 8: FE-REM-Aufnahmen von CoS mit einem Präkursorverhältnis von 1 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{TU}$ ) und einer Reaktionszeit von 24 h bei a) 150 °C, b) 160 °C und c) 180 °C nach Shi *et al.*.<sup>[110]</sup>

Lu *et al.* nutzten auch  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , welches sie in einer wässrigen Lösung aus Triethanolamin und Eosin Y mit Natriumsulfid unter Bestrahlung mit einer Xenonlampe zur Reaktion

brachten. Auf diesem Weg erhielten sie 20 nm große Kristalle aus einer Mischung von kubischem  $\text{Co}_3\text{S}_4$  und hexagonalem  $\text{CoS}$ .<sup>[111]</sup> Jeong *et al.* produzierten Cobaltsulfid-elektroden durch Aufwachsen der Struktur auf Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO). Als Vorstufen verwendeten sie dabei wässrige  $\text{CoCl}_2$ - und TAA-Lösung und setzten eine Temperatur von 90 °C mit variablen Reaktionszeiten ein. Die Strukturen, welche auch aus Nickel und einer Kombination aus Cobalt und Nickel darstellbar waren, siehe Abb. 9, zeigten schuppenartigen Aufbau aus kleineren Kristallen mit Dicken von bis zu 800 nm.<sup>[112]</sup>

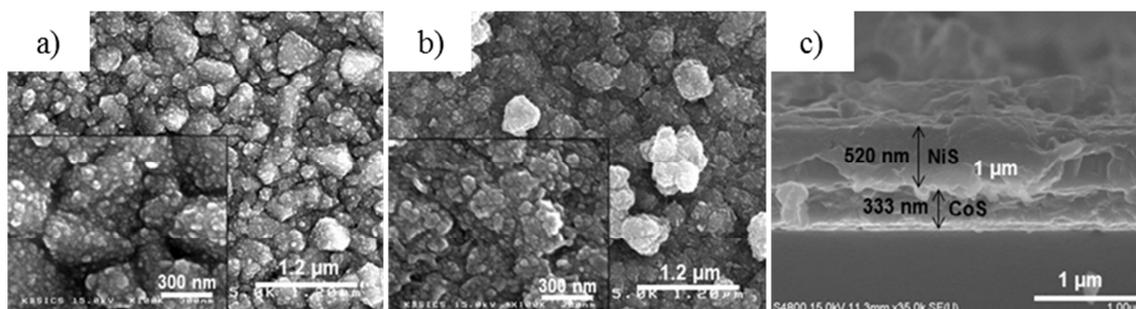


Abb. 9: REM-Aufnahmen von a)  $\text{CoS}$  und b)  $\text{CoS/NiS}$  sowie c) Querschnittsaufnahme von  $\text{CoS/NiS}$  nach Jeong *et al.*<sup>[112]</sup>

Phasenreine kubische  $\text{CoS}_2$ -Nanoflocken wurden von Lee *et al.* in einer Mikrowellensynthese im wässrigen Medium aus  $\text{CoCl}_2$  und TAA hergestellt. Bei einer Leistung von 700 W und einer Reaktionsdauer von 20 min synthetisierten sie Strukturen im Bereich von ca. 10 nm.<sup>[113]</sup> Auf tribuchemischem Weg haben Gao *et al.* die Herstellung von  $\text{CoS}_2$  und  $\text{Co}_9\text{S}_8$  beschrieben. Die Arbeitsgruppe benutzte dafür metallisches Cobalt und elementaren Schwefel in einer Hochenergie-Kugelmühle unter Schutzgas bei verschiedenen Energieeinträgen durch Variation der Drehzahl und der Eduktverhältnisse. Die besten Ergebnisse wurden bei  $\text{Co/S} = 2$  und 0.5 bei 1000 UpM für die kubischen Phasen von  $\text{Co}_9\text{S}_8$  bzw.  $\text{CoS}_2$  beobachtet.<sup>[114]</sup> Ebenfalls aus den reinen Elementen, aber über eine klassische Festkörperreaktion stellten Yang *et al.* in einer Argonatmosphäre  $\text{CoS}_2$  mit Pyritstruktur bei 400-700 °C her. Auch wenn die erhaltenen Kristalle Dimensionen von ca. 30 µm haben, so ist bei höherer Auflösung deutlich zu erkennen, dass deren Oberfläche aus ungefähr 100 nm dicken und 2 µm langen Nadeln besteht.<sup>[115]</sup>

Auch wenn die meisten beschriebenen Synthesen der Cobaltsulfide nicht wie bei den Mangan- und Eisenäquivalenten darauf abzielen, isolierte Nanopartikel zu generieren, ist die Vielfalt an Herstellungsmöglichkeiten dennoch gegeben. Auch die aufgezeigten Dimensionen der Teilchen im Bereich von ca. 10 nm bis hin zu nanostrukturierten Geometrien mit ca. 30 µm Gesamtgröße zeigen in Verbindung mit den verschiedenen möglichen Phasen und Zusammensetzungen großen Spielraum. Die Metallpräkursoren zeichnen sich durch eine hohe Diversität aus. Des Weiteren stellt auch die im Vergleich hohe Strukturverwandtschaft mit den Eisensulfiden Cobalt als einen tauglichen Kandidaten zur Untersuchung für die Entwicklung der neuen Herstellungsvariante von Nanochalkogeniden nach der HIM heraus.

## 1.1.4 Nickelsulfide

Die Struktur- und Zusammensetzungsvielfalt der Nickelsulfide erstreckt sich über einen weiten Bereich und weist zwischen dem metallreichen  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  und dem metallarmen  $\text{NiS}_2$  viele weitere Verbindungen wie beispielsweise  $\text{NiS}$ ,  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Ni}_7\text{S}_6$  und  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  auf.<sup>[116–121]</sup> Auch hier finden sich zahlreiche Methoden, welche auf einen sofortigen Einbau der dargestellten Partikel in auf Graphen basierende Netzwerke abzielen. Ein Verfahren zur Herstellung von  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ -Partikeln auf Kohlenstoffnanoröhren im Autoklaven bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Mischung aus Ethanol und Wasser im Beisein von Glukose mit den Edukten TU und  $\text{NiCl}_2$  wurde von Lin *et al.* präsentiert.<sup>[122]</sup> Ebenfalls hydrothermal wurde von Coville *et al.* über  $\text{NiCl}_2$  zusammen mit Natriumsulfid im alkalischen Milieu die Herstellung einer Mischung aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von  $\text{NiS}$  beschrieben. Die erhaltenen Strukturen, von denen die größten ca.  $50\text{ nm}$  maßen, wiesen dabei eine sehr hohe Polydispersität auf.<sup>[123]</sup> Von reinem  $\alpha$ - $\text{NiS}$  in Igelform wurde von Qian *et al.* über  $\text{NiAc}_2$  und Dithizon in Ethylendiamin im Autoklaven bei  $220\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$  berichtet. Die Nadeln zeigten eine Dicke von ca.  $50\text{ nm}$  und trafen sich dabei an einem Zentrum im Inneren der Strukturen von ungefähr  $150\text{ nm}$ .<sup>[120]</sup> Nach gleichem Verfahren konnten Zhang *et al.* aus  $\text{NiCl}_2$  und TU in Ethanol und Wasser unter Zuhilfenahme von Ethanolamin Partikel in der Form von Blumen bei Größen zwischen  $2\text{ }\mu\text{m}$  und  $3\text{ }\mu\text{m}$  herstellen. Die Blätter der Blumen wiesen Spitzen mit Breiten von ca.  $30\text{ nm}$  auf und ihre Kristallstruktur erwies sich im Röntgendiffraktogramm als reinphasiges  $\text{Ni}_7\text{S}_6$ .<sup>[124]</sup> Schwefelreiche, sphärische  $\text{NiS}_2$ -Partikel in trikliner und kubischer Modifikation mit geringer Verunreinigung an  $\alpha$ - $\text{NiS}$  wurden von Arul Prakasam *et al.* in einem Röhrenofen erhalten. Sie zersetzten verschiedene Nickeldithiocarbamatpräkursoren nach Kumar *et al.* bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre und beobachteten die gebildeten Produkte, wie in Abb. 10 dargestellt, in verschiedenen Elektronenmikroskopen.<sup>[116,125]</sup>

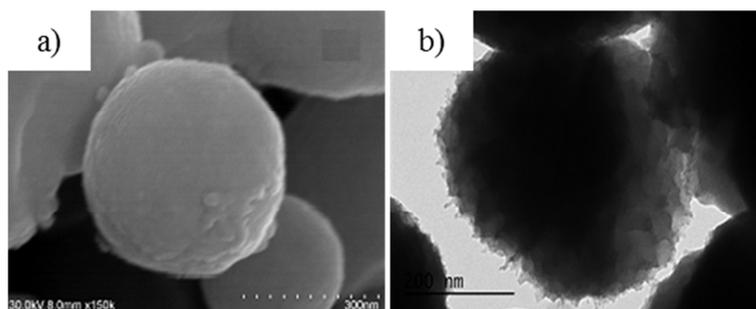


Abb. 10: a) REM- und b) TEM-Aufnahmen der  $\text{NiS}_2$ -Nanokugeln nach Arul Prakasam *et al.*.<sup>[116]</sup>

Durch Zersetzung eines Hexakis(thioharnstoff)nickel(II)nitrat-Präkursors im Ofen unter Stickstoffatmosphäre erhielten Sundaesan *et al.* je nach Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  phasenrein kubisches  $\text{NiS}_2$ , hexagonales  $\text{NiS}$  oder rhomboedrisches  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Die Dimensionen der Partikel lagen dabei, wie Abb. 11 bestätigt, im Durchschnitt bei ca.  $20\text{ nm}$ ,  $60\text{ nm}$  bzw.  $80\text{ nm}$ .<sup>[126]</sup>

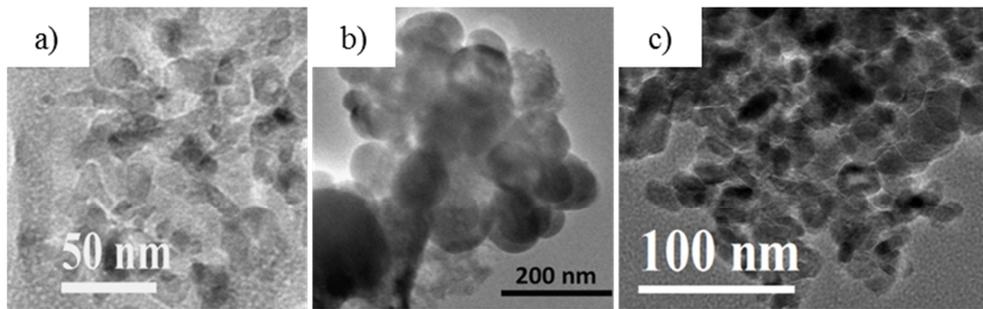


Abb. 11: TEM-Aufnahmen der nach Sundaresan *et al.* hergestellten Nanopartikelsysteme mit a) NiS<sub>2</sub>, b) NiS und c) Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>.<sup>[126]</sup>

Verschiedene Geometrien über Änderungen der Präkursorwahl zur Synthese von Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> sind von Batteas *et al.* beschrieben worden. Sie konnten, wie in Abb. 12 gezeigt, durch Verwendung von NiCl<sub>2</sub> als Vorstufe Prismen mit einer Länge von ca. 40 nm und durch Gebrauch von NiAcac<sub>2</sub> Tetraeder mit einer Kantenlänge von ungefähr 16 nm darstellen. Als Lösemittel wurde dabei ODE, als Tensid ÖS bzw. OA und als Schwefelpräkursor HDD bei 225 °C genutzt.<sup>[119]</sup>

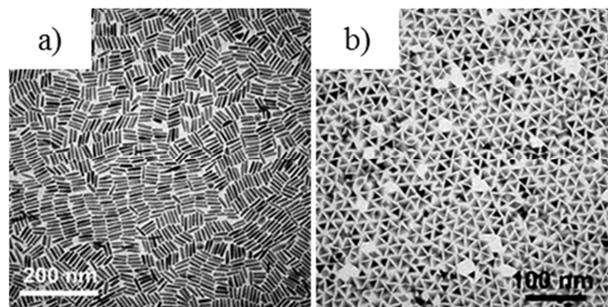
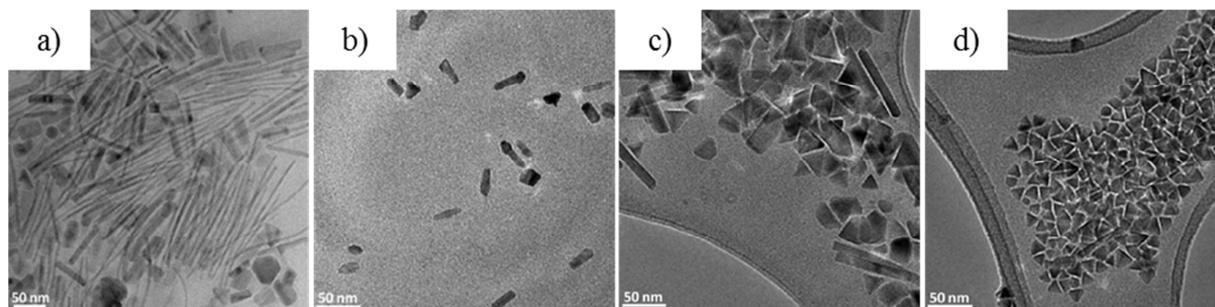


Abb. 12: TEM-Aufnahmen der Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>- a) Nanoprismen und b) Nanotetraeder nach Batteas *et al.*.<sup>[119]</sup>

Ebenso wie für die Entwicklung der CoS-Gegenelektrode stellten Prabakar *et al.* nach gleicher, im vorherigen Kapitel 1.1.3 „Cobaltsulfide“ beschriebenen, Methode NiS-Nanostrukturen in der hexagonalen  $\alpha$ -Form her.<sup>[127]</sup> Eine der wenigen Methoden, welche sich mit der Herstellung von NiS-Nanokristallen in hochsiedenden Lösemitteln beschäftigt, wurde von Tatsumisago *et al.* veröffentlicht. Ihre Synthese basierte auf NiAcac<sub>2</sub> als Metall- und 1-Dodecanthiol (DDT) als Schwefelpräkursor. Als Einflussparameter auf die Partikelbildung evaluierten die Autoren die verschiedenen koordinierenden und nicht koordinierenden Lösemittel ODE, OA, ÖS und Tri-*n*-octylamin. Als Ergebnis fanden sie, dass bei einer Reaktionszeit von 5 h und einer Temperatur von 280 °C im Fall von OA die Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-Phase und im Fall von ÖS und ODE die  $\alpha$ -NiS-Phase gebildet worden ist. Tri-*n*-octylamin lieferte dabei ein Phasengemisch. Bei allen Versuchen wurden Nanostrukturen mit sehr hoher Polydispersität und einer Vielfalt an geometrischen Morphologien zwischen Stäben und hexagonalen Blättchen mit einer Größe von bis zu 200 nm erhalten.<sup>[128]</sup> Die gleiche Methode, welche Abdelhady *et al.* schon zur Synthese von Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> verwendeten, bewies ihre Tauglichkeit ebenfalls als HIM zur Darstellung von Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, wie in Abb. 13 gezeigt, in unterschiedlichen Dimensionen und Geometrien. Die Morphologien konnten hier zwischen Drähten mit hohem Aspektverhältnis (Abb. 13a)) bei

der Verwendung von OA als Vorlage und Injektionslösung bis hin zu Nanoprismen und Tetraeder (Abb. 13d)) bei Vorlage von ODE und Injektion des SSP in DDT beeinflusst werden.<sup>[103]</sup>



**Abb. 13:** TEM-Aufnahmen von  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ -Nanostrukturen hergestellt mit verschiedenen Lösemitteln und Tensiden a) OA/OA, b) ODE/OA, c) DDT/OA und d) OA/DDT nach Abdelhady *et al.*<sup>[103]</sup>

Die Bandbreite an geeigneten Metallpräkursoren zur Herstellung von Nickelsulfiden gestaltet sich ebenso vielfältig wie bei den bereits vorgestellten Übergangsmetallen Mangan, Eisen und Cobalt. Es finden auch hier vorwiegend die Chloride, Acetate und Acetylacetonate Anwendung. Ebenso zeigt sich, dass auch für die Cobaltsulfide zahlreiche Reaktionsbedingungen wie die Temperatur, die eingesetzten Strukturbildner und die Lösemittel variiert werden können und somit Einfluss auf die wichtigen Parameter Form, Größe und Zusammensetzung bzw. Struktur genommen werden kann. Die in diesem Abschnitt diskutierten jüngst beschriebenen Synthesen zeigen mit ihren Ergebnissen, dass sich Nickel auf Seiten der Metalle durchaus eignet, um als Kandidat zur Entwicklung einer möglichst universell einsetzbaren Syntheseroute getestet zu werden.

## 1.1.5 Kupfersulfide

Die in der Literatur beschriebenen Syntheserouten zur Herstellung von Kupfersulfiden weisen viele unterschiedliche Techniken auf, welche hauptsächlich Nanomaterialien mit den Zusammensetzungen bzw. Strukturen von  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  und  $\text{Cu}_9\text{S}_8$  ergeben.<sup>[129–133]</sup> Chen *et al.* publizierten auch im Bereich der Kupferchalkogenide eine Hydrothermalsynthese, in welcher sie ausgehend von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und DDT, deren Konzentration und Verhältnis zusätzlich zur Reaktionsdauer verändert wurden, Kupfersulfidpartikel herstellten. Als Produkte erhielten die Forscher bei 200 °C vorwiegend die in Abb. 14 dargestellten sphärischen Partikel, welche je nach Bedingungen zwischen ca. 2 nm und 27 nm liegen. Es wurde ausschließlich  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Chalcosit) gebildet, welches zum einen in der hexagonalen Hochtemperatur-Phase mit Raumgruppe  $P6_3mmc$  und zum anderen in der weniger symmetrischen, monoklinen Tieftemperatur-modifikation mit der Raumgruppe  $P12_1/c1$  auftritt.<sup>[130]</sup>

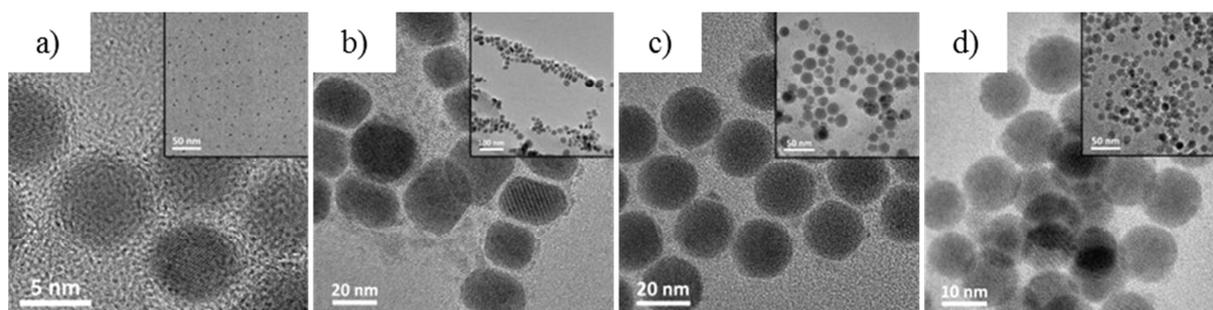


Abb. 14: TEM-Aufnahmen der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hergestellten  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanopartikel nach Chen *et al.*.<sup>[130]</sup>

Weitere Untersuchungen zur Phasenbildung in Abhängigkeit von den zuvor genannten Parametern in Kombination mit dem Einfluss von Tensiden beschrieben auch Pradhan *et al.*. Neben  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  verwendeten sie Natriumthiosulfat und als oberflächenaktive Substanz Cetyltrimethylammoniumbromid. Die Strukturen, die dabei erhalten wurden, variierten stark in ihrer optischen Erscheinung, lagen bei Größen um ca. 100 nm und wiesen hauptsächlich die hexagonale CuS-Struktur auf. Mit Änderung der Synthesetemperatur, der Tensidkonzentration oder anschließender Kalzinierung konnte zunehmend die Entstehung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  beobachtet werden.<sup>[134]</sup> Ähnliche Studien und deren Ergebnisse, in welchen Schwefel- und Metallpräkursoren variiert wurden, wurden von Li *et al.* durchgeführt und sind teilweise in Abb. 15 dargestellt.<sup>[135]</sup>

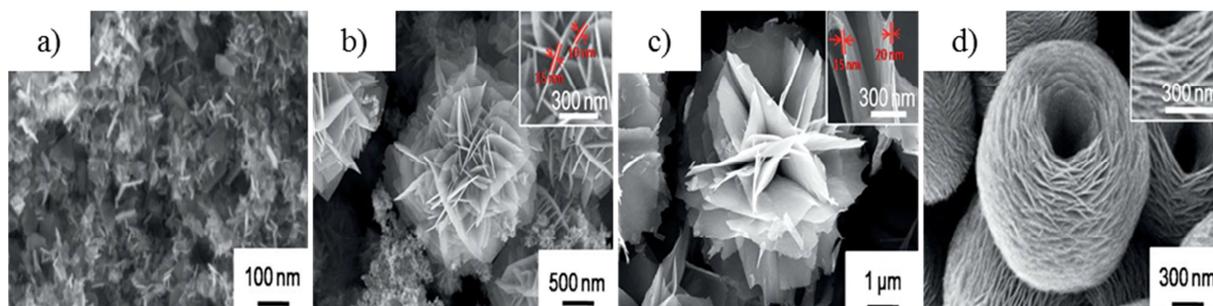


Abb. 15: FE-SEM-Aufnahmen der CuS-Nanostrukturen bei 140 °C und 90 min mit den Präkursoren a)  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{CuCl}_2$ , b)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuCl}_2$ , c) TAA und  $\text{CuCl}_2$  und d) TAA und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  nach Li *et al.*.<sup>[135]</sup>

Lester *et al.* stellten neben den im Kapitel 1.1.2 „Eisensulfide“ beschriebenen Pyrrhotin auf gleichem hydrothermale Weg über Kreuzung der Reaktantenströme auch hexagonales, plattenförmiges CuS (Covellin) her.<sup>[91]</sup> Das gleiche Produkt wurde von Tripathi *et al.* bei einer sehr geringen Temperatur von 65 °C über  $\text{CuSO}_4$  in Verbindung mit TAA und Trinatriumnitilotriacetat in Wasser dargestellt. Die runden Partikel wiesen auf diesem Weg eine Durchschnittsgröße von 16 nm auf.<sup>[131]</sup> Über eine Art Thio-Sol-Gel-Prozess berichteten Westraadt *et al.*. In Wasser stellte der Arbeitskreis dafür einen Komplex aus  $\text{CuCl}$  und 1-Thioglycerin her, zu dem eine wässrige Natriumsulfidlösung getropft wurde. Mit Variation der Reaktionsparameter änderten sich die in den Produkten auftretenden Geometrien und es konnte zwischen nadel- und plattenförmigen Elementen differenziert werden.<sup>[136]</sup> Mit der Aminosäure *L*-Cys als Tensid und den Präkursoren  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Natriumthiosulfat

synthetisierten Chen *et al.* ein biokompatibles CuS mit hexagonaler Phase.<sup>[137]</sup> Auf Kohlenstoffnanoröhren konnten Chang *et al.* Cu<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 50 nm aufbringen.<sup>[132]</sup> Parallele Kupfersulfidnanoröhren von ungefähr 100-150 nm Dicke mit orthorhombischer Cu<sub>2</sub>S-Struktur können nach Chen *et al.* auf ein Kupfersubstrat aufwachsen gelassen werden. Die gereinigten Kupferträger wurden dabei bei 80 °C in eine alkalische Lösung aus Wasser, Schwefel, Ethylendiamin und Hydrazin gegeben.<sup>[138]</sup> Lesnyak *et al.* präsentierten eine Arbeit, in der Cu<sub>2</sub>S über CuAcac<sub>2</sub>, DDT und OA in Verbindung mit elementarem Chalkogen bei 220 °C unter Schutzgas im Dreihalskolben synthetisiert wurde. Als Phase entstand hierbei in den ca. 10 nm großen Gebilden vorwiegend die Hochtemperaturmodifikation. Nach Behandlung mit einem Oxidationsmittel wurde Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> in der Roxbyit-Struktur erhalten.<sup>[129]</sup> Eine HIM bei 120 °C zur Herstellung von Kupfersulfid-Nanopartikeln wurde von Swihart *et al.* publiziert. Hierbei wurde eine Schwefelpräkursorlösung (Schwefel-PL), bestehend aus Schwefel und ÖS, schnellstmöglich in eine heiße Vorlage aus CuCl und OA injiziert. Die entstandenen Partikel wiesen die Covellinstruktur und sphärische Morphologie mit einer Größe von ca. 9 nm auf.<sup>[139]</sup> Eine HIM aus einem SSP wurde wie schon für Eisen und Nickel auch für Kupfer basierend auf einem Thiobiuretpräkursor veröffentlicht. Dabei wurden in der hier bereits beschriebenen Synthese Nanopartikel, wie in Abb. 16 gezeigt, in verschiedenen Größen und Formen erhalten. Als Struktur wurde die Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>-Phase gefunden.<sup>[133]</sup>

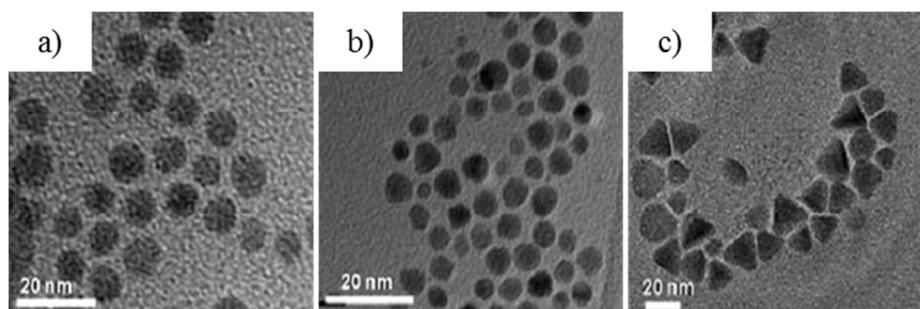


Abb. 16: TEM-Aufnahmen von Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> nach einer HIM mit a) 1.25 mmol Präkursor bei 240 °C, b) 2.50 mmol Präkursor bei 280 °C und c) 5.00 mmol Präkursor bei 240 °C nach O'Brien *et al.*<sup>[133]</sup>

Im Bereich der Kupfersulfide behaupten sich in Analogie zu den vorher diskutierten Metallen ebenso größtenteils Vorstufen wie Nitrate, Acetylacetonate und Chloride. Mit je nach Herstellungsart unterschiedlichen Dimensionen zwischen ca. 2 nm und 150 nm zeigen sich die Nanomaterialien auch in ihrer Zusammensetzung, Phasenvielfalt und Kristallinität variabel. Im Bereich erster HIMs aus sowohl SSPs als auch mehreren Präkursoren zeigen sich die gewohnten Einflussgrößen (Lösemittel, Tensid, Temperatur, Zeit) und bestärken die Wahl von Kupfer zur Einbindung in die Versuchsreihe.

## 1.1.6 Cadmiumchalkogenide

Hinsichtlich der chalkogenidischen Cadmiumverbindungen ist in diesem Kapitel der Schwerpunkt darauf gerichtet, für alle drei Verbindungen allgemeingültige Synthesevorschriften zu beschreiben und deren Einfluss auf den Grundgedanken dieser wissenschaftlichen Arbeit anzudeuten. Von besonderer Bedeutung sind alle Verfahren, welche als HIM bezeichnet werden oder in deren Charakteristika diesen ähnlich sind. Einer der wohl bedeutendsten Schritte in der Entwicklung von QD-Systemen ist die Beschreibung der Synthese der drei Cadmiumchalkogeniden CdS, CdSe und CdTe, welche von Murray *et al.* Anfang der Neunzigerjahre veröffentlicht wurde. Mit der von ihnen praktizierten Methode war es zum ersten Mal möglich, gezielt die Größe der erhaltenen Partikel auf einfache Art und Weise zu beeinflussen. Als Cadmiumpräkursor verwendeten die Autoren dabei das hochreaktive, metallorganische Dimethylcadmium, welches mit dem Chalkogenpräkursor Tri-*n*-octylphosphinselenid (TOPSe) bzw. Tri-*n*-octylphosphintellurid (TOPTe) zusammen in TOP gelöst und in 300 °C heißes TOPO injiziert wurde. In einer zweiten Variation ihrer HIM verwendeten sie anstelle der Phosphinchalkogenide Alkylsilylverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur zur Synthese der Halbleiternanopartikel.<sup>[140]</sup> Peng *et al.* waren gegen Anfang der Jahrtausendwende sehr darum bemüht, das äußerst giftige und gefährliche Dimethylcadmium durch eine leichter handhabbare Vorstufe zu ersetzen. In einer Publikation von 2001 beschrieben sie als Zwischenprodukt das Entstehen eines Cadmium-Phosphonsäurekomplexes aus rotem Cadmiumoxid und Hexyl- bzw. Tetradecylphosphonsäure in TOPO bei 300 °C. Mit einer Injektion des jeweiligen Chalkogens in Tri-*n*-butylphosphin (TBP) bei dieser hohen Temperatur konnten sie hochkristalline Produkte im Nanometerbereich herstellen.<sup>[141]</sup> Basierend auf diesen Ergebnissen führten Alivisatos *et al.* vertiefende Studien zu dieser Thematik durch und untersuchten die Vorgänge in der Reaktionslösung auch mit Hilfe der Kernspinresonanz- (NMR) und Massenspektroskopie (MS). Als Metallvorstufen verwendeten sie das Cadmiumcarboxylat der ÖS und als Lösemittel wurden nichtkoordinierende Kohlenwasserstoffe wie ODE, *n*-Nonan und *n*-Decan genutzt. Auf der Seite der Chalkogene wurde nicht nur TBP, sondern auch das weniger reaktive TOP als Ausgangsstoff zur Präkursorarstellung genutzt.<sup>[142]</sup> Eine neuartige HIM wurde kürzlich von Revaprasadu *et al.* veröffentlicht. Zur Herstellung der Anionenpräkursoren verwendeten sie elementares Chalkogen kombiniert mit Natriumborhydrid in Wasser. Dazu gaben sie CdCl<sub>2</sub> und Methanol, worauf Bulkcadmiumchalkogenide ausfielen. Diese Bulkchalkogenide vermischten die Verfasser mit TOP und injizierten dieses Gemisch in „*anarcadic*“ Säure bei 140 °C. Die erhaltenen Strukturen sind in Abb. 17 dargestellt und weisen bei elongierter Struktur Größen von ca. 14 nm (CdS), 28 nm (CdSe) und 15 nm (CdTe) auf. Die in der Veröffentlichung beschriebenen Kristallsysteme sind dabei für CdS mit hexagonal und für die beiden höheren Cadmiumchalkogenide mit kubisch angegeben.<sup>[143]</sup>

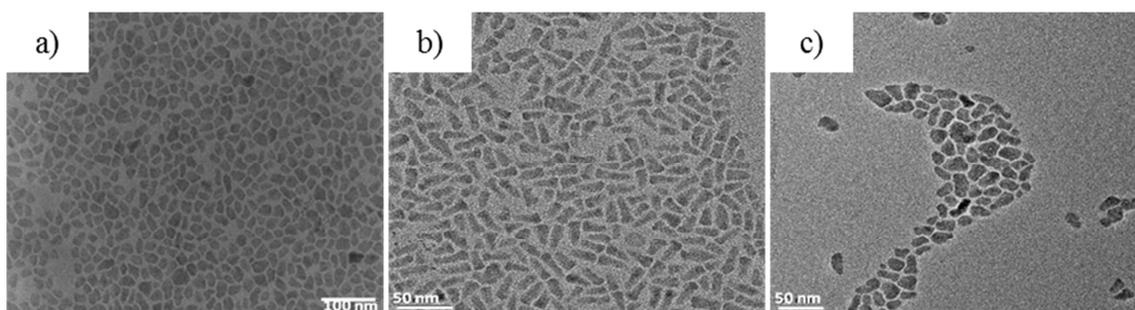


Abb. 17: TEM-Aufnahmen von mit „anarcadic“ Säure modifizierten Cadmiumchalkogeniden a) CdS, b) CdSe und c) CdTe nach Revaprasadu *et al.*<sup>[143]</sup>

Von großer Bedeutung sind auch die von Chan *et al.* präsentierten Arbeiten im Bereich der Hochtemperatursynthese von Cadmiumchalkogeniden. Obgleich diese Werke hinsichtlich ihrer Bedeutung in der Herstellungshierarchie keine besonderen Merkmale aufweisen, so berichten sie jedoch als bislang Erste von einem computerunterstützten apparativen Aufbau, welcher sich hervorragend zur systematischen Untersuchung komplexer Fragestellungen in diesem Bereich eignet. Auf diese Plattform wird im Kapitel 1.7 „WANDA und LTM-Reaktoren“ genauer eingegangen. An dieser Stelle sei lediglich eine Beschreibung der Synthese gegeben. Ihre PLs erhielten sie einerseits aus der Reaktion von Selen bzw. Tellur mit TOP und andererseits aus rotem CdO mit ÖS in ODE. Als Vorlage verwendete die Arbeitsgruppe das metallhaltige Gemisch mit Zusatz des Tensids OA und injizierte bei 260 °C die Chalkogenlösung, vgl. Abb. 18.<sup>[1]</sup>

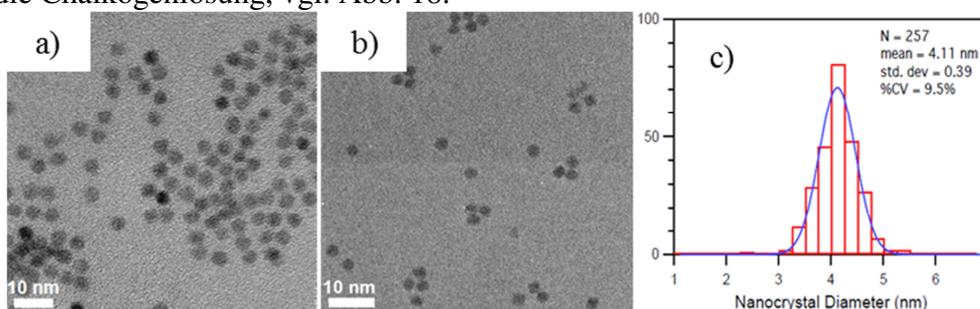


Abb. 18: a) und b) TEM-Aufnahmen und c) Größenhistogramm von CdSe, synthetisiert nach Chan *et al.*<sup>[1]</sup>

In gleichem Jahr veröffentlichte Chan in Zusammenarbeit mit Owen eine Studie über das Wachstum und die Keimbildung verschiedener Phosphine mit einer Cadmiumphosphonatvorstufe zur Herstellung von Cadmiumselenidpartikeln. Danach hat die Struktur des Phosphins einen sehr großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auf das Wachstum der Partikel.<sup>[144]</sup>

Basierend auf der Grundlage, dass über die HIMs zur Herstellung der Cadmiumchalkogenide (CdS, CdSe, CdTe) die Zahl der Publikationen am größten ist somit diese die wohl meist untersuchten Verbindungen des Typs Nanometallchalkogenide darstellen, wurden sie in den verschiedenen Bereichen als Ausgangspunkt zur allgemeinen Routenentwicklung und im späteren Verlauf als Standards für den Proof of Principle (vgl. Kapitel 2.3 „Proof of Principle“) genutzt.

## 1.1.7 Weitere bedeutende Chalkogenide

Neben den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen binären Metallsulfid- und Chalkogenidsystemen kommen in allen genannten Anwendungsgebieten eine Vielzahl weiterer Systeme mit Metallen wie Silber, Bismuth, Blei, Germanium, Zinn, Quecksilber und Zink zum Einsatz. Zunehmend werden auch polynäre Systeme wie beispielsweise Kupfer-Indium-Gallium-Chalkogenide (CIGX) und Kupfer-Zink-Zinn-Chalkogenide (CZTX) in der Photovoltaik, Photokatalyse und Brennstoffzellentechnik verwendet.<sup>[42,145–169]</sup> Ebenso wie der Einfluss der Chalkogenide in diesem Bereich wächst, so vergrößert sich auch der Anteil der HIM zur Herstellung dieser Verbindungen. Eine HIM bei sehr geringen Temperaturen von 70 °C zur Herstellung von ultrakleinen Nanopartikeln (USNPs) der Silberchalkogenide AgS, AgSe und AgTe wurde von Heiss *et al.* beschrieben. Sie verwendeten Silbertrifluoroacetat in ÖS als Vorlage und injizierten eine Mischung aus TOPSe und Lithiumbis(trimethylsilyl)amid.<sup>[167]</sup> Während neue Synthesemethoden für Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ebenfalls auf das Heißinjektionsprinzip setzen und dabei die Bismuthsalze BiCl<sub>3</sub> mit OA und BiAc<sub>3</sub> mit ÖS als Metallpräkursoren sowie einen Chalkogen-OA-Komplex als Chalkogenquelle nutzen, so wird zur Herstellung von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> die Polyolmethode mit Na<sub>2</sub>Te und diversen Bismuth(III)vorstufen in EG verwendet.<sup>[154–156]</sup> Die drei Blei(II)chalkogenide wurden von Cao *et al.* und Sepulveda-Guzman *et al.* über nahezu die gleichen HIM-Wege hergestellt. Unter Verwendung von OA-S bzw. TOPSe oder TOPTe und Blei(II)erutat bzw. PbOL<sub>2</sub>, gewonnen aus PbO und der entsprechenden Fettsäure, stellten sie unter anderem sphärische Partikel zwischen 5 nm und 10 nm her.<sup>[42,153]</sup> Eine Synthese von GeS- und GeSe-Nanoplaten wurde von Schaak *et al.* 2010 beschrieben. Aus GeI<sub>3</sub> mit OA und ÖS stellten sie mit DDT und Hexamethyldisilazan das Sulfid und unter Substitution von DDT durch TOPSe das Selenid her.<sup>[152]</sup> Über GeI<sub>2</sub> in TOP und TOPO mit anschließender Injektion von zunächst DDT und nachfolgend TOPTe produzierten Milliron *et al.* kugelförmige Partikel mit Durchmessern zwischen 2 nm und 5 nm.<sup>[151]</sup> Rath *et al.* berichteten über die Synthese von Kern-Schale-Partikeln aus mit Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> überzogenem SnS, welches nach ihrer eigenen Vorschrift aus dem Jahre 2013 synthetisiert wurde. Dafür wurden SnCl<sub>2</sub>, Triethanolamin, Natriumsulfid und TOPO in EG bei Raumtemperatur (RT) zur Reaktion gebracht. Die hergestellten Partikel wiesen einen Durchmesser von ca. 4 nm auf.<sup>[147,169]</sup> SnSe-Nanopartikel konnten durch Injektion von SnOL<sub>2</sub> bzw. Bis[bis(trimethylsilyl)]aminozinn in heißes TOPSe mit OA produziert werden.<sup>[168]</sup> Über die zuletzt erwähnte Metallvorstufe in ODE und schnellstmögliche Zugabe in ein Gemisch aus TOPTe und OA bei 150 °C wurden von Talapin *et al.* monodisperse SnTe-Partikel hergestellt.<sup>[150]</sup> Für HgS und HgSe wurden ausgehend von HgCl<sub>2</sub> zwei Ultraschallmethoden in Ethanol bzw. Wasser beschrieben.<sup>[163,164]</sup> Über einen modifizierten Quecksilber-Salicylimin-Komplex wurden in einer Hydrothermalsynthese mit TeCl<sub>4</sub> als Chalkogenlieferant und Hydrazin als Reduktionsmittel HgTe-Nanopartikel synthetisiert.<sup>[149]</sup> Auch zur Darstellung der verschiedenen

Zinkchalkogenide findet die HIM in neuen und bereits länger bekannten Publikationen Anwendung. ZnS wurde über einen bereits beschriebenen Weg durch Zugabe einer Thiobiuretvorstufe in heißes OA dargestellt.<sup>[148]</sup> Sphärische ZnSe-Kristalle wurden über ein basisches Carbonat, gelöst in ÖS und ODE, versetzt mit elementarem Selenpulver in ODE hergestellt.<sup>[166]</sup> Über die Reaktion von ZnO mit Myristinsäure und HDA und anschließender Injektion von TOPTe bei 250 °C wurden von Prasad *et al.* ZnTe-Nanodrähte gewonnen.<sup>[165]</sup>

Obgleich im Bereich der CIGX grundsätzlich Systeme mit den drei Chalkogenen (S, Se, Te) herstellbar sind, so werden in der Literatur vorwiegend die Verbindungen mit den zwei leichteren Vertretern Schwefel und Selen gefunden. Allen Variationen ist dabei gemein, dass sie vorwiegend in der tetragonalen Chalkopyritstruktur ( $\text{CuFeS}_2$ ) kristallisieren. Als Präkursoren für diese Verbindungen werden auch in sehr aktuellen Synthesen vorwiegend die Chloride und Acetylacetonate von Kupfer, Indium und Gallium in den Oxidationsstufen +I bzw. +III eingesetzt. Manna *et al.* publizierten eine Eintopfsynthese basierend auf dem Schwefelpräkursor aus OA, ODE und pulverförmigem Schwefel mit  $\text{CuCl}$ ,  $\text{InCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  bei 250 °C.<sup>[162]</sup> HIMs zur Herstellung von CIGSe wurden von Mhaisalkar *et al.* und Salhin *et al.* 2012 beschrieben. Beide verwendeten als Chalkogenpräkursor einen Selen-Amin-Komplex aus HDA bzw. OA. Als Metallvorstufen wurden von Salhin *et al.* die Acetylacetonate und von Mhaisalkar *et al.* eine Mischung aus Chloriden und Acetylacetonaten favorisiert. Die Reaktionstemperaturen lagen in beiden Fällen jenseits der 200 °C bei 260 °C bzw. 230 °C.<sup>[160,161]</sup> Mhaisalkar *et al.* beschrieben dabei nicht nur die Synthese, sondern diskutierten angesichts von TEM-Aufnahmen und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)-Messungen anhand von Rietveldverfeinerungen, wie in Abb. 19 gezeigt, Bildungsmechanismen für die vorliegende Struktur der quaternären Verbindungen.

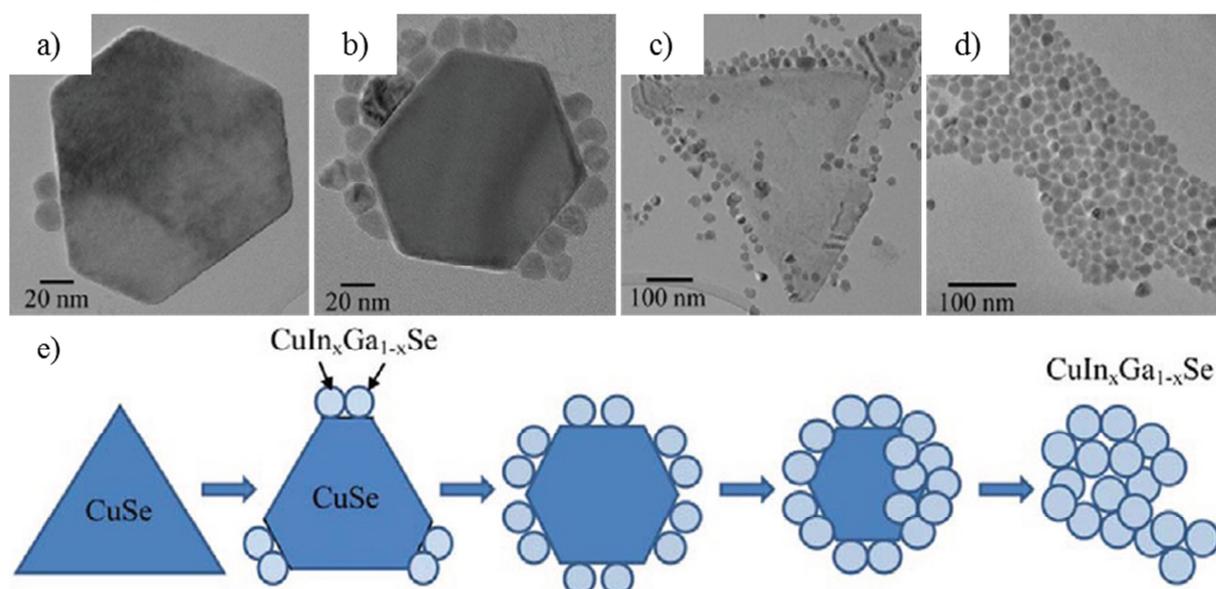
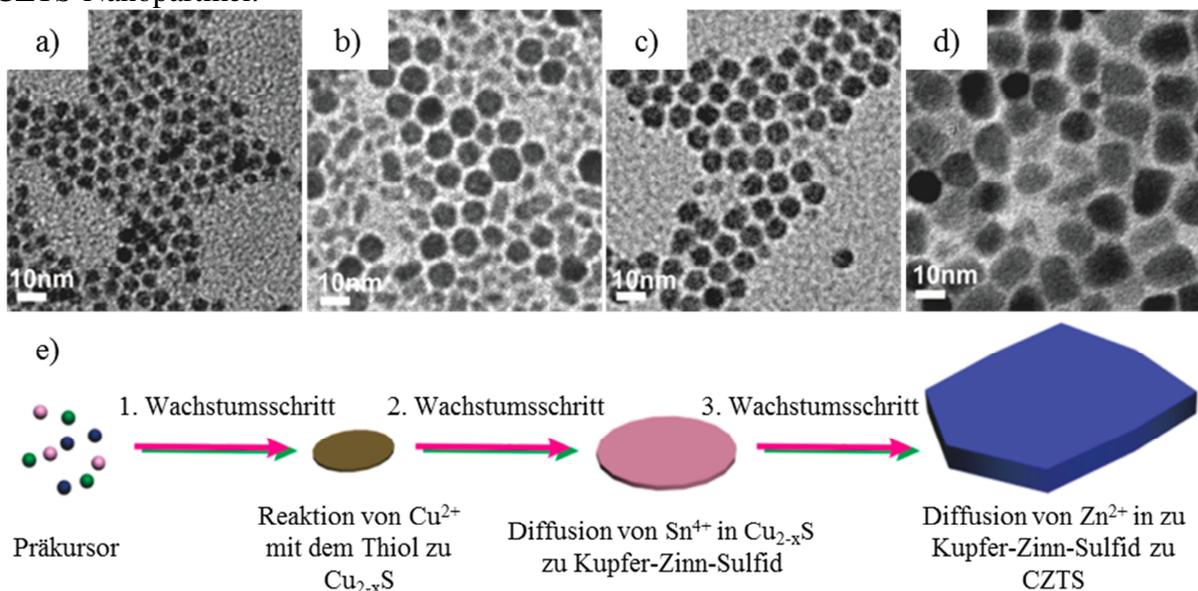


Abb. 19: Die TEM-Aufnahmen zeigen die Auflösung von CuSe-Nanopartikel und das Wachstum von  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$  innerhalb dieser Partikel bei a) 130 °C, b) 160 °C, c) 200 °C und d) 230 °C. e) Vorgeschlagener Wachstumsmechanismus für  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  nach Mhaisalkar *et al.*<sup>[160]</sup>

In dem von ihnen postulierten Mechanismus bilden sich zuerst in Relation zum Endprodukt große CuSe-Nanopartikel aus, welche sich nach und nach unter Bildung von  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$  auflösen. Auf diesem Wege sollen sich nahezu monodisperse CIGSe-Partikel ausbilden, welche im XRD als phasenreines, tetragonales  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  identifiziert werden konnten.<sup>[160]</sup>

Auch von den CZTX sind vorwiegend die Systeme mit den leichteren Chalkogenen in der Literatur zu finden. Nahezu alle beschriebenen Strukturen kristallisieren dabei weitgehend in der Stannitstruktur ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ). Eine sehr häufig zitierte Methode zur Darstellung von CZTTe ist Mitte der Sechzigerjahre von Hahn *et al.* publiziert worden. Durch Umsetzung der binären Telluride von Kupfer, Zink und Zinn wurde in einer klassischen Festkörperreaktion zwischen 650 °C und 900 °C, wahrscheinlich unter Schutzgas, das Bulkmaterial erhalten und mittels XRD charakterisiert.<sup>[146]</sup> Theoretische Studien zu diversen Verbindungen dieser Klasse wurden von Katsui *et al.* beschrieben.<sup>[145]</sup> Durch die schnelle Injektion von DDT in OA zu einer Lösung aus den Acetaten der drei Metalle in ODE mit TOPO bei 150 °C und anschließendem Wachstum bei 240 °C stellten Wong *et al.* das in Abb. 20 dargestellte CZTS her. Vergleichbar mit der Bildung der CIGX-Strukturen ist auch hier zuerst die Bildung der Kupferchalkogenidspezies zu sehen. In zwei weiteren Wachstumsschritten diffundieren anfangs die  $\text{Sn}^{4+}$ - gefolgt von den  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in die Partikel und bilden somit die CZTS-Nanopartikel.<sup>[159]</sup>



**Abb. 20:** TEM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Reaktionszeiten genommenen CZTS-Nanopartikelproben bei a) 2 min, b) 8 min, c) 12 min und d) 90 min. e) Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Wachstumsmechanismus der CZTS-Nanopartikel nach Wong *et al.*<sup>[159]</sup>

In einer doppelten HIM wird die Synthese von CZTSe von Kim *et al.* durchgeführt. Nachdem die Forscher  $\text{ZnAc}_2$  und  $\text{CuCl}_2$  in ODE und ÖS gelöst hatten, erhitzen sie das Reaktionsgemisch auf 280 °C und injizierten Bis(triethylsilyl)selenid gefolgt von  $\text{SnCl}_4$  in Heptan. Die erhaltenen Partikel lagen dabei zwischen ca. 20-40 nm.<sup>[170]</sup> Fermin *et al.*

veröffentlichten ein Verfahren, nach dem auf gleiche Art und Weise sowohl die schwefel- als auch die selenhaltigen CZTX hergestellt werden können. Dabei lösten sie  $\text{CuAcac}_2$ ,  $\text{ZnAcac}_2$  und  $\text{SnAcac}_2\text{Cl}_2$  in OA und gaben bei  $220\text{ }^\circ\text{C}$  einen S-OA- bzw. Se-OA-Komplex hinzu.<sup>[158]</sup> Auch Arbeiten zum Einbau weiterer Übergangsmetalle in die Stannitstruktur, wie beispielsweise Eisen und Nickel, werden seit kurzer Zeit in der Literatur besprochen.<sup>[171,172]</sup>

## 1.2 Heißinjektionsmethode (HIM)

Werden die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Synthesen und deren zeitliches Auftreten in der Literatur genau betrachtet, so lässt sich daraus erkennen, dass nahezu jeglich erwähntes Chalkogenid auf dem Weg der HIM hergestellt werden kann. Diese vielversprechende Methode wird nachfolgend genauer begutachtet und ihre Einzelheiten werden diskutiert. Die HIM basiert auf dem Prinzip, dass ein oder mehrere Reaktanten in eine auf hohe Temperaturen erhitzte Vorlage injiziert werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob die heiße Vorlage aus anderen Reaktanten mit Lösemittel oder lediglich aus dem Lösemittel selbst besteht. Oft werden Tenside oder andere Strukturbildner verwendet, um entweder die erhaltenen Partikel vor ihrer Agglomeration zu bewahren oder bestimmte Wachstumsrichtungen zu favorisieren. Die wohl meist zitierte Synthese wurde dabei, wie bereits im Kapitel 1.1.6 „Cadmiumchalkogenide“ erwähnt, von Murray *et al.* durchgeführt. Ein großer Vorteil dieser Methode besteht einerseits darin, dass in einem apolaren Medium gearbeitet werden kann, und andererseits darin, dass aufgrund der Injektion und der damit verbundenen schlagartigen Erhöhung der Konzentration der Präkursoren die Keimbildung und das Partikelwachstum voneinander getrennt werden können. Einen weiteren Nutzen bietet die hohe Temperatur in Bezug auf die Kristallinität der Produkte, welche im Allgemeinen stark verbessert wird. Der schematische Aufbau und die reale Darstellung eines Versuchsaufbaus zur Partikelherstellung mittels HIM sind in Abb. 21 gezeigt.<sup>[173]</sup>

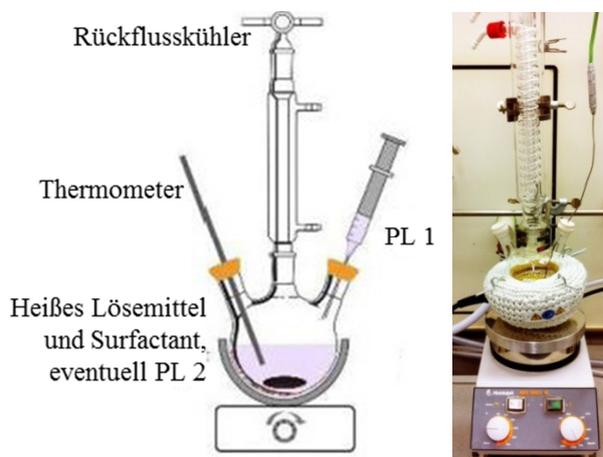


Abb. 21: a) Schematische Darstellung und b) realer Aufbau eines zur HIM genutzten Synthesesetups.<sup>[173]</sup>

Bevor im Folgenden die Theorie der HIM genau erläutert wird, soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die in der Literatur zahlreich diskutierten Vorschläge für die Monomerbildung in verschiedenen Nanometallchalkogenidsynthesen gegeben werden. In den jeweiligen Untersuchungen liegt der Fokus sehr deutlich auf der Reaktion eines Metallcarboxylates mit einem Phosphinchalkogenid. Der grundlegende Unterschied in der Sichtweise vieler Forschergruppen besteht darin, dass Uneinigigkeiten bezüglich der in der Monomerbildung aktiven Metallspezies auftreten. Dabei wird die Beteiligung der Metallzentren in den verschiedenen Oxidationsstufen  $\text{Me}^{2+}$  bzw.  $\text{Me}^0$  als Streitpunkt angesehen.<sup>[24]</sup> Die frühesten Vorschläge zur höheren Oxidationsstufe +II besprechen eine Kopplung von TOPSe mit  $\text{Cd}^{2+}$ , welche aus der Verschiebung des Phosphorsignals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hervorgeht. Der formulierte Übergangszustand (I), vgl. Abb. 22, ist das Ergebnis des Lewis-sauren Metallzentrums, welches am Chalkogen an das Phosphinchalkogenid koordiniert und dieses somit aktiviert. Durch einen nukleophilen Angriff eines freien Carboxylates an dieses aktive Zentrum wird die Bindungsspaltung initiiert und es kommt zur Bildung eines Metallchalkogenidmonomers  $[\text{CdSe}]$ .<sup>[142]</sup> Eine ähnliche Beschreibung stammt von Steckel *et al.*, welche die Bildung der Monomereinheit  $[\text{PbSe}]$  und der Nebenprodukte in vier Stufen beschreibt, vgl. Abb. 22 (1.-3.).

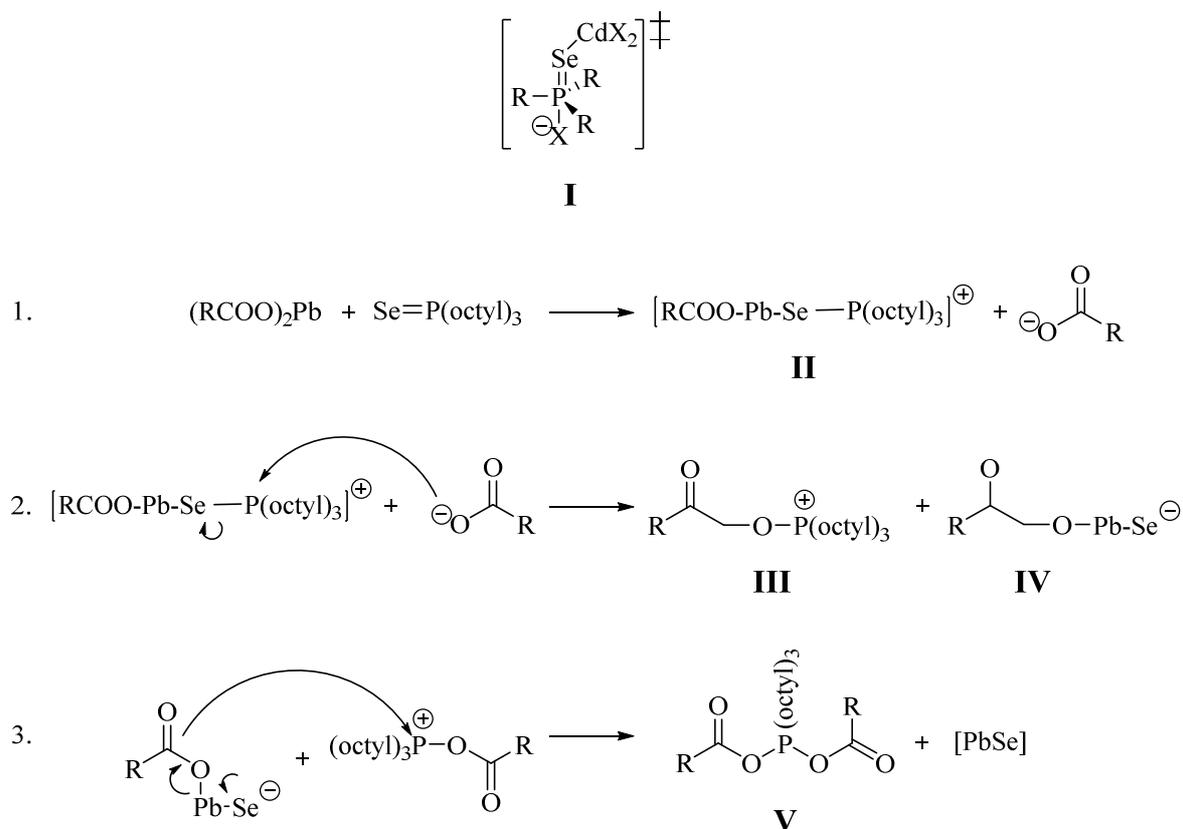
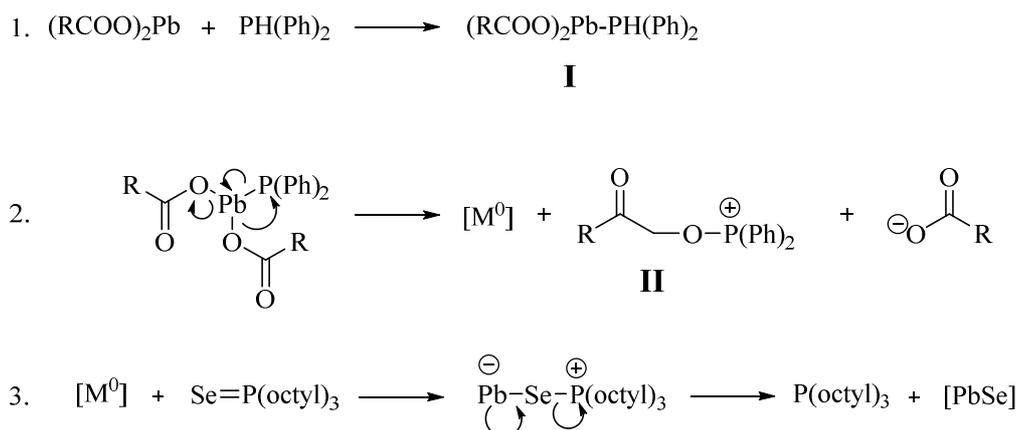


Abb. 22: Vorgeschlagener Übergangszustand für die Monomerbildung in der Nanopartikelsynthese von CdSe nach Liu *et al.*. Vorgeschlagene Reaktion zwischen  $\text{PbOL}_2$  und TOPSe für die Monomerbildung in der Nanopartikelsynthese von PbSe nach Steckel *et al.*.<sup>[142,174]</sup>

Anfangs reagiert das Bleicarboxylat mit TOPSe und erzeugt unter Abspaltung eines Carboxylatanions einen positiven, aktivierten Komplex (II). In einem zweiten Schritt findet ein nukleophiler Angriff dieses Carboxylates an das Phosphoratom der Verbindung (II) statt, woraus eine Bindungsbildung zwischen Sauerstoff und Phosphor und eine Bindungsspaltung zwischen Phosphor und Chalkogen resultieren. Die daraus entstandenen Produkte (III und IV) reagieren unter Abspaltung des Metallchalkogenidmonomers, in diesem Fall [PbSe], zu Produkt (V), welches sich intramolekular zu Phosphinoxid und dem Säureanhydrid umlagert. Aus der gleichen Arbeitsgruppe stammt auch eine Beschreibung über die Bildung von PbSe-Monomeren über Pb<sup>0</sup> im Beisein des sekundären Phosphins Diphenylphosphin (DPP), vgl. Abb. 23. Das eingesetzte PbOL<sub>2</sub> reagiert mit DPP zu einem nach außen hin ungeladenen Komplex (I), welcher unter Reduktion des Metallkations Pb<sup>2+</sup> und Oxidation des Phosphoratoms zu einem atomaren [Pb<sup>0</sup>]-Kern, einem OL-Anion und dem positiven Ion (II) zerfällt. Der gebildete [Pb<sup>0</sup>]-Kern reagiert mit TOPSe zu TOP und dem gewünschten [PbSe]-Monomer. Im weiteren Verlauf der Reaktionskette bilden sich als Nebenprodukte das Diphenylphosphinoxid und das Ölsäureanhydrid.<sup>[174]</sup>



**Abb. 23: Reaktionsmechanismus für die Monomerbildung in der Nanopartikelsynthese von PbSe über die metallische Zwischenstufe Pb<sup>0</sup> bei Verwendung von DPP nach Steckel *et al.***<sup>[174]</sup>

Ältere Modelle zur Theorie der HIM, der damit verbundenen Keimbildung und des Partikelwachstums sind von Vanmaekelbergh *et al.* in einem Reviewartikel zusammengefasst.<sup>[175]</sup> Aktuellere Betrachtungen sind von Skrdla *et al.* diskutiert worden.<sup>[176,177]</sup> Zu diesem Zeitpunkt soll nur kurz auf die Grundlagen der klassischen Keimbildungstheorie nach Victor LaMer eingegangen werden. Nach diesem Modell kann der Keimbildungs- und Wachstumsprozess in Kombination mit der Betrachtung der freien Gibbs-Energie beschrieben werden. Wird die Konzentration eines Stoffes in einer Lösung sprunghaft erhöht und steigt diese über die Sättigungsgrenze hinaus an, kann ein gleichermaßen schneller Abbau der Konzentration durch den Übergang von Komponenten in gleicher Phase zu heterogenen Bestandteilen, sprich eine Keimbildung stattfinden. Diese Keimbildung kann durch die freie Gibbs-Energie  $\Delta G$  der Keimbildung als Summe der freien

Volumenenergie  $\Delta G_V$  und der freien Oberflächenenergie  $\sigma$  beschrieben werden und ergibt nach Gleichung (1) den in Abb. 24b) gezeigten Verlauf (gestrichelte rote Linie).<sup>[178,179]</sup>

$$\Delta G = 4/3 \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma \quad (1)$$

Die in gleicher Phase vorliegenden Monomere (I) reagieren dabei zu heterogenen Keimen (II), welche unterhalb ihrer kritischen Größe in einem reversiblen Prozess aufgrund der mit dem Radius steigenden freien Gibbs-Energie jederzeit zerfallen und wieder erneut gebildet werden können. Lagern sich neue Monomere an diese Keime an (III) und wird somit die kritische Größe der Partikel überschritten, so überwiegt die freie Volumenenergie, die freie Gibbs-Energie sinkt und die Partikel befinden sich in einem irreversiblen Stadium des Wachstums (IV). Im weiteren Verlauf des Wachstums können die Partikel je nach Größe und Art der Oberflächenstabilisierung miteinander wechselwirken. Wird das LaMer-Modell dazu betrachtet, vgl. Abb. 24a), wird an dieser Stelle die Sättigungsgrenze unterschritten, unterhalb derer keine Keimbildung mehr stattfinden kann und es zum rein diffusionskontrollierten Wachstum der Nanopartikel kommt. Durch die strikte Trennung der beiden Phasen (Keimbildung und Keimwachstum) wird eine sehr enge Partikelgrößenverteilung erhalten. Erreichen die Partikel eine bestimmte Größe und können nicht mehr in der Lösung stabilisiert werden, so fallen diese einzeln oder als Agglomerate aus.<sup>[179,180]</sup>

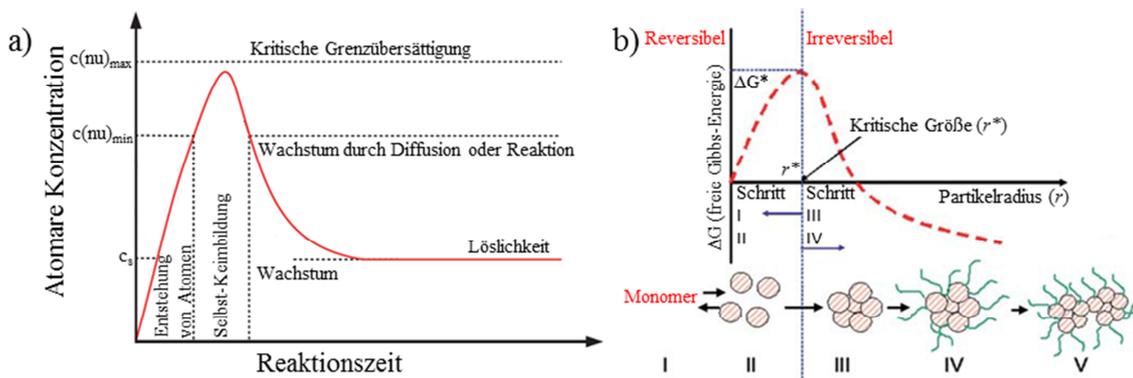


Abb. 24: a) LaMer-Modell, gezeigt an der Entstehung von kolloidalem Schwefel in Ethanol und b) schematische Darstellung der Keimbildung, des Wachstums und Abhängigkeit der freien Gibbs-Energie in Bezug auf die Größe der Partikel.<sup>[179–181]</sup>

### 1.3 Metalloleate als Präkursoren für die HIM

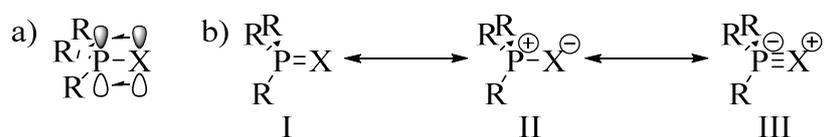
Mit der häufigeren Verwendung der HIM wächst auch das Interesse an Präkursoren für diese Art der Synthese. In der heutigen Zeit wird oft die Verwendung von Fettsäuren als Gegenion für die verwendeten Metalle und gleichzeitig als Tensid beschrieben. Auch hier werden aufgrund der mit dem Begriff „Fettsäure“ verbundenen Diversität an Bedeutungen von beispielsweise Öl-, Laurin-, Stearin-, Myristin- und Palmitinsäure nur Synthesen für Oleate (OLs) präsentiert. Diese Synthesen sollten gegebenenfalls in nahezu identischer Form auch zur Bildung anderer Metallfettsäurecarboxylate führen. Ebenfalls zu bemerken ist, dass nicht

in jeder Synthese auch die gewünschten Produkte als reine Feststoffe erhalten werden, sondern vielmehr diese durchaus auch in bereits gelöster Form, tauglich zum Einsatz in den weiterführenden Partikelsynthesen, vorliegen. Laut Literatur ist allen OLs (außer Cd) ein Syntheseweg gemein. Entsprechende Metallsalze, in welchen die Metalle eine Oxidationsstufe von +II (außer Fe: +III) aufweisen, werden in einem Wasser/Ethanol-Gemisch gelöst und anschließend mit einer Lösung aus NaOL in Hexan vermischt. Das zweiphasige Gemisch wird anschließend entweder direkt im Scheidetrichter getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase extrahiert oder es wird zuerst unter starkem Rühren am Rückfluss erhitzt. Als Präkursoren finden sich dabei neben Nitraten und Sulfaten vorwiegend Chloride der Übergangsmetalle.<sup>[182-194]</sup> Die Beschreibungen der Herstellung eines FeOL<sub>2</sub> sind in der Literatur nur sehr selten zu finden. Eine Synthese über NaOL und FeCl<sub>2</sub> in wässriger Lösung wurde von Repko *et al.* veröffentlicht. Durch einfaches Mischen der beiden Edukte in Wasser, anschließender Zugabe einer organischen Phase aus 1-Pentanol, 1-Octanol oder Toluol und Abtrennung der hydrophilen Komponente isolierten sie das gewünschte OL.<sup>[195]</sup> CdOL<sub>2</sub> wird vorwiegend über eine Route basierend auf der Zersetzbarkeit von CdO in heißen Alkansäuren präpariert. Zum einen kann das bei der Reaktion entstehende Wasser direkt im Vakuum entfernt werden, zum anderen besteht die Möglichkeit, zunächst bei sehr hohen Temperaturen bis zum Entstehen einer klaren Lösung zu arbeiten und anschließend das Nebenprodukt Wasser im Vakuum abzutrennen.<sup>[196-198]</sup> Um einen Feststoff zu erhalten, fällten Garcia-Rodriguez *et al.* das mit Überschuss an ÖS aus CdO bei 190 °C hergestellte Oleat mit Aceton aus.<sup>[199]</sup> Durch thermische Behandlung von CdAc<sub>2</sub> mit ÖS in Diphenylether beschrieben Kuznetsova *et al.* die Carboxylatbildung.<sup>[200]</sup> Chaudhuri *et al.* stellten ebenfalls aus CdAc<sub>2</sub> mit ÖS, aber in Methanol bei Kochen am Rückfluss eine Lösung her, welche in einer anschließenden solvothermalen Synthese im Autoklaven mit TU zur Bildung von CdS-Nanopartikeln verwendet wurde.<sup>[201]</sup> Ein MnOL<sub>x</sub>, ohne Angabe des Oxidationszustandes, wurde beispielsweise durch Reaktion von Dimangandecacarbonyl mit ÖS in ODE als Lösemittel erhalten.<sup>[202]</sup> Aus MnCl<sub>2</sub> mit ÖS in Methanol unter alkalischen Bedingungen wurde von Tremel *et al.* der Mangan-Fettsäure-Komplex hergestellt.<sup>[203]</sup> Auf vergleichbarem Weg wurde dieser Komplex von Gu *et al.* ausgehend von FeCl<sub>3</sub> mit NaOL in Methanol am Rückfluss ausgefällt.<sup>[204]</sup> Wang *et al.* beschrieben basierend auf ihren eigenen Vorarbeiten die Herstellung über ein Oxidhydroxid von Eisen, Goethit. Dieses wurde in ÖS dispergiert und so lange bei 290 °C erhitzt, bis sich eine ölige, klare Lösung bildete.<sup>[205]</sup> Nach gleichem Prinzip stellten sie auch aus Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> CoOL<sub>2</sub> her.<sup>[206]</sup> Zhang *et al.* verwendeten zur Herstellung einer Vorstufenlösung Co(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und ÖS in TOP.<sup>[207]</sup> NiOL<sub>2</sub> wurde kürzlich auch aus Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und ÖS in alkalisch-ethanolischer Lösung hergestellt.<sup>[185]</sup> Eine ältere Methode beschreibt die Darstellung des Präkursors aus NiAc<sub>2</sub> und ÖS in einem Porzellanschiffchen, welches im Sandbad auf 95 °C erhitzt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde dabei anschließend aus Hexan umkristallisiert.<sup>[208]</sup> Ebenso wie zu den OLs der Metalle Cadmium, Mangan, Eisen,

Cobalt und Nickel, so werden in der Literatur auch unterschiedliche Verfahren zur Herstellung eines  $\text{CuOL}_2$  präsentiert. Eine Variante, welche die Herstellung aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $\text{ÖS}$  in wässriger Lösung beschreibt, wurde von Xiao *et al.* veröffentlicht.<sup>[209]</sup> Ein nahezu identisches Verfahren mit Wechsel des Präkursors zu  $\text{CuSO}_4$  wurde von Wang *et al.* publiziert.<sup>[210]</sup>

## 1.4 Phosphinchalkogenide als Präkursoren für die HIM und deren Bedeutung für die Mischkristallbildung

Ebenso wie die Zahl an verwendeten  $\text{MeOL}_x$ -Präkursoren stets weiter wächst, so steigt auch die Anzahl an Chalkogenpräkursoren für die HIM kontinuierlich an. Neben den Amin-Chalkogenkomplexen und den Alkylsilylchalkogeniden finden hauptsächlich Trialkylphosphinchalkogenide Anwendung.<sup>[142,167,197,200,211–227]</sup> Fast alle Verfahren zur Bildung von Phosphinchalkogeniden belaufen sich auf die einfache Umsetzung von elementarem Chalkogen mit dem ausgewählten Phosphin und gegebenenfalls einer Temperaturerhöhung unter Schutzgas.<sup>[167,197,200,211,223,225–227]</sup> Welches Phosphin zur Reaktion verwendet wird, richtet sich dabei nach dem Temperaturbereich der jeweiligen Reaktion und der damit verbundenen Aktivität der Präkursorkomponente in Bezug auf die Freisetzung des Chalkogens. Die Reaktivitäten der Komponenten sind neben dem sterischen Einfluss des Kohlenstoffrestes vor allem vom Charakter der Bindung zwischen dem Phosphor- und Chalkogenatom abhängig.<sup>[228]</sup> Während der Phosphor in den tertiären Verbindungen mit jedem Chalkogen fast tetraedrisch umgeben ist, so variieren die Bindungsverhältnisse jedoch stark. In der Literatur werden vorwiegend die Anteile der in Abb. 25 dargestellten mesomeren Grenzformen diskutiert, wobei hier vor allem die Bedeutung des  $\pi$ -Bindungsanteils im Vordergrund steht. Abb. 25a) zeigt die Entstehung einer  $\pi$ -Rückbindung, welche durch die Überlappung eines vollbesetzten p-Orbitals des Chalkogens mit einem leeren  $\sigma^*$ -Orbital des Phosphors (in  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie) ausgebildet wird. Wie stark diese Art der Bindung aus einem (Abb. 25b) II) oder gar mehreren p-Orbitalen (III) dabei involviert ist, kann nur indirekt belegt werden. Die Grenzstruktur (I) zeigt die  $\sigma$ -Bindung zwischen den Atomen.<sup>[229]</sup>



**Abb. 25:** a) Schematische Darstellung einer  $\pi$ -Rückbindung eines besetzten p-Orbitals eines Chalkogens in ein leeres  $\sigma^*$ -Orbital des Phosphors, b) mesomere Grenzformeln für die Bindungen eines Chalkogens zum Phosphor in tertiären Alkylphosphinchalkogeniden.<sup>[229]</sup>

So berichteten Hoff *et al.* über die Bindungsenergien der drei TBPX von 96 kcal/mol bei Schwefel, 75 kcal/mol bei Selen und 52 kcal/mol bei Tellur.<sup>[230]</sup> In diesen Studien zeigt sich, dass die Bindung des Phosphors an das schwerere Chalkogen schwächer wird. Mit

quantenmechanischen Rechnungen wurde dieser Sachverhalt ebenfalls von Sandblom *et al.* bestätigt. Ihre Arbeiten zeigen mit höherem Chalkogen eine Erhöhung der Bindungslänge zwischen Phosphor- und Chalkogenatom, welche einerseits durch die Größe des Chalkogens an sich und andererseits durch die vorherrschenden Bindungsverhältnisse bestimmt ist. Die erhaltenen Bindungsordnungen für diese Komponenten sind in Tab. 1 angegeben.<sup>[231]</sup>

**Tab. 1: Bindungslängen und Bindungsordnungen von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PX mit (X = O, S, Se, Te) nach Sandblom *et al.*. Die Bindungslänge in den Klammern ist experimentell bestimmt.**<sup>[231]</sup>

Substanz	Bindungslänge P-X [Å]	σ-Bindungsordnung	π-Bindungsordnung
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PO	1.497 (1.476)	1.4	0.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PS	1.945 (1.940)	1.0	0.6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PSe	2.083 (2.091)	0.9	0.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PTe	2.303 (2.368)	0.7	0.5

Laut Krauss *et al.* soll der Einsatz von sekundären Phosphinchalkogeniden das Wachstumsverhalten der Partikel positiv beeinflussen und die erhaltenen Ausbeuten deutlich steigern. Diese Beobachtungen wurden bei der Synthese von PbSe durch PbOL<sub>2</sub> mit TOPSe, Triethylphosphin-, Tri-*iso*-propylphosphin- oder Triphenylphosphinselenid bei 120 °C erhalten. Wurden hochreine Phosphine verwendet, fand keine Reaktion statt. Wurden käufliche Phosphine, mit produktionsbedingtem Anteil an sekundärer Komponente, genutzt, so entstand innerhalb weniger Minuten ein schwarzes Produkt, bestehend aus PbSe-QDs.<sup>[232]</sup>

Die Untersuchungen in Bezug auf die Reaktivitäten der einzelnen Phosphinchalkogenidpräkursoren sind vor allem für die Herstellung von Metallmischchalkogenidnanopartikel von Bedeutung. Um homogene Partikel zu erhalten, in denen die verschiedenen Chalkogene nebeneinander statistisch verteilt sind, ist es notwendig, dass ihre Aktivität im Wachstumsprozess der Partikel möglichst identisch ist. Während Nie *et al.* und Fang *et al.* interessante Ergebnisse der Zusammensetzung von Selenidtelluriden in Bezug auf den Einfluss des Verhältnisses von Metall zu Chalkogen oder des Injektionszeitpunktes präsentierten, so befassen sich jüngere Forschungsarbeiten von Vela *et al.* und Beard *et al.* mit der Lösung dieses Problems durch Austausch der Kohlenwasserstoffgruppen am Phosphoratom.<sup>[211,227,233,234]</sup> Nie *et al.* verwendeten als Vorlage eine Lösung aus CdO, HDA und TOPO, in welche bei 300 °C ein achtfacher Überschuss an verschiedenen Mischpräkursoren aus TOPSe und TOPTe injiziert wurde. Als Produkte wurden Mischchalkogenide erhalten, deren Zusammensetzungen mit den theoretisch vorhergesagten übereinstimmen.<sup>[234]</sup> Fang *et al.* erschufen durch Variation des Injektionszeitpunktes zweier einzelner TOPSe- und TOPTe-Lösungen bzw. der PbOL<sub>2</sub>-Lösung entweder, wie in Abb. 26 gezeigt, Mischkristalle oder Kern-Schale-Partikel. Die Mischkristalle wurden durch Zugabe des PbOL<sub>2</sub> zu TOPSe in Diphenylether bei 200 °C und einer erneuten Zugabe von TOPTe nach zehn Sekunden hergestellt. Die Reaktionszeit betrug in einem typischen Experiment

sechs Minuten. Durch eine Injektion des zweiten Chalkogenpräkursors nach vier bis fünf Minuten erhielten sie Kern-Schale-Partikel.<sup>[233]</sup>

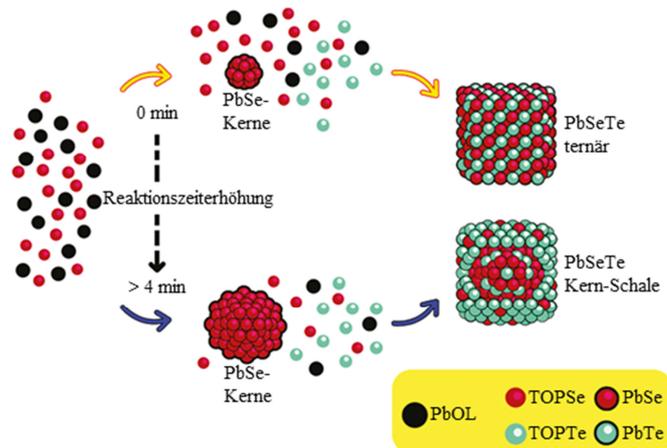


Abb. 26: Schematische Darstellung der Bildung von ternären Mischchalkogeniden (oben) und Kern-Schale-Partikeln (unten) nach Fang *et al.*<sup>[233]</sup>

Homogene QDs wurden von Beard *et al.* beschrieben. Abb. 27 zeigt die dabei entstehenden Produktzusammensetzungen in Abhängigkeit der verwendeten Chalkogenquellen. Die Synthesen wurden mit einer Injektion des dargestellten Mischpräkursors zu einer Lösung aus PbO, ÖS und ODE bei 140 °C durchgeführt. Die gelben Dreiecke in Abb. 27a) beschreiben die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von  $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$  bei TOPSe und TOPTe in Kombination mit DPP. Hier ist ein deutlicher Unterschuss des Selengehaltes im Produkt zu erkennen. Bei der Verwendung von  $\text{TMS}_2\text{Se}$  und TBPTe in Kombination mit DPP (braune Kreise) wird, ebenso wie bei der Nutzung der Silylkomponenten von Tellur (rote Quadrate), ein geringerer Unterschuss an Selen erhalten. Abb. 27b) zeigt ebenfalls bei den Silylverbindungen (blaue Kreise) die besten Resultate zur Herstellung von  $\text{PbS}_x\text{Te}_{1-x}$ . Bei  $\text{TMS}_2\text{S}$  und TBPTe mit DPP wird Durchweg mehr Schwefel erhalten (lilafarbene Quadrate). Abb. 27c) zeigt, dass bei Verwendung von  $\text{TMS}_2\text{S}$  in Kombination mit TOPSe ebenfalls durchgängig ein höherer Schwefelgehalt erhalten wird (grüne Dreiecke).<sup>[211]</sup>

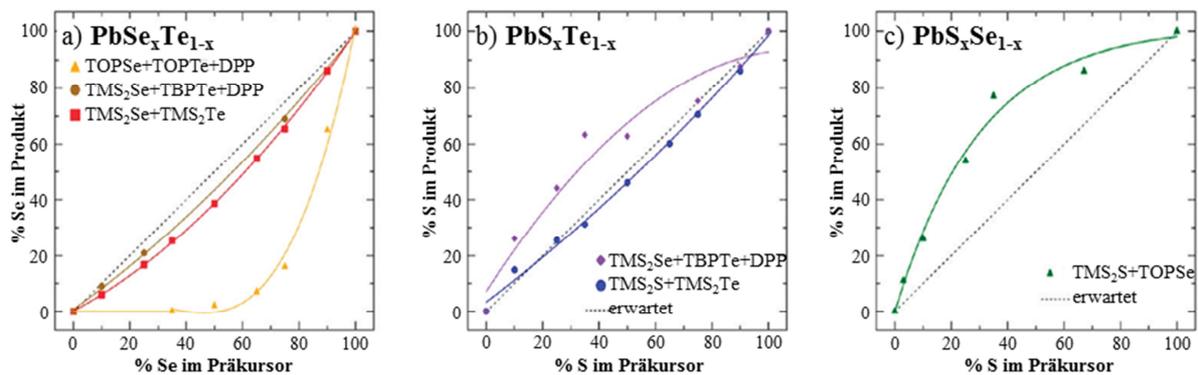


Abb. 27: Vergleich der Zusammensetzung der erhaltenen Bleimischchalkogenide in Bezug zu den verwendeten Chalkogenverhältnissen im Mischpräkursor. a)  $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , b)  $\text{PbS}_x\text{Te}_{1-x}$  und c)  $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ .<sup>[211]</sup>

Vela *et al.* verwendeten die in Abb. 28 gezeigten Phosphine zur Bildung von homogenen QDs des Typs  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Hierbei diente  $\text{CdO}$  in Verbindung mit  $\text{ÖS}$  als Präkursor, als zusätzliches Tensid fand Dioctylamin Anwendung. Gleichzeitig wurde durch die Auswertung der Versuchsdaten und den damit verbundenen quantenmechanischen Rechnungen eine Reaktivitätsreihenfolge der genutzten Phosphine, unabhängig vom jeweiligen Chalkogen Schwefel und Selen, aufgestellt. Dabei postulierten die Autoren, dass in der Reihe von Triphenoxyphosphin (TPP) über Diphenylpropylphosphin, TBP und TOP hin zu Tris(diethylamino)phosphin (TDA) die Bindungsstärke zum Chalkogen zunimmt und so die Reaktivität sinkt.<sup>[227]</sup>

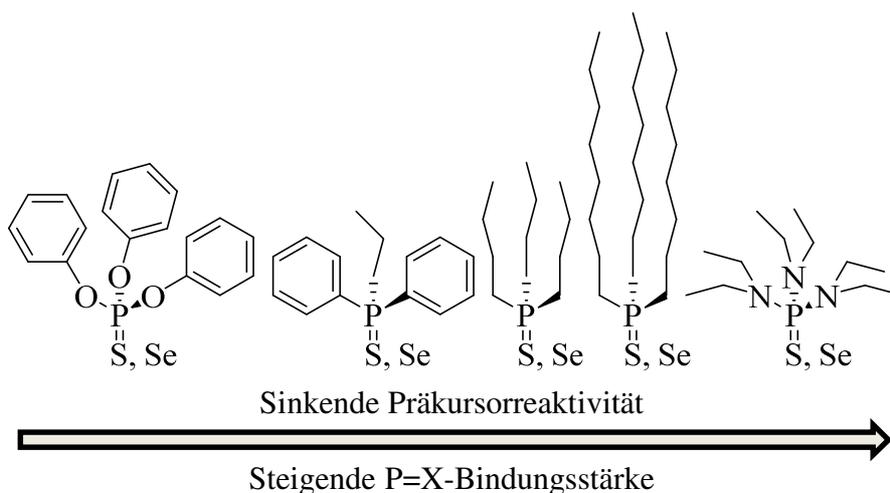


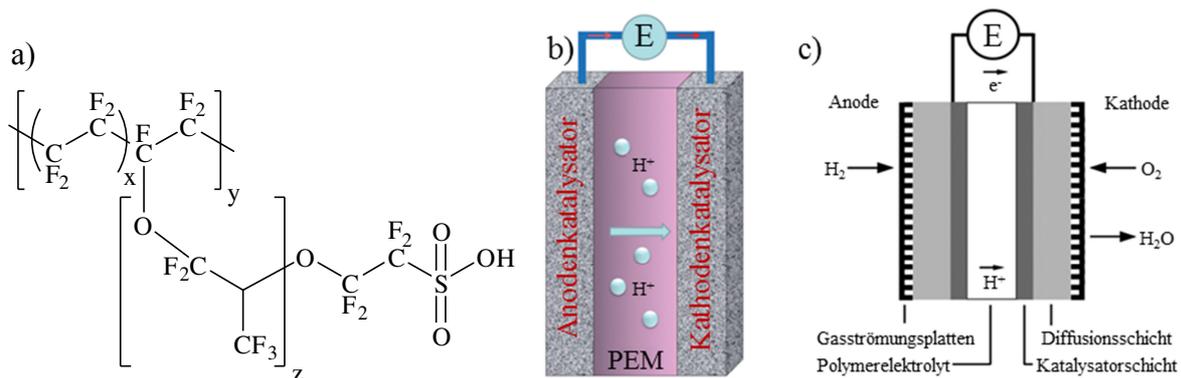
Abb. 28: Phosphinpräkursoren und deren Reaktivitäten in der Synthese von  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  nach Vela *et al.*<sup>[227]</sup>

Auch Versuche zu anisotropen Strukturen mit einem Zusammensetzungsgradienten sind von Vela *et al.* veröffentlicht worden. Dabei konnten je nach Verhältnis der Chalkogenpräkursor TOPS und TOPSe Nanostäbe mit unterschiedlichem Aspektverhältnis erzeugt werden. Hierzu wurde  $\text{ÖS}$  durch Octadecylphosphonsäure substituiert und die Reaktion zur Synthese der QDs bei  $320\text{ °C}$  anstelle von  $250\text{ °C}$  durchgeführt.<sup>[235]</sup>

## 1.5 Brennstoffzellentechnologie

Auch wenn die praktischen Arbeiten nicht bis zur Testung der hergestellten Nanochalkogenidpartikel auf ihre Eignung als Katalysatoren in Brennstoffzellenanwendungen fortgeschritten sind, so soll aufgrund der Vollständigkeit der theoretische Hintergrund dieser Technologie nicht unerwähnt bleiben. Die Brennstoffzelle stellt eine zukunftsweisende Technologie dar, in welcher chemische Energie auf direktem Weg in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Dazu werden sogenannte Brennstoffe, wie beispielsweise Wasserstoff oder Methanol, mit Sauerstoff in einer elektrochemischen Reaktion im Inneren der Zelle an einem Katalysator unter Energiegewinnung zu Wasser und  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Im

Vergleich zu den zahlreichen Zersetzungsprodukten im Verbrennungsmotor sind diese Substanzen nur wenig umweltschädlich.<sup>[236]</sup> Obwohl eine Vielzahl an verschiedenen Brennstoffzellentypen wie die Alkalische Brennstoffzelle (AFC), die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC), die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und die Oxid-keramische Brennstoffzelle (SOFC) entwickelt und getestet worden sind, so besitzt die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) aufgrund von bedeutenden Vorteilen wie einer hohen Ladungsdichte, einer geringen Betriebstemperatur sowie einer geringen Umweltschädlichkeit besondere Attraktivität hinsichtlich der Nutzung in mobilen Anwendungen.<sup>[237–242]</sup> Abb. 29a) zeigt den schematischen Aufbau einer solchen PEMFC, in der neben den bereits erwähnten Brennstoffen H<sub>2</sub> und Methanol auch andere kurzkettenige Kohlenstoffverbindungen wie Ethanol oder Ameisensäure umgesetzt werden können.<sup>[243]</sup> Dieser Typ nutzt im Gegensatz zu anderen Brennstoffzellen als Elektrolyt eine Membran, welche dazu führt, dass eine Mischpotentialbildung bei der Reaktion des Brennstoffes mit dem Oxidationsmittel weitestgehend unterdrückt werden kann.<sup>[236]</sup> Die eingesetzten Membranen bestehen vornehmlich aus dem Polymer Nafion<sup>®</sup>, welches in einer Copolymerisation aus Tetrafluorethylen und Perfluor-3,6-dioxo-4-methyl-7-octen-sulfonsäure erzeugt wird. Dieses Polymer weist bedingt durch den hohen Fluoranteil eine hohe chemische Beständigkeit auf und ist aufgrund der Sulfonsäuregruppen dazu in der Lage, Protonen von der Anodenseite zur Neutralisation der gebildeten Oxidionen zur Kathodenseite zu transportieren.<sup>[244]</sup> Das Herzstück einer solchen Brennstoffzelle ist der Zusammenschluss aus dieser Membran, den in direktem Kontakt stehenden verschiedenen Katalysatormaterialien auf der Anoden- und Kathodenseite und den leitfähigen Gasdiffusionsschichten. Diese sogenannte Membran-Elektrodeneinheit (MEA) ist in Abb. 29b) gezeigt.<sup>[245]</sup>



**Abb. 29:** a) Chemischer Aufbau einer Nafion<sup>®</sup>-Membran, b) schematischer Aufbau einer PEMFC und c) Aufbau einer MEA mit beidseitig angeschlossenen Gas-strömungsplatten.<sup>[242,243,248]</sup>

Die Standard-PEMFC arbeitet bei Temperaturen zwischen 70 °C und 90 °C und es muss darauf geachtet werden, dass die Membran zur Erhaltung ihrer hohen Protonenleitfähigkeit kontinuierlich mit Feuchtigkeit versorgt wird.<sup>[236]</sup> Ein entscheidender Parameter zur Betreibung solcher Brennstoffzellen ist ihr Kosten-Nutzen-Faktor, welcher bedingt durch den

hohen Preis des bislang als am reaktivsten angesehenen Edelmetallkatalysatorsystems aus Platin noch einen sehr geringen Wert aufweist.<sup>[247]</sup> Hinzu kommt die Anfälligkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid, welches schon in geringen Konzentrationen an der Oberfläche der Katalysatorschicht anbindet und deren Überspannung zur Umsetzung der Brennstoffe erhöht.<sup>[248,249]</sup> Obwohl auf der Kathodenseite ebenso wie auf der Anodenseite Katalysatoren zur erleichterten Umsetzung der Brennstoffe und des Oxidationsmittels eingesetzt werden, um dadurch den Nutzungsgrad der gesamten Einheit zu erhöhen, so ist die Reduktion des Sauerstoffs von besonderer Bedeutung. Die ORR tritt nämlich nicht nur auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnik auf, sondern findet auch in vielen weiteren Gebieten in Industrie und Technik Anwendung.<sup>[250–254]</sup>

### 1.5.1 Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)

Die ORR ist eine der fundamentalsten Reaktionen in der Elektrokatalyse und stellt gleichzeitig einen der bedeutendsten Vorgänge für eine Brennstoffzelle dar.<sup>[250–254]</sup> Die Reduktion des Sauerstoffs kann dabei in saurem oder alkalischem Milieu stattfinden und über zwei verschiedene Wege ablaufen: den direkten 4-Elektronentransfer und den indirekten 2-Elektronentransfer. Gleichung (2) und (3) zeigen die Reaktionen beim 4-Elektronentransfer im Sauren und im Basischen während der Reduktion, welche zu Wasser bzw. Hydroxidionen führen.<sup>[255,256]</sup>



Tritt ein 2-Elektronentransfermechanismus wie in Gleichung (4) und (5) auf, so entsteht anstelle der gewünschten Reaktionsprodukte im Sauren das sehr aggressive Intermediat  $\text{H}_2\text{O}_2$  und im Basischen das  $\text{HO}_2^-$ -Anion.<sup>[256,257]</sup>



Beide Zwischenprodukte können gemäß den vorhergehenden Gleichungen rückreagieren oder sich in einer Folgereaktion, vgl. Gleichung (6) und (7), unter Aufnahme von wiederum zwei Elektronen wie beim 4-Elektronentransfer zu Wasser bzw. Hydroxidionen umwandeln.<sup>[256,257]</sup>



An Platinkatalysatoren beispielsweise wird Sauerstoff im Sauren und im Basischen direkt in einem 4-Elektronenprozess zu Wasser reduziert, ohne dass dabei Wasserstoffperoxid freigesetzt wird.<sup>[258]</sup> Dementgegen wird im Sauren an amorphem und graphitartigem Kohlenstoff sowie an Gold ein 2-Elektronenmechanismus beobachtet, aufgrund dessen das

aggressive Intermediat den Katalysator schädigen kann und es zu dauerhaft auftretenden Überspannungen kommen kann. Zunehmend werden auch oxidische und dotierte Kohlenstoffverbindungen beschrieben, welche auch im Basischen dazu in der Lage sind, den bei Platin beobachteten 4-Elektronenweg zu katalysieren.<sup>[259–263]</sup> Diese Gegebenheiten führten zu zahlreichen Studien, in welchen in den vergangenen Jahren vorwiegend Untersuchungen an ganzen Katalysatormaterialgruppen zur Verwendung in der ORR gemacht wurden, um einen 4-Elektronenmechanismus bei der Umsetzung zu Wasser gewährleisten zu können. Damit verbunden wäre eine Kostenreduktion durch Substitution des Edelmetallkatalysators, eine Lebenszeitsteigerung durch die Vermeidung des oxidativen Stresses und eine höhere Leistungseffizienz durch die Verringerung an Überspannungen.<sup>[246]</sup>

## 1.5.2 Chalkogenide in der ORR

Eine der besagten Katalysatormaterialgruppen, neben den bereits erwähnten dotierten Kohlenstoffmaterialien und Oxiden, vorwiegend in Perowskit- und Spinellstruktur, besteht aus verschiedenen Kombinationen von den höheren Chalkogeniden der Übergangsmetalle Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Molybdän, Wolfram, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Palladium.<sup>[48,264–288]</sup> Die Chalkogenidionen können dabei aufgrund ihres weniger elektronegativen Charakters und der damit verbundenen Donorwirkung Änderungen in der elektronischen Struktur der Metalle hervorrufen, welche die Oberflächenreaktivitäten der Katalysatorpartikel erheblich beeinflussen und erhöhen können.<sup>[51]</sup> Prinzipiell können die Chalkogenidsysteme zur Verwendung in der ORR in zwei Kategorien unterteilt werden. Unter die erste Kategorie fallen die auf Ruthenium basierenden Verbindungen, deren Aktivität auf der von ihnen gebildeten Struktur mit Auftreten von Chevrel-Phasen basiert.<sup>[289]</sup> Zur Kostenreduktion werden darin auch andere preiswerte Metalle eingebaut.<sup>[270,284]</sup> Die zweite Gruppe ist die der edelmetallfreien Katalysatoren, in der die Diversität der aktiven Phasen deutlich größer ist. Werden wichtige Punkte in der ORR wie das Onset-Potential, das Halbstufenpotential und die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. des damit verbundenen Elektronentransfers der Rutheniumchalkogenide elementarem Platin gegenübergestellt, so ergeben sich vergleichbare Resultate. Das Onset-Potential von  $\text{Ru}_x\text{X}_y$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) liegt mit ca.  $0.85 \pm 0.05 \text{ V}$  um  $0.10 \text{ V}$  niedriger als das von Platin. Das Halbstufenpotential ist mit ca.  $0.65 \pm 0.05 \text{ V}$  um  $0.22 \text{ V}$  geringer und zeigt damit, dass die Reaktion der ORR an  $\text{Ru}_x\text{X}_y$  langsamer abläuft.<sup>[51]</sup> Die geringe Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist ein Indiz dafür, dass die Reaktion auch hier vorwiegend über den direkten 4-Elektronentransferprozess abläuft. Die edelmetallfreien Katalysatoren weichen wesentlich stärker von den für Platin erhaltenen Werten ab, weisen dafür allerdings auch wesentlich geringere Kosten als diese oder die auf Ruthenium basierenden Komponenten auf.<sup>[51,290]</sup> Ein weiterer großer Vorteil der chalkogenidischen Strukturen ist in der deutlich höheren Toleranz

gegenüber Vergiftungserscheinungen zu finden, was vor allem bei Verwendung von flüssigen Brennstoffen jenseits des Wasserstoffes von Bedeutung ist.<sup>[291–293]</sup>

## 1.6 Kombinatorik und Hochdurchsatz

Mit steigender Population und wachsendem Wohlstand wurden die Erwartungen an Wissenschaft und Technik immer fordernder und es war von großer Bedeutung, eine kontinuierliche Verbesserung bereits bekannter Werkstoffe oder die Entdeckung von gänzlich neuen Materialien und Technologien voranzutreiben. Um diesem Anspruch nachkommen zu können, mussten die Ansichten der Industriellen und Gelehrten eine Revolution von altbekannten Denkweisen hin zu neuen Innovationen durchlaufen. Einer der wichtigsten Pioniere auf diesem Gebiet der Anpassung war Joseph J. Hanak, welcher mit einer Veröffentlichung Anfang der Siebzigerjahre des 20. Jahrhunderts mit folgendem Zitat für Furore sorgte: „*The present approach to the search for new materials suffers from a chronic ailment, that of handling one sample at a time in the processes of synthesis, chemical analysis and testing of properties. It is an expensive and time-consuming approach, which prevents highly-trained personnel from taking full advantage of its talents and keeps the tempo of discovery of new materials at a low level. Significant increase in the productivity in materials research can be realised by abandoning this duplication of effort and adopting the concept of processing many different materials at the same time.*“<sup>[294]</sup> Seine Überlegung bestand demnach darin, die Produktivität zu erhöhen, indem mehrere Versuche zeitgleich durchgeführt und analysiert werden, um einen Überblick über einen größeren Einflussbereich zu bekommen. In Abb. 30 ist der konventionelle Weg dem Gedanken der Hochdurchsatzmethodik (HT-Methodik) gegenübergestellt.

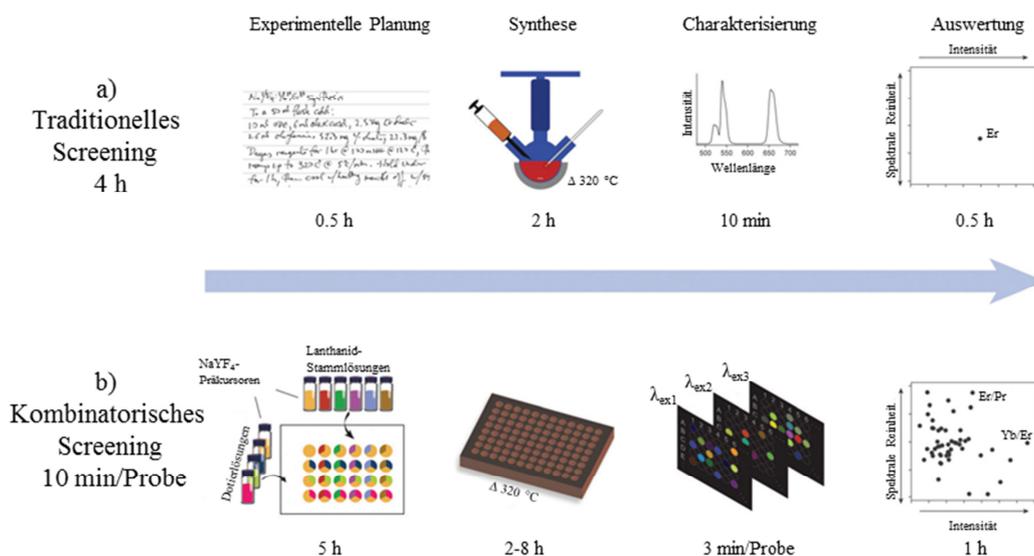


Abb. 30: Schrittweiser Arbeitsablauf für die Synthese und das Screening von optisch aktiven Nanopartikeln anhand a) des traditionell-konventionellen und b) des kombinatorischen HT-Verfahrens.<sup>[295]</sup>

Während sich der Arbeitsablauf in der traditionellen Form zuerst damit beschäftigt, ein Experiment theoretisch genau zu planen, anschließend praktisch durchzuführen, zu analysieren und die erhaltenen Messdaten genauestens auszuwerten, gestaltet sich der kombinatorische HT-Ansatz zugegeben dementsprechend komplizierter. Er stellt jedoch einen deutlich höheren Informationsgehalt in Bezug auf die analysierte Eigenschaft über eine Vielzahl von Verbindungen her. Hierbei wird herkömmlicherweise bei der Syntheseplanung nicht ein einzelnes Experiment, sondern direkt die Herstellungsmethodik einer Schar von Produkten konzipiert. Die Synthese aller Ansätze wird zeitgleich durchgeführt und deren Analyse entweder im Parallelverfahren oder über automatisierte, sequentielle Verfahren ausgeführt.<sup>[296,297]</sup> Klar differenziert werden muss hierbei zwischen den Begrifflichkeiten HT und Kombinatorik. HT bezieht sich lediglich auf die Anzahl der Experimente, welche durchgeführt werden, wohingegen Kombinatorik die Änderung der Komponenten eines Parameterraumes, jedoch nicht die Änderung der Werte dieser Komponenten bezeichnet.<sup>[298]</sup> Kombinatorische HT-Experimente unterteilen sich, wie in Abb. 31a) gezeigt, oft in verschiedene Stadien, deren Namen aus dem Englischen herrühren und so übernommen wurden. Die ersten Testungen der Materialien in Bezug auf ihre gewünschten physikalischen oder chemischen Eigenschaften werden als HT-Screening bezeichnet. Hier wird normalerweise zwischen einem Primary Screening, in welchem eine sehr hohe Anzahl an Substanzen oft sogar lediglich auf ein positives oder negatives Ergebnis getestet wird, und einem Secondary Screening unterschieden, in welchem die im Primary Screening aktiven Komponenten verfeinert werden um anschließend mit einer wesentlich aussagekräftigeren Verlässlichkeit im Hinblick auf ihre Tauglichkeit zur gewählten Anwendung evaluiert zu werden. Nach dem zweiten Screeningverfahren werden die aktiven Substanzen in einer konventionellen Messung zur Bestimmung ihrer genauen Leistungsfähigkeit analysiert und verglichen.<sup>[299]</sup> Führt dieses Verfahren zu einem im Labormaßstab zufriedenstellenden Produkt, so wird im nächsten Schritt ein Scale-Up zur Produktion von größeren Mengen zur Erprobung in einer Pilot-Anlage durchgeführt.<sup>[299]</sup> Entspricht die gefundene Substanz noch nicht den Vorstellungen von Aktivität und/oder Stabilität bezüglich ihres Verwendungszweckes, so kann basierend auf den durch das Data Mining gewonnenen Erkenntnissen eine neue Experimentreihe nach dem Design of Experiments (DoE), gestützt auf die gefundenen Leitsubstanzen, erdacht und der gesamte HT-Prozess erneut gestartet werden.<sup>[300]</sup> Als Data Mining wird dabei der Prozess der Auswertung der erhaltenen Daten hinsichtlich eines internen Zusammenhangs und dessen Nutzen zur Planung neuer Leitsubstanzen bezeichnet.<sup>[301]</sup> Das DoE bezeichnet eine Technik zur Planung bevorstehender Versuchsreihen unter Einbeziehung bereits bekannter Fakten aus der Literatur oder eigens getätigten Experimenten. Das Ziel des DoE ist es, ein möglichst gewinnbringendes Konzept der Synthesen hinsichtlich des Zusammenspiels verschiedenster produktbeeinflussender Parameter zu erarbeiten und mit vorzugsweise geringstem praktischem Aufwand

durchzuführen.<sup>[298]</sup> Eine auf den zuvor genannten Arbeitsschritten gestützte, klassisch-iterative Strategie zur kombinatorischen Findung eines neuen Katalysators ist in Abb. 31b) dargestellt.<sup>[300]</sup>

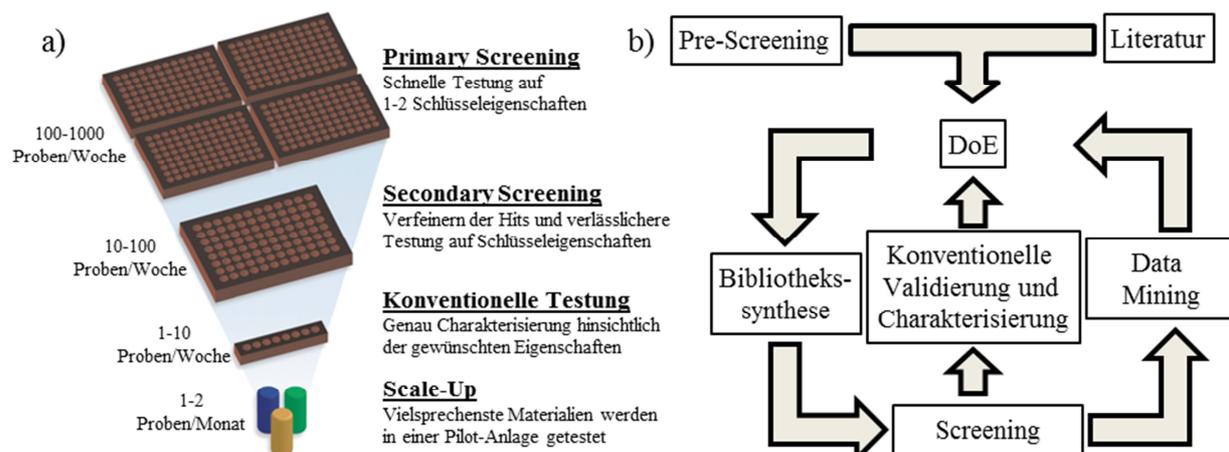


Abb. 31: a) Mehrstufiges HT-Experiment und b) iterative Strategie für die kombinatorische Entwicklung beispielsweise eines neuen Katalysators.<sup>[295,300,302]</sup>

## 1.7 WANDA und LTM-Reaktoren

Mit den beschriebenen Gedanken aus der kombinatorischen Chemie in Verbindung mit der HT-Methodik haben Chan *et al.* in Zusammenarbeit mit der Firma freeslate<sup>®</sup> ein automatisiertes System zur Darstellung kolloidaler Nanopartikelsysteme konstruiert, aufgebaut und getestet.<sup>[1,303]</sup> Getrieben von dem Gedanken, mit einer sehr hohen Genauigkeit eine Vielzahl an ähnlichen Verbindungen möglichst zeitgleich herstellen zu können, entwickelten die Wissenschaftler eine Mehrfachreaktoranlage, welche in der Lage ist, acht getrennte Ansätze bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten parallel zueinander durchzuführen. Die gesamte Anlage, welche nach ihrer Sinnhaftigkeit als Workstation for Automated Nanomaterials Discovery and Analysis, kurz WANDA, bezeichnet wurde und in Abb. 32 dargestellt ist, basiert auf dem Zusammenschluss einer altbewährten Pipettierrobotertechnologie mit dem neu erdachten Konzept des Low Thermal Mass-Reaktors (LTMR). Der mit einer Entnahme- (1) und mit einer beheizbaren Nadel (4) versehene Pipettierroboter aus der Symyx Technologies Core Module Serie ist darüber hinaus mit einem Greifarm zum Transport der Probenvials (4) ausgestattet und wurde aus Sicherheits- bzw. Handhabungsgründen in einer Handschuhbox platziert. Neben den Plätzen für Edukte und Produkte ist auf der Aufnahme das LTMR-Rack (2) und eine analytische Waage (3) auf der Arbeitsplattform des Roboters zu sehen. Auch eine Analyseneinheit Biotek Synergy4 Multifunction Microplate Reader zur Messung der Absorptions- und Photolumineszenzeigenschaften der erhaltenen Produkte ist ohne Kontakt mit Sauerstoff innerhalb des Aufbaus zu erreichen.<sup>[1,303]</sup>



Abb. 32: Workstation for Automated Nanomaterials Discovery and Analysis (WANDA), 1) Entnahmenadel, 2) LTMR-Einheit, 3) Analysenwaage und 4) Vial-Greifarm sowie beheizbare Nadel.<sup>[1]</sup>

Eine schematische Darstellung der gesamten LTMR-Einheit und eines einzelnen Reaktors ist in Abb. 33 gezeigt. Auch in dieser Zeichnung ist zu erkennen, dass die Reaktoren linear in einer Reihe angeordnet sind, vgl. Abb. 33a). Der Querschnitt durch den einzelnen Reaktor zeigt Teile des Innenlebens und lässt in etwa erahnen, wie dieser aufgebaut ist und welche Funktion die verschiedenen Komponenten haben (Abb. 33b)). Der Reaktorverschluss (1) weist drei Ein- bzw. Ausgänge auf, welche zur Evakuierung oder Begasung und zum Einlass der Entnahme- bzw. der beheizbaren Nadel dienen. In dem dunkelgrau dargestellten Abschnitt (2) sind ein Zu- und ein Ausgang für Reaktionsgase zu finden. Die Kühlkammer (4) wird hier durch die Konstruktion eines inneren und äußeren Mantels gebildet. Im inneren Mantel (5) befindet sich ein 40 mL Glasvial (3), welches als Reaktionsgefäß dient. Die Durchmischung des Reaktors erfolgt durch magnetisches Rühren vom Boden der Einheit aus. Der Nutzen des gezeigten Anschlusses (6) ist nicht beschrieben, dient aber sehr wahrscheinlich der Verbindung zum beheizbaren Reaktorkern.<sup>[1,303]</sup>

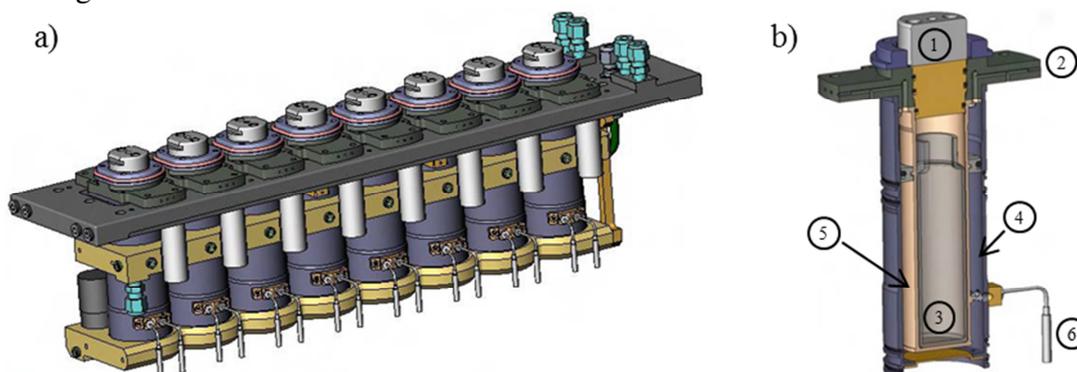


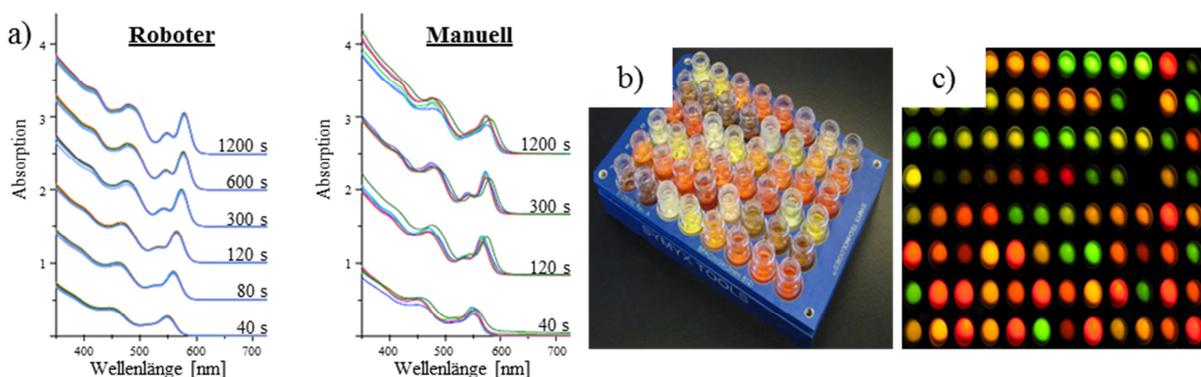
Abb. 33: a) Achtfach LTMR-Einheit, b) Querschnitt durch einen einzelnen Reaktor mit 1) Reaktorverschluss mit Gas- und Nadeldurchführung, 2) Reaktionsgasein- bzw. -auslass, 3) 40 mL Glasreaktionsgefäß, 4) Kühlkanal, 5) innerem, beheizbarem Kernmantel und 6) (eventuell) Anschluss der Reaktorkernheizung.<sup>[303]</sup>

Die Leistungsmerkmale der Reaktoreinheit sind eine individuelle Temperatursteuerung jedes Reaktors von bis zu 350 °C mit einer Aufheizrate von bis zu 40 °C/min und einer Abkühlrate von 60 °C/min mit Hilfe einer Stickstoffkühlung. Durch den gewählten Aufbau kann laut Chan *et al.* eine Kreuzkontamination der Reaktionsansätze verhindert werden. Worauf sich

diese Temperaturen beziehen bzw. an welchem Ort sich die Thermoelemente befinden, wird dabei nicht beschrieben. Um die Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Partikelsynthese der gesamten Anlage zu testen und mit den Ergebnissen der manuellen Synthesen zu vergleichen, wurden CdSe-Nanopartikel auf der Plattform sowie von Hand hergestellt und die Messergebnisse deren Absorptionsbanden gegenübergestellt. Um die Konsistenz innerhalb verschiedener Mehrfachsynthesen beurteilen zu können, wurden zwei Mehrfachansätze der gesamten Plattform untereinander betrachtet. Die Ergebnisse im Überblick sind in Tab. 2 und Abb. 34 zusammengefasst. Werden die wichtigen Eckdaten Durchmesser, Größenverteilung der Partikel, deren Konzentration und die Ausbeute der Reaktionen miteinander verglichen, so zeigt sich, dass die Robotersynthesen eine sehr große Reproduzierbarkeit in all diesen Punkten aufweisen. Bei der Gegenüberstellung der manuellen und der automatisierten Versuche zeigt sich, dass die Standardabweichungen (STW) bei den von Hand durchgeführten Experimenten einen deutlich höheren Wert aufweisen. Die dargestellten Absorptionsspektren zeigen im Fall der Handsynthese mit steigender Reaktionszeit eine deutlich erhöhte Diversität. Zur besseren Anschaulichkeit ist in Abb. 34b)+c) ein Bild von einer Probenplatte mit verschiedenen CdSe-Nanopartikel und eine Aufnahme der Fluoreszenzerscheinungen einer 96er-Mikrotiterplatte von CdSe- und CdTe-Nanopartikel gezeigt.<sup>[1,303]</sup>

**Tab. 2: Vergleich der wichtigsten Parameter der Mehrfachversuche zweier Robotersynthesen untereinander und Vergleich mit den manuellen Synthesen.**<sup>[303]</sup>

Eigenschaft	Roboter Lauf 1		Roboter Lauf 2		Manuell	
	Wert	STW [%]	Wert	STW [%]	Wert	STW [%]
Durchmesser [nm]	3.762(9)	0.2	3.768(9)	0.2	3.67(9)	2.5
Größenverteilung [%]	9.12(5)	0.5	9.17(5)	0.5	12(2)	16
Ausbeute [%]	75(2)	2.4	73(2)	3.4	85(8)	9.1
Partikelkonzentration [ $\mu\text{mol}$ ]	59(2)	2.7	57(2)	3.3	72(6)	7.8



**Abb. 34: a) Vergleich der Absorptionsspektren von verschiedenen zeitabhängigen Probenahmen der Mehrfachsynthesen von Roboter und Mensch, b) Probenplatte mit CdSe-Nanopartikel, c) Fluoreszenzbild verschiedener kolloidaler CdSe- und CdTe-Lösungen.**<sup>[303]</sup>

Weitere kombinatorische Studien, wie beispielsweise zur Kinetik der Bildung von CdSe-Partikeln, zu Emissionseigenschaften von Lanthanoid-dotierten Natriumyttriumfluoriden und zur thermischen Leitfähigkeit von polykristallinen CdSe-Filmen, folgten seit der Veröffentlichung der eigens von der Arbeitsgruppe Chan *et al.* in Kooperation mit freeslate<sup>®</sup> angefertigten automatisierten Syntheseplattform.<sup>[144,304,305]</sup>

## 1.8 Zielsetzung

Übergangsmetallchalkogenide (ÜMCs) im Nanometerbereich weisen aufgrund ihrer Größe und der damit verbundenen Bandstruktur in Kombination mit der vielseitigen katalytischen Aktivität des verwendeten Metalls heutzutage besondere Bedeutung in vielen Bereichen der Industrie und Technik auf. Angesichts der nahezu endlosen Zahl an verschiedenen Zusammensetzungen mit besonderer katalytischer Aktivität wäre es von bedeutendem Vorteil ein Verfahren zur Verfügung zu haben, welches es erlaubt in kurzer Zeit diverse Variationen dieser Substanzen zu synthetisieren und zu vermessen.

Vor diesem Hintergrund war es Ziel dieser Arbeit, eine HT-geeignete HIM zur kombinatorischen Darstellung nanoskaliger ÜMCs zu entwickeln und zu evaluieren. Als Ergänzung zur chemischen Komponente dieser Studie sollte ein spezieller Reaktortyp mit aktiver Kühlung für den Einsatz in einem automatisierten Parallelreaktorsystem erstellt werden. Dabei waren die Planung, die Konstruktion und die Realisierung des Aufbaus einer Synthesearbeitsplattform ebenfalls Gegenstand dieses Unterfangens. In einem ersten Schritt sollte die Darstellung der zur Nanopartikelsynthese verwendeten Präkursoren und deren Charakterisierung durchgeführt werden. Auf der Seite der Metalle galt es, möglichst gleichartige Vorstufen von Cadmium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer zu erzeugen. Die Chalkogenquellen sollten sich dabei aus diversen Phosphinen zusammensetzen. Als Prüfmethode sollten Standardverfahren wie die thermogravimetrische Analyse (TGA), die Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IR), die XRD und die NMR-Spektroskopie angewendet werden. Die Partikelsynthese gliederte sich zum einen in die Herstellung von Übergangsmetallmischchalkogeniden und zum anderen in die Synthese von Mischübergangsmetallchalkogeniden, wobei das primäre Augenmerk auf den schwefelhaltigen Verbindungen liegen sollte. Zur Umsetzung dieses Gedankens sollten Aktivitätstests in Bezug auf die Reaktivität der einzelnen Präkursoren eine tragende Rolle spielen. Als Analysetechniken sollten XRD, TEM, dynamische Lichtstreuung (DLS) und eine Art der Elementanalytik Anwendung finden. Eigens zur Automatisierung der Nanopartikelsynthesen sollte eine Reaktorart entwickelt werden, welche sich an die Arbeiten von Chan *et al.* anlehnt und nach dem gleichen Low Thermal Mass-Prinzip arbeitet.<sup>[1]</sup> Dabei stand die Findung eines zum Bau geeigneten Werkstoffes von geringer Dichte und hoher chemischer Stabilität in Kombination mit einer punktgenauen Kühlleistung im Vordergrund. Nach Testversuchen hinsichtlich der Stabilität und der Reproduzierbarkeit aller Reaktionsparameter sollte basierend auf diesem Reaktormodell eine Parallelreaktoranlage aus zehn separat beheiz- und aktiv kühlbaren Einzelreaktoren aufgebaut werden und in die Plattform eines Chemspeed ASW2000-Pipettierroboters integriert werden. Abschließend sollte die Tauglichkeit der gesamten Einheit zur Synthese von Nanochalkogeniden in einer automatisierten Mehrfachsynthese getestet werden.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Allgemeines

Ein Teil der in dieser Arbeit beschriebenen und diskutierten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit B. Sc. Lars-Arne Meyer, einem ehemaligen Bachelorstudent der Arbeitsgruppe Prof. Stöwe unter meiner Anleitung während seiner Abschlussarbeitszeit entstanden und in ähnlicher Form bereits schriftlich in dessen Bachelorarbeit „*Herstellung und Charakterisierung von nanoskaligen Übergangs- und Mischübergangsmetall-chalkogeniden*“ aus dem Jahre 2013 beschrieben. Die besagten Daten sind nicht eigens gekennzeichnet und können unterschiedliche Interpretationen der beschriebenen Messergebnisse beinhalten.

Bei den Ergebnissen der ATR-IR-Spektroskopie treten je nach abgezogenem Hintergrundspektrum und Zusammensetzung der Raumatmosphäre während den Messungen Signale von CO<sub>2</sub> (3500-3750 cm<sup>-1</sup>, 2250-2400 cm<sup>-1</sup>, 600-700 cm<sup>-1</sup>) und Wasser (3400-4000 cm<sup>-1</sup>, 1250-2000 cm<sup>-1</sup>) auf. Diese sind in den Auftragungen nicht eigens gekennzeichnet oder explizit im Fließtext erwähnt. Verschiedene Rietveldverfeinerungen sind nur bezüglich der Identifizierung der entstandenen Phasen aussagekräftig. Die Quantifizierung sowie die Bestimmung der KGs und Gitterparameter sind gegebenenfalls, bedingt durch einen zu hohen Untergrund in Kombination mit starken Reflexverbreiterungen, mit einem sehr großen Fehler behaftet und werden entweder nur unter bestimmten Voraussetzungen diskutiert oder nicht zur Diskussion verwendet. Die Beschreibungen befinden sich je nach Wichtigkeit in den betreffenden Kapiteln. Zusätzlich dazu befindet sich im Anhang in Kapitel 7.2 „*XRD-Referenzen und Verfeinerungsergebnisse*“ eine tabellarische Zusammenfassung aller aussagekräftigen Ergebnisse. Bei den Auftragungen sind des Weiteren in relevanten Fällen zusätzlich zu der Gesamtkurve auch die Anteile der partiellen Verfeinerungen auf Grundlage der einzelnen berechneten Reflexlagen aufgezeigt. Die KGs sind mit maximal einer Nachkommastelle angegeben. Die als Einwaage in den TGA-Experimenten verwendeten Massen sind aus Genauigkeitsgründen mit mehr als den standardmäßig drei signifikanten Stellen angegeben. Die DLS-Messungen werden, sofern nicht speziell erwähnt, hauptsächlich zum Überblick über die Verteilung der solvodynamischen Radien verwendet und nicht zu einer absoluten Aussage über die Größe der gemessenen Partikel. Die in den Messwerten angegebenen Fehler sind die von der Auswertesoftware beim Anfitzen der Daten errechneten relativen Peakweiten, welche einheitslos angegeben sind. Auch muss beachtet werden, dass das TEM nur Ausschnitte der Probe und nicht wie die DLS die Gesamtheit der Probe, sofern diese vollkommen dispergierbar ist, zeigt. Explizit sei an dieser Stelle deutlich darauf hingewiesen, dass die

Begriffe Kristallitgröße (aus der XRD), Partikelradius (aus den Elektronenmikroskopie- oder sonstigen bildgebenden Verfahren) und solvodynamischer Radius (aus der DLS) entweder klar voneinander differenziert sind oder basierend auf folgenden Gesichtspunkten miteinander verknüpft werden können. Die KG der jeweiligen Verbindung stammt aus den Rietveldverfeinerungen und stellt eine gemittelte Größe über alle Kristallite in dem gemessenen Probenvolumen dar. Ein Kristallkorn kann mehrere, verschieden große Kristallite enthalten, muss dies aber nicht. Die Partikelradien in der Diskussion der eigenen Ergebnisse stammen ausschließlich aus den TEM-Aufnahmen. Der solvodynamische Radius der Partikel beschreibt die einzelnen Partikelkerne bzw. Agglomerate dieser in Verbindung mit dem an der Oberfläche gebundenen Tensid und der Lösemittelhülle um diese Einheiten. Wird von einem Vergleich zwischen KG und Partikelradius gesprochen, so geschieht das aus zwei Gründen. Erstens kann bei den hier hergestellten Proben davon ausgegangen werden, dass bei einer hinreichend kleinen Partikelgröße jeder Partikel aus einem einzigen Kristallit besteht und somit als Nanoeinkristall aufgefasst werden kann. Diese Annahme liegt darin begründet, dass die Mobilität der Ladungsträger bei geringer Größe während des Syntheseprozesses und der vorherrschenden hohen Temperatur so hoch ist, dass Fehlstellen und energetisch ungünstige Versetzungen bis hin zur Bildung von Korngrenzen nahezu ausgeschlossen werden können. Zudem zeigen die TEM-Aufnahmen, dass die Partikel, vor allem die hergestellten Standards von CdS, CdSe und CdTe, fast ausschließlich aus jeweils nur einem Kristallit bestehen. Zweitens muss, sofern eine dementsprechend homogene Probe bezüglich der KG vorliegt, diese stets einen geringeren Wert als der beobachtete Partikelradius aufweisen, da ein Partikel mindestens aus einem Kristallit besteht. Bei der Gegenüberstellung von solvodynamischen Radien und Partikelgrößen werden stets das Tensid und die Lösemittelhülle mitberücksichtigt. Auch hier gilt, dass der gemittelte solvodynamische Radius prinzipiell größer sein muss als der betrachtete Partikeldurchmesser. Aus diesen Beschreibungen ergibt sich für die Beziehung zwischen gemitteltem solvodynamischen Radius und gemittelter KG die gleiche Annahme. Der solvodynamische Radius muss aus der natürlichen Gegebenheit heraus immer größer sein als die berechnete KG. Jeglichen Diskussionen in dieser Arbeit liegen, sofern nicht anders erwähnt, die hier beschriebenen Verhältnisse zu Grunde. Auch soll hier klargestellt werden, dass die Kapitel nicht in zeitlicher Aufeinanderfolge beschrieben sind. In den praktischen Arbeiten sind die Abschnitte teilweise parallel zueinander durchgeführt worden. Die Nomenklatur der Proben ist dabei folgendermaßen aufgebaut: Für die Ansätze der Metallmischchalkogenide gilt: Geplantes Produkt\_eingesetztes Phosphin-chalkogenid\_Reaktionstemperatur mit Angabe der Syntheseroute metallarm (a) oder metallreich (r)\_Reaktionszeit. Metallarm und metallreich sind dabei relative Begriffe, um die Syntheserouten voneinander zu unterscheiden. In beiden Routen wird stets mehr Chalkogen als Metall eingesetzt. Als Erklärungsbeispiel sei hier CdTe\_TDATE\_180a\_3 angeführt. Die gewünschte Verbindung CdTe wurde mit TDATE bei

180 °C nach der metallarmen Route (Metall/Chalkogen = 0.60 mmol/5.50 mmol) für 3 min erhitzt, anschließend auf RT abkühlen gelassen und aufgearbeitet. Für die Ansätze zum Proof of Principle wurde immer das jeweilige Tri-*n*-octylphosphinchalkogenid verwendet; es findet sich deshalb nicht in der Beschreibung des Probennamens. Ein Überblick über die Reaktionsbedingungen ist zu Anfang des Kapitels 2.3 „*Proof of Principle*“ gegeben. Bei der Herstellung der Mischmetallchalkogenide sind die Reaktionsbedingungen ebenfalls nicht im Namen vermerkt. Hier wurde die metallarme Methode in Verbindung mit TOPS und einer Reaktionstemperatur von 260 °C bzw. einer Reaktionszeit von 25 min verwendet. Zur Vollständigkeit sei hier noch einmal ein Beispiel nach einer metallreichen Route angeführt: CdS\_TPPS\_250r\_60. Dabei wurde die Verbindung CdS mit Hilfe des Phosphinsulfids TPPS bei 250 °C in 60 min bei einem Präkursorverhältnis von 2.80 mmol/5.50 mmol (Metall/Chalkogen) hergestellt. Aufgrund der Problematik in den Analysen der elementaren Zusammensetzung wurde in allen Angaben stets auf die Gesamtmenge an Metall normiert und diese wurde auf den Wert 1 gesetzt. Sofern die angegebenen Zusammensetzungen einen Fehler von ca. 30 % des Messwertes selbst aufwiesen, wurde der Gehalt an Schwefel mit S<sub>x</sub> beschrieben. Die genauen Fehlerwerte sind Kapitel 3 „*Experimenteller Teil*“ zu entnehmen. Die theoretisch berechneten Massenverluste in der TGA sind auf die Bildung eines stöchiometrischen Produktes bezogen.

## 2.2 Präkursorsynthese

Zu Anfang der Arbeit war es von großer Bedeutung, Syntheserouten für die Präkursoren, sowohl auf der Anionen- als auch auf der Kationenseite, mit einer möglichst einheitlichen Zusammensetzung zu entwickeln, um im folgenden Verlauf die Parameter für eine kombinatorische HT-Synthese auf einem geringen Niveau zu halten. Zu beachten war dabei die unterschiedliche Reaktivität der Präkursoren, vor allem im Anionenbereich, welche in der Literatur deutlich vom eingesetzten Chalkogen und der verwendeten Phosphinkomponente abhängig ist, vgl. Kapitel 2.2.3 „*Chalkogenpräkursoren und Reaktivitätstests*“. Auf der Seite der Metalle sollten, aufgrund der in der Literatur beschriebenen hohen Kristallinität der Reaktionsprodukte, ausschließlich Oleatpräkursoren Verwendung finden.

### 2.2.1 Metall(II)oleate

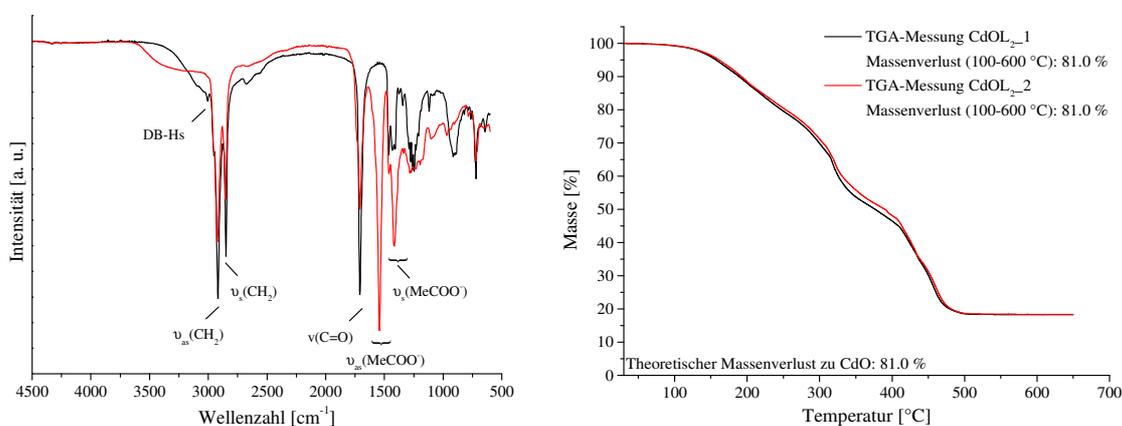
Zu Beginn der praktischen Durchführung wurde eine Vielzahl an verschiedenen Metallsalzen auf Eignung zur Herstellung von zweiwertigen OL-PLs getestet, siehe Anhang Kapitel 7.1.1 „*Auf Tauglichkeit zur Synthese von Metall(II)oleaten getestete Reagenzien*“. Im Vordergrund sollten dabei höchste Reinheit und möglichst quantitative Produktausbeuten stehen. Die Schwierigkeit der Synthese manifestierte sich einerseits in der nahezu nicht vorhandenen

Löslichkeit von kommerziellen Salzen in apolaren, hochsiedenden Lösemitteln und andererseits in der hohen Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Übergangsmetalle. Die Synthesen der reinen Metall(II)oleate ( $\text{MeOL}_2$ ) wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Vermeidung falscher Annahmen bei der Interpretation der Messdaten mindestens einmal wiederholt und verifiziert. In Kapitel 1.3 „*Metalloleate als Präkursoren für die HIM*“ wurden die gängigen Herstellungsverfahren auf diesem Gebiet beschrieben. Beim Vergleich dieser Arbeitsweisen und ihrer Ergebnisse miteinander ist festzustellen, dass es aufgrund verschiedener Sachverhalte sehr schwierig ist, einen hochreinen Oleatpräcursor oder eine OL-PL herzustellen. Die besten Ergebnisse wurden dabei durch Auflösen eines Oxides, entweder mit ÖS direkt oder in Kombination mit hochsiedenden Lösemitteln, erhalten. Auf diesem Weg ist bei geschickter Reaktionsführung gewährleistet, dass das metallhaltige Edukt niemals das zur Herstellung verwendete Gefäß verlässt, mit möglichst wenig zu anschließenden Synthesen nicht verwendeten Chemikalien in Berührung kommt und somit quantitativ und mit höchster Reinheit erhalten bleibt. Bedingt durch diese Überlegung gründen alle erdachten Verfahren auf der Umsetzung eines Feststoffes mit keiner reaktionsfremden oder einer sehr tief siedenden, später nicht genutzten Komponente, welche nahezu rückstandslos am Hochvakuum (HV) bei erhöhter Temperatur entfernt werden kann. Alle Schwingungsangaben bezüglich der Auswertung der aufgenommenen ATR-IR-Spektren von sowohl den Metallpräkursoren als auch den hergestellten chalcogenidischen Nanopartikeln basieren auf der hier angegebenen Literatur und sind in den einzelnen Kapiteln nicht vollständig wiederholt gekennzeichnet.<sup>[306–312]</sup>

### 2.2.1.1 Cadmium(II)oleat

Am apparativ einfachsten war die Synthese des  $\text{CdOL}_2$ -Präcursors, weil dieser aufgrund der hohen Redoxstabilität von Cadmiumkationen in der Oxidationsstufe +II und der Empfindlichkeit von CdO gegenüber schwachen Säuren bei steigender Temperatur ohne präparative Besonderheiten herzustellen war. Hierzu wurde CdO in einen Schlenk Kolben gegeben und mit ODE und ÖS benetzt. Die entstandene Suspension wurde zur Entfernung von gelöstem und adsorbiertem Sauerstoff am HV entgast und anschließend unter Schutzgas auf 290 °C erhitzt. Das während der Reaktion entstandene Wasser wurde unter Vakuum bei erhöhter Temperatur in einer Kühlfalle ausgefroren.<sup>[1]</sup> Die Lösung wurde, wie alle anderen Metallpräkursoren auch, mit einer Konzentration von 200 mmol/L (Volumenkontraktion nicht berücksichtigt) synthetisiert, unter Argon gelagert und für die Nanopartikelherstellung verwendet. Die Charakterisierung der  $\text{MeOL}_2$ -PLs gestaltete sich sehr schwierig, bedingt durch die Anwesenheit des Lösemittels ODE und des zusätzlichen Äquivalentes an ÖS, welches zum einen sicher stellen sollte, dass jedes Metall auch über genug Liganden verfügt, um in Lösung sein bevorzugtes Ligandenfeld aufzubauen, und zum anderen der Oberflächenstabilisierung der Nanopartikel diene. Im ATR-IR-Spektrum wurden zahlreiche Banden von

den intensiven Schwingungen der ÖS überlagert und in der TGA wurden wegen des geringen Dampfdruckes des ODE nicht aussagekräftige Messkurven erhalten.<sup>[313]</sup> Um diese Gegebenheiten zu umgehen, wurde der Präkursor nach gleichem Verfahren und unter gleichen Bedingungen in Reinform, ohne Lösemittel und ohne zusätzliches Äquivalent an ÖS, hergestellt. Zur Evaluation des Gewichtsverlustes während den TGA-Messungen und zur Ermittlung der Reinheit des Präkursors wurde eine größere Menge der Substanz mit gleichem Temperaturprogramm und unter gleicher Reaktionsatmosphäre im Muffelofen behandelt und der entstandene Rückstand röntgenographisch untersucht. Der Vergleich der Schwingungsspektren des CdOL<sub>2</sub>-Präkursors und der ÖS ist in Abb. 35 (links) dargestellt. Zu höheren Wellenzahlen (3600-2400 cm<sup>-1</sup>) hin sind die Schwingungen des langen Kohlenstoffrestes und der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der ÖS zu sehen. Bei 3005 cm<sup>-1</sup> ist die Schwingung der Doppelbindungswasserstoffe (DB-Hs) in *cis*-Stellung zueinander, welche nur im Fall der reinen ÖS auftritt, erkenntlich. Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen sind bei 2923 cm<sup>-1</sup> und 2852 cm<sup>-1</sup> zu finden. Die Carbonylgruppe der Carbonsäure schwingt, sowohl in reiner Form als auch mit geringerer Intensität im Cadmiumpräkursor, bei 1708 cm<sup>-1</sup>. Die Änderungen in Lage und Form der Carboxylgruppenschwingungen der reinen ÖS und des CdOL<sub>2</sub> zeigen deutlich, dass eine Reaktion stattgefunden hat und eine starke Wechselwirkung zwischen der metallischen und der organischen Komponente besteht. Die neu entstandenen Schwingungsbanden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppen treten bei 1542 cm<sup>-1</sup> und 1416 cm<sup>-1</sup> auf.<sup>[309]</sup>



**Abb. 35:** Links: Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner ÖS (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten CdOL<sub>2</sub>-Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind. Ein vollständig beschriebenes ATR-IR-Spektrum der ÖS befindet sich im Anhang. Rechts: TGA-Messungen zweier synthetisierter CdOL<sub>2</sub>-Präkursoren für die Analyse (Einwaagen: CdOL<sub>2</sub>\_1: 14.4504 mg (schwarz), CdOL<sub>2</sub>\_2: 15.8903 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes bei quantitativer Zersetzung des Präkursors zu CdO.

Die TGA-Messungen wurden, um zu gewährleisten, dass der im Präkursor enthaltene Kohlenstoff möglichst quantitativ verbrannt wurde, unter synthetischer Luft durchgeführt. In

Abb. 35 (rechts) ist der Massenverlust zweier synthetisierter CdOL<sub>2</sub>-Präkursoren mit einer Aufheizrate von 2.00 °C/min dargestellt. In beiden Fällen wurde ein Massenverlust von etwa 81.0 % im Temperaturbereich von 100-600 °C vorgefunden, was mit dem theoretischen Massenverlust bei vollständiger Zersetzung zu CdO nahezu vollkommen übereinstimmt. Die TGA zeigte fünf Stufen im Verlauf der Massenverlustkurve des Präkursors während der Messungen, welche sich über einen Temperaturbereich von 100 °C bis ca. 530 °C erstrecken. Welche Zersetzungsprodukte dabei in welchen Temperaturbereichen entstanden, ist im Allgemeinen irrelevant für die Charakterisierung der Präkursoren, wurde lediglich zusätzlich an einem zufällig ausgewählten Beispiel durchgeführt und ist in Kapitel 2.2.2 „TGA-MS-Untersuchungen zur Präkursorzersetzung“ beschrieben.

Bei der Betrachtung des Röntgendiffraktogrammes in Abb. 36, welches aus dem Rückstand der im Muffelofen behandelten Präkursorprobe aufgenommen wurde, fällt auf, dass kein reinphasiges Produkt entstanden war. Rietveldverfeinerungen ergaben, dass ein Gemisch aus ca. 97.3 % CdO, 1.11 % Cd<sup>0</sup> und 1.59 % CdO<sub>2</sub> entstanden war, welches jedoch zu nahezu selbigem Gewichtsverlust führen würde. Warum trotz der langsamen Abkühlung im Muffelofen nicht ausschließlich das thermodynamisch stabilste Produkt (CdO) der drei Verbindungen entstanden ist, bleibt dabei ungeklärt.

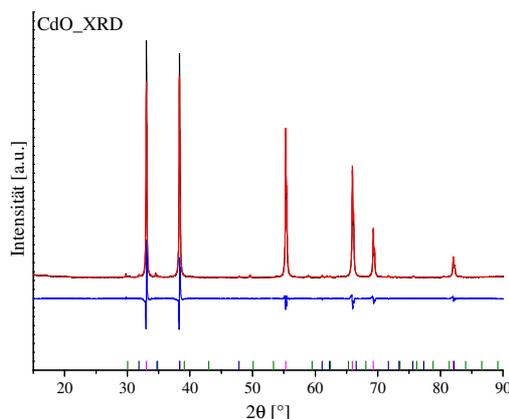
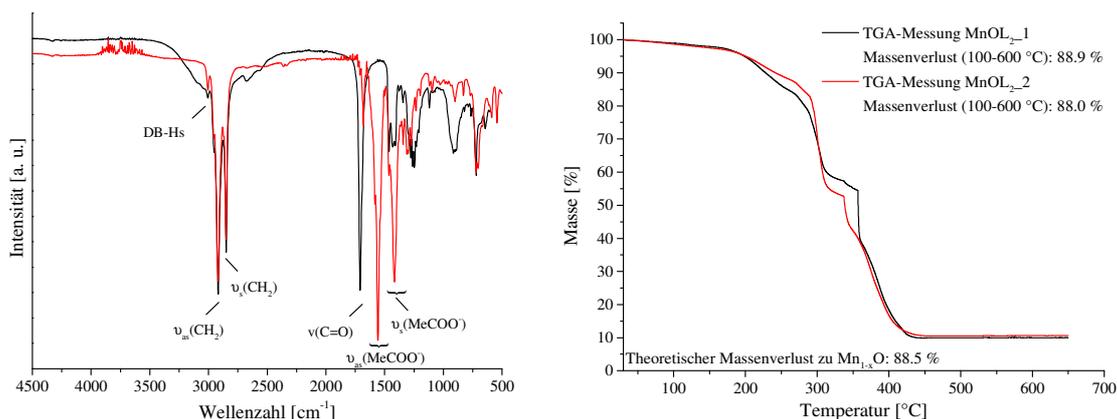


Abb. 36: Rietveldverfeinerung (rot) von CdO\_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von CdO (*Fm* $\bar{3}$ *m*, rosa) ICSD# 24802, Cd (*P6*<sub>3</sub>/*mmc*, olivgrün) ICSD# 64702, CdO<sub>2</sub> (*Pa* $\bar{3}$ , marineblau) ICSD# 36151 und der Differenzkurve (blau).

### 2.2.1.2 Mangan(II)oleat

Die Herstellung der MnOL<sub>2</sub>-PL durch Erhitzen von dispergiertem, grünem Mn<sub>1-x</sub>O in ODE und ÖS nach der CdOL<sub>2</sub>-Route verlief bei MnOL<sub>2</sub> auch über mehrere Stunden am Rückfluss ohne Erfolg. Gleiches gilt für die Synthese über MnAc<sub>2</sub>-Tetrahydrat. Durch die verhältnismäßig hohe Menge an Wasser von vier Äquivalenten pro Äquivalent Mn<sup>2+</sup> kam es aufgrund der hohen Reaktionstemperatur von 290 °C zu sehr starken, unkontrollierbaren „Siedexplosionen“, welche eine große Gefährdung für die verwendete Glasapparatur darstellten und deswegen zum Abbruch der Reaktion führten. Der Grundgedanke zur letztendlich angewendeten Methode war es, ein leicht siedendes Lösemittel zu nutzen, um

MnAc<sub>2</sub>-Tetrahydrat unter der Prämisse, dass der pH-Wert des entstandenen Produktes zur Gewährleistung der Stabilität der Oxidationsstufe +II im sauren Bereich lag, zu lösen, mit der höher siedenden ÖS zu versetzen und die leichter flüchtige Komponente, inklusive Wasser, anschließend am Rotationsverdampfer zu entfernen. Ausgehend von dieser Idee wurde das Salz in Eisessig gelöst, mit ÖS versetzt und bei geringer Temperatur und niedrigem Druck am Rotationsverdampfer wieder von Essigsäure und Wasser befreit. Der erhaltene zähflüssige, leicht rosafarbene Rückstand wurde sofort in trockenem ODE aufgenommen, an eine Schlenklinie transferiert und dort abwechselnd mit Argon und am HV behandelt. Nach einer Stunde am HV bei 70 °C wurde der Präkursor nochmals für zehn Minuten auf 290 °C und danach weitere zwei Stunden bei 70 °C am HV gehalten. Auf diese Weise wurde eine rosafarbene bis leicht bräunliche MnOL<sub>2</sub>-PL erhalten. Der Präkursor für die Analyse wurde ohne ODE und ohne Erhitzen auf 290 °C synthetisiert und anschließend, auf die gleiche Art wie CdOL<sub>2</sub> und alle anderen Oleate, charakterisiert. Das ATR-IR-Reflexionsspektrum, vgl. Abb. 37 (links), zeigt neben den Signalen für die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungsbanden der Methylengruppen (2918 cm<sup>-1</sup> und 2840 cm<sup>-1</sup>) im Gegensatz zum Cadmiumäquivalent auch die *cis*-DB-H-Schwingungen an.



**Abb. 37:** Links: Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner ÖS (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten MnOL<sub>2</sub>-Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Rechts: TGA-Messungen zweier synthetisierter MnOL<sub>2</sub>-Präkursoren für die Analyse (Einwaagen: MnOL<sub>2</sub>\_1: 7.0953 mg (schwarz), MnOL<sub>2</sub>\_2: 13.8391 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes bei quantitativer Zersetzung des Präkursors zu Mn<sub>1-x</sub>O.

Auffällig ist zudem, dass die Signale der Carbonylschwingung von 1708 cm<sup>-1</sup> auf 1680 cm<sup>-1</sup> verschoben sind, was darauf hindeutet, dass eventuell eine zusätzliche, sehr starke Wechselwirkung zwischen dem negativ polarisierten Sauerstoff und einem positiven Metallzentrum bestehen könnte.<sup>[314]</sup> Die Banden für die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen liegen aufgespalten bei 1583 cm<sup>-1</sup>, 1558 cm<sup>-1</sup> und bei 1415 cm<sup>-1</sup>.<sup>[309]</sup> Die Massenverluste während der TGA-Messungen der MnOL<sub>2</sub>-Präkursoren, siehe Abb. 37 (rechts), belaufen sich auf 88.0 % und 88.9 %, wobei der theoretische Massenverlust zu

Mn<sub>1-x</sub>O 88.5 % beträgt. Die Unterschiede im Verlauf der Kurven sind auf die für die Analyse eingewogenen Massen, durch welche die thermischen Ereignisse leicht zeitverschoben auftreten können, zurückzuführen (MnOL<sub>2\_1</sub>: 7.0953 mg, MnOL<sub>2\_2</sub>: 13.8391 mg). Wie bei der Verbrennung des CdOL<sub>2</sub> treten auch hier fünf Stufen in der TGA-Messkurve auf. Besonders auffällig ist, dass es bei 357 °C (rote Kurve) bzw. 337 °C (schwarze Kurve) zu einem sprunghaftigen Gewichtsverlust kommt, welcher von der explosionsartigen Zersetzung eines intermediär gebildeten Produktes stammen könnte. In der Verfeinerung des Röntgendiffraktogramms des im Muffelofen behandelten Präkursors zeigt sich, dass unter den gewählten Bedingungen ein mindestens zweiphasiges Gemisch aus Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstanden ist, vgl. Abb. 38. Mit deutlichem Überschuss liegt der Hauptanteil bei der Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase. Wichtig ist zu bemerken, dass die Abkühlung unter Stickstoff, während der es keine signifikante Gewichtsveränderung der Proben gab, in der TGA mit einer Abkühlrate von 20.0 °C/min und im Muffelofen lediglich mit einer natürlichen, viel geringeren und inhomogeneren Abkühlrate von maximal 5 °C/min an Luft stattfand. Hinzu kommt, dass durch den Spülgasvolumenstrom von 20.0 mL/min der prozentuale Anteil an Sauerstoff in der Reaktionskammer leicht verringert wurde und so eine vergleichsweise leicht reduzierend wirkende Atmosphäre geschaffen wurde. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Abkühlung im Ofen wesentlich zur Entstehung des Produktes beiträgt und diese gerade ein Element wie Mangan, welches in der Wahl seiner Oxidationsstufen eine extreme Empfindlichkeit auf unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke aufweist, beeinflusst wird. Es ist davon auszugehen, dass auch der MnOL<sub>2</sub>-Präkursor, wie die TGA zeigt, sehr rein ist. Die gute Anpassung und die niedrigen Reflexintensitäten von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lassen schlussfolgern, dass auch während der Behandlung im Muffelofen nur sehr geringe Anteile an Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entstanden sind.

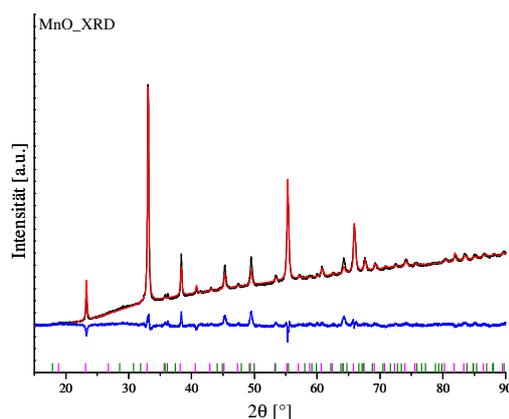
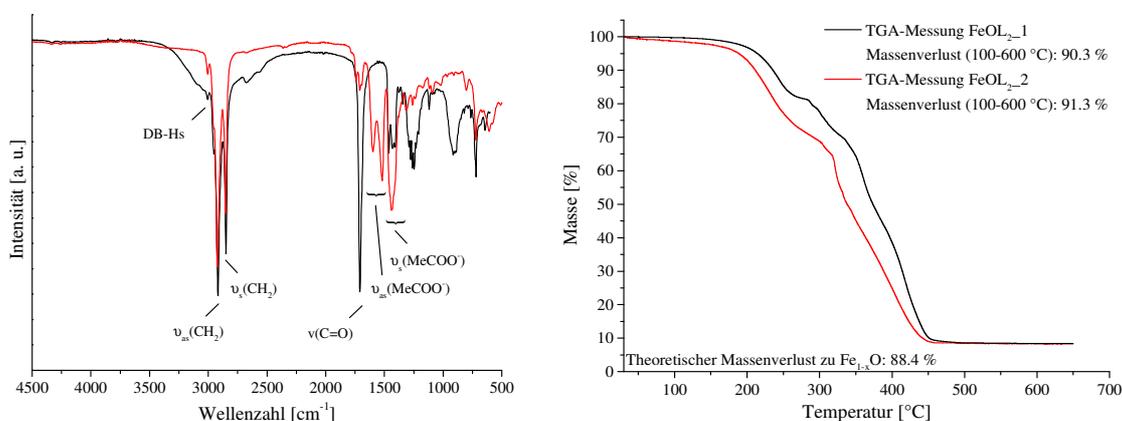


Abb. 38: Rietveldverfeinerung (rot) von MnO\_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Ia*  $\bar{3}$ , rosa) ICSD# 76087, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*I4*<sub>1</sub>/*amd*, olivgrün) ICSD# 77478 und der Differenzkurve (blau).

### 2.2.1.3 Eisen(II)oleat

Die Synthese eines geeigneten FeOL<sub>2</sub>-Präkursors gestaltete sich zu Anfang dieser Arbeit sehr schwierig. Allem voran wurde versucht, die gleiche Route wie bei der Herstellung des

CdOL<sub>2</sub>-Präkursors zu nutzen. Auf diesem Weg konnte das schwarze Fe<sub>1-x</sub>O-Pulver aber auch bei längerem Kochen am Rückfluss nicht in Lösung gebracht werden. Ebenfalls wurde versucht, wasserfreies FeAc<sub>2</sub> auf die Art wie MnAc<sub>2</sub> in Eisessig zu lösen und mit ÖS zu versetzen. Hierbei wurde jedoch aufgrund des sauren Milieus das zweiwertige Eisen so schnell oxidiert, dass eine deutliche Rotfärbung der Lösung zu erkennen war und der Präkursor keinesfalls in Reinform erhalten werden konnte. Der Versuch, das aufgrund der durch den Liganden verursachten Oxidationsstabilität des Fe<sup>2+</sup>, oft in Festkörpersynthesen als Vorstufe genutzte Eisen(II)oxalat als Präkursor zu verwenden, schlug nach beiden oben genannten Methoden ebenfalls fehl. Die FeOL<sub>2</sub>-PL und das FeOL<sub>2</sub> für die Analyse konnten erstmals bei Verwendung von FeAcac<sub>2</sub> mit hoher Reinheit hergestellt werden. Der Grundgedanke bei der Synthese war die Veränderung des Gleichgewichtes zwischen der Komplexbildung von Acetylaceton mit Fe<sup>2+</sup> hin zu ÖS mit Fe<sup>2+</sup> bei erhöhter Temperatur. Beim Aufheizen der Reaktionslösung über den Siedepunkt von freiem Acetylaceton wird eine Verschiebung der Verhältnisse erzwungen und das Gleichgewicht auf Seiten des Fe<sup>2+</sup>-ÖS-Komplexes gebracht. Um die Ergebnisse verifizieren zu können, wurden wie bei allen Metallvorstufen auch mit dem erhaltenen tiefbraunen, wachsartigen Feststoff TGA-, ATR-IR- und XRD-Messungen durchgeführt. Abb. 39 (links) zeigt die ATR-IR-Spektren des FeOL<sub>2</sub>-Präkursors und der reinen ÖS. Im hohen Wellenzahlbereich ist hier auffällig, dass die Schwingungsbande der *cis*-DB-Hs (3004 cm<sup>-1</sup>) beim Eisenpräkursor ebenso deutlich zu erkennen ist wie in freier ÖS.



**Abb. 39:** Links: Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner ÖS (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten FeOL<sub>2</sub>-Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Rechts: TGA-Messungen zweier synthetisierter FeOL<sub>2</sub>-Präkursoren für die Analyse (Einwaagen: FeOL<sub>2</sub>\_1: 1.8813 mg (schwarz), FeOL<sub>2</sub>\_2: 12.1035 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes bei quantitativer Zersetzung des Präkursors zu Fe<sub>1-x</sub>O.

Die Intensität der Carbonylbande bei 1740-1693 cm<sup>-1</sup> ist sehr gering im Vergleich zur ÖS und das Signal ist wahrscheinlich aufgrund der Symmetrieänderung in der Carboxylgruppe aufgespalten. Ebenso kann in Betracht gezogen werden, dass es zu zwei unterschiedlich

angebundenen Carboxylatspezies gekommen sein kann und das Signal keine Doppelbande, sondern zwei einzelne Banden von zwei unterschiedlich angebundenen Zuständen darstellt. Die Schwingungsbanden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppen sind sehr deutlich bei  $1598\text{ cm}^{-1}$ ,  $1519\text{ cm}^{-1}$  und  $1438\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Auch die Ergebnisse der TGA, siehe Abb. 39 (rechts), zeigen, dass die synthetisierten FeOL<sub>2</sub>-Präkursoren eine hohe Reinheit aufweisen. Der Unterschied im zeitlichen Verhalten der Massenverluste der Präkursoren ist wieder darauf zurückzuführen, dass bei der zweiten Messung wesentlich mehr Masse an Präkursor verwendet wurde. Der theoretische Massenverlust bei der quantitativen Bildung von Fe<sub>1-x</sub>O mit 88.4 % liegt unter den erhaltenen Werten von 90.3 % und 91.3 % (100-600 °C). Unter der Annahme, dass sich auch in der TGA Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden würde, wäre der theoretische Massenverlust auf 87.1 % gesunken. Bei der Zersetzung zu metallischem Eisen wäre ein Gewichtsverlust von 91.0 % zu verzeichnen. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass der Präkursor während der Synthese zu schnell in einem so hohen Maße viskoser geworden ist, dass Reste des Acetylacetons auch im HV keine Möglichkeit mehr hatten, den erhärteten Feststoff zu verlassen, darin eingeschlossen wurden und erst wieder während der Messung beim Schmelzen austreten konnten. Dieses Phänomen würde zu dem beobachteten höheren Massenverlust führen. Die im Ofen behandelte Probe zeigte im Diffraktogramm (Abb. 40) als einzige kristalline Phase Hämatit an. Der theoretische Massenverlust würde sich bei der Entstehung von reinem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 87.1 % belaufen. Ebenso wie schon bei Mangan zuvor, ist mit großer Wahrscheinlichkeit die im Muffelofen entstandene Phase auf den Unterschied im Abkühlprogramm und der atmosphärischen Zusammensetzung von diesem und während der TGA-Messung zurückzuführen. Dennoch ist die Abweichung von ca. 1.9 % (FeOL<sub>2\_1</sub>) bis 2.9 % (FeOL<sub>2\_2</sub>) des in der TGA beobachteten Massenverlustes beim Vergleich mit dem theoretischen Massenverlust relativ groß und es muss davon ausgegangen werden, dass wie zuvor beschrieben nicht jedes gebildete Acetylacetonmolekül den stark viskosen Präkursor verlassen konnte.

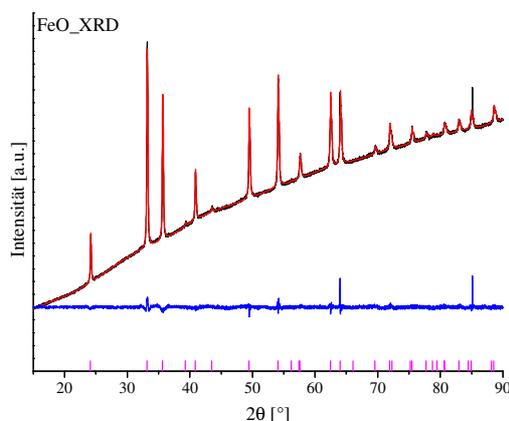
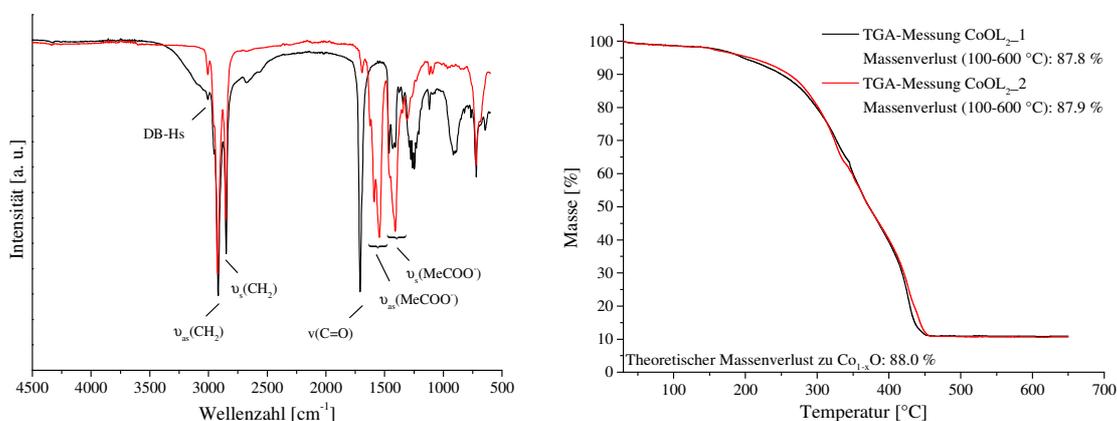


Abb. 40: Rietveldverfeinerung (rot) von FeO\_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $R\bar{3}c$ , rosa) ICSD# 15840 und Differenzkurve (blau).

### 2.2.1.4 Cobalt(II)oleat

Infolge der Instabilität von Cobaltionen mit der Oxidationsstufe +II in Form von Komplexen im Beisein von Sauerstoff war die Synthese nicht auf die gleiche Art wie für Mangan durchführbar. Anstelle der tiefvioletten Lösung wurden hierbei braun-grüne, sehr intensiv gefärbte Cobalt(II,III)-Mischlösungen erhalten. Auch die Synthese aus  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$  nach der  $\text{CdOL}_2$ -Route war bei mehrstündigem Kochen am Rückfluss nicht reproduzierbar. Letztendlich wurde zur Herstellung des Präkursors  $\text{Co}(\text{OH})_2$  verwendet, welches bei Erhitzen auf  $290\text{ }^\circ\text{C}$  unter Schutzgas mit ÖS in ODE eine klare, tiefviolette Lösung als Produkt lieferte. Auch der Präkursor für die Analyse konnte leicht auf gleiche Weise mit zwei Äquivalenten ÖS und ohne ODE synthetisiert werden. Die ATR-IR-Reflexionsspektren sind im Vergleich zur reinen ÖS in Abb. 41 (links) dargestellt. Während es bei hohen Wellenzahlen, wie bei den anderen Metallpräkursoren, keine Unterschiede zur ÖS gibt, ist die Carbonylschwingung wie im Falle von Mangan auch hier zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben ( $1691\text{ cm}^{-1}$ ). Die neu und intensiver auftretenden Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppe zeigen eine hohe Aufspaltung bei  $1624\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1544\text{ cm}^{-1}$  und  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Die TGA-Messkurven zweier  $\text{CoOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse, vgl. Abb. 41 (rechts), zeigen Massenverluste von  $87.8\%$  und  $87.9\%$  an, wobei der bei Zersetzung zu  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$  beobachtete theoretische Massenverlust von  $88.0\%$  sehr gut mit diesen Resultaten übereinstimmt. Ebenfalls ist auffällig, dass sich die vier Zersetzungsstufen deutlich weniger voneinander abtrennen als in den Kurven der anderen Präkursoren.



**Abb. 41:** Links: Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner ÖS (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten  $\text{CoOL}_2$ -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Rechts: TGA-Messungen zweier synthetisierter  $\text{CoOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen:  $\text{CoOL}_2$ \_1: 4.2031 mg (schwarz),  $\text{CoOL}_2$ \_2: 3.9921 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von  $30\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $650\text{ }^\circ\text{C}$  und Angabe des theoretischen Massenverlustes beim quantitativen Zersetzen des Präkursors zu  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ .

Rietveldverfeinerungen am Diffraktogramm ergaben, dass sich als einzig kristallines Produkt im Muffelofen reinphasiger Cobaltspinell  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bildete (Abb. 42), welcher in den TGA-Messungen bei der Entstehung aus dem eingesetzten Oleat einen theoretischen

Massenverlust von 87.1 % erzeugen würde. Auch hier ist davon auszugehen, dass sich diese Phase beim langsamen Abkühlen an Luft bildete und nicht beim Hochheizen während den TGA-Messungen entstanden ist.

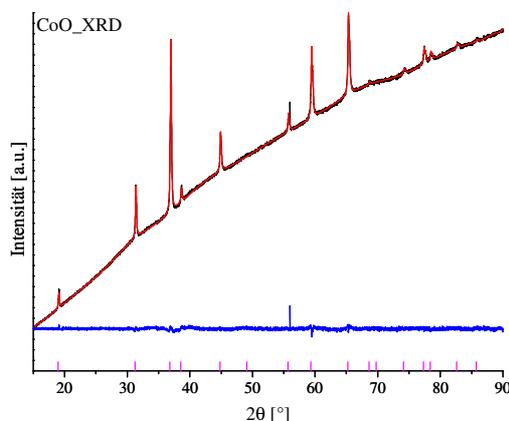
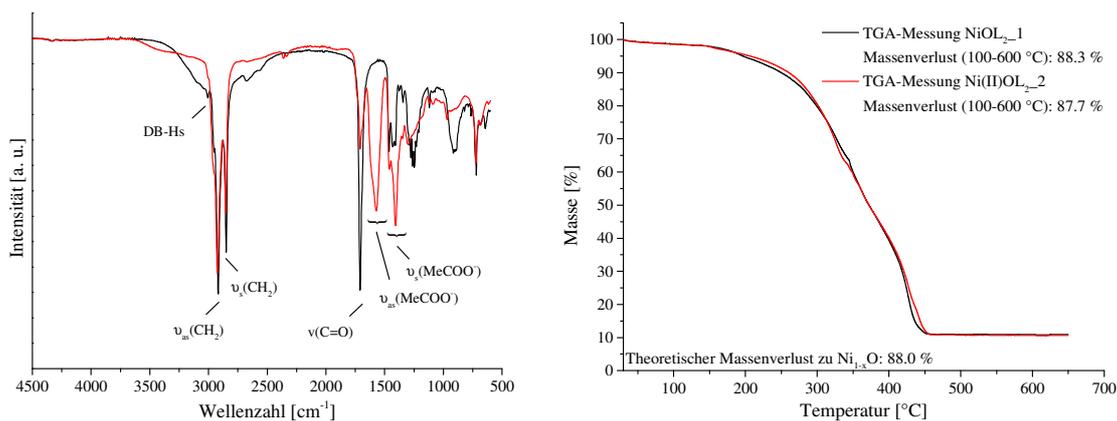


Abb. 42: Rietveldverfeinerung (rot) von CoO\_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $Fd\bar{3}m$ , rosa) ICSD# 36256 und der Differenzkurve (blau).

### 2.2.1.5 Nickel(II)oleat

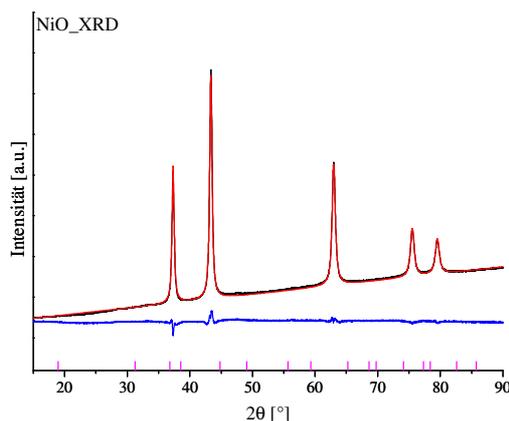
Wie bei allen anderen Präkursoren wurde auch im Falle des Nickels zuerst versucht, die einfache Route, in der  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  in ODE und ÖS auf bis zu 300 °C erhitzt wurden, zur Herstellung der Salzlösung auszunutzen. Allerdings lag das dunkelgrüne Pulver auch nach mehreren Stunden unverändert als von der farblosen organischen Phase benetzter Feststoff vor. Der Versuch,  $\text{NiBr}_2$  auf diese Weise zu bearbeiten, blieb ebenfalls erfolglos. Aufgrund der Redoxstabilität der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen sowohl in basischen als auch in sauren Medien wurde  $\text{NiAc}_2$ -Tetrahydrat als Ausgangsstoff für die Herstellung des Präkursors verwendet. Nachdem der Feststoff komplett in Eisessig gelöst war, wurden drei Äquivalente ÖS zu der grünen Lösung hinzugegeben und es wurde die niedriger siedende Essigsäure am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wurde in ODE aufgenommen, an eine Schlenklinie transferiert, unter Schutzgas aufgeheizt und anschließend bei 70 °C im HV absolutiert. Als Ergebnis wurde eine klare, grüne Lösung des  $\text{NiOL}_2$  in ODE erhalten. Um das entstandene Produkt besser charakterisieren zu können, wurde ebenfalls ein Lösemittel- und zusätzlich tensidfreier Feststoff hergestellt und standardmäßig charakterisiert. Die ATR-IR-Aufnahmen sind im Vergleich mit ÖS in Abb. 43 (links) gezeigt: Sowohl die intermolekularen OH-Schwingungsbanden als auch die Doppelbindungs- und Carbonylschwingungsbanden sind im  $\text{NiOL}_2$  deutlich abgeschwächt. Die gewohnt starken Signale der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Methylengruppen zeichnen sich bei 2912  $\text{cm}^{-1}$  und 2856  $\text{cm}^{-1}$  ab. Die Entstehung der asymmetrischen Valenzschwingungsbande bei 1570  $\text{cm}^{-1}$  und die Veränderung der symmetrischen Valenzschwingungsbande der Carboxylgruppe bei 1406  $\text{cm}^{-1}$  sind deutlich sichtbar, was darauf schließen lässt, dass eine Umsetzung zum gewünschten Produkt stattgefunden hat.



**Abb. 43:** Links: Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner  $\ddot{O}S$  (*technical grade*, schwarz) und eines f#r die Analyse hergestellten  $NiOL_2$ -Pr#kursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche f#r die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Rechts: TGA-Messungen zweier synthetisierter  $NiOL_2$ -Pr#kursoren f#r die Analyse (Einwaagen:  $NiOL_2_1$ : 23.2903 mg (schwarz),  $NiOL_2_2$ : 16.6904 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Sp#lgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes beim quantitativen Zersetzen des Pr#kursors zu  $Ni_{1-x}O$ .

Die Ergebnisse der TGA sind in Abb. 43 (rechts) wiedergegeben. Auch hier ergeben sich die unterschiedlichen Kurvenverl#ufe durch die stark voneinander abweichenden Einwaagen von 23.2903 mg bzw. 16.6904 mg. In beiden F#llen zeigen sich vier Stufen in den TGA-Kurven, welche in der ersten Messung deutlich intensiver zu sehen sind. Aus den Rietveldverfeinerungen, dargestellt in Abb. 44, ist ersichtlich, dass bei der Verbrennung des  $NiOL_2$ -Pr#kursors im Muffelofen als einzig kristallines Produkt ein reinphasiges, kubisches  $Ni_{1-x}O$  mit der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  entstanden ist, auf welches eine sehr gute rechnerische Anpassung erfolgen kann.

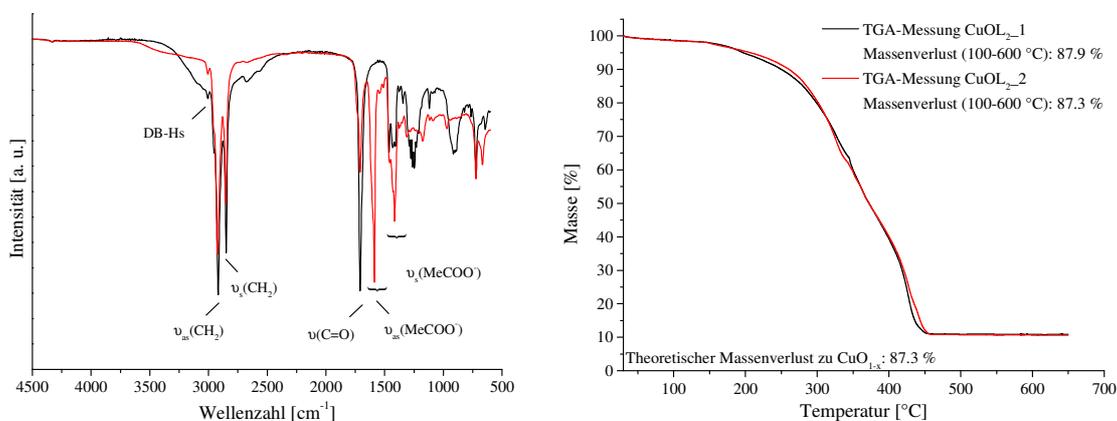


**Abb. 44:** Rietveldverfeinerung (rot) von  $NiO\_XRD$  (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von  $Ni_{1-x}O$  ( $Fm\bar{3}m$ , rosa) ICSD# 24014 und der Differenzkurve (blau).

### 2.2.1.6 Kupfer(II)oleat

Ebenso wie  $Ni^{2+}$ - sind auch  $Cu^{2+}$ -Ionen in der Oxidationsstufe +II sehr redoxstabil. Aufgrund dieser Tatsache wurde bei der Synthese des  $CuOL_2$ -Pr#kursors die gleiche Route wie f#r den Nickelpr#kursor verwendet und es wurde als Vorstufe  $CuAc_2$ -Monohydrat genutzt. Auch bei

dieser Metallvorstufe wurden wieder mehrere Ansätze ohne Lösemittel und Zusatzäquivalent an ÖS synthetisiert, um aussagekräftige Analysen durchführen zu können. Das ATR-IR-Spektrum des  $\text{CuOL}_2$ -Präkursors für die Analyse ist in Abb. 45 (links) gezeigt. Es zeigt die erwarteten Protonenschwingungen an der Doppelbindung bei  $3005 \text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingungen der Methylengruppen bei  $2954 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2921 \text{ cm}^{-1}$ . Die intramolekularen OH-Schwingungen sind ebenfalls noch vorhanden, ihre Intensität ist jedoch, ebenso wie die der Carbonylschwingung bei  $1707 \text{ cm}^{-1}$ , stark verringert im Vergleich zur reinen ÖS. Eine scharfe Bande der asymmetrischen Streckschwingung der Carboxylgruppe ist bei  $1587 \text{ cm}^{-1}$  entstanden und es gibt ebenfalls ein starkes Signal ihrer symmetrischen Valenzschwingung bei  $1415 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bildung des  $\text{CuOL}_2$  wurde nicht nur in der IR-Spektroskopie, sondern, wie in Abb. 45 (rechts) gezeigt, auch in der TGA nachgewiesen. Wie in allen anderen Fällen wurden zwei stark unterschiedliche Massen an Präkursor eingewogen und thermogravimetrisch vermessen. Erwartungsgemäß beginnt die leichtere Probe bei geringfügig tieferer Temperatur auf die thermischen Gegebenheiten während des Aufheizens zu reagieren und zeigt fünf Stufen in ihrem Verbrennungsmechanismus, vgl. auch Abb. 48. Mit einem praktischen Massenverlust von 87.9 % und 87.3 % für die beiden verschiedenen Ansätze wurde sehr genau der theoretische Wert von 87.3 % für die Zersetzung zu stöchiometrischem  $\text{CuO}_{1-x}$  erhalten. Diese Tatsache lässt schlussfolgern, dass ein sehr reiner  $\text{CuOL}_2$ -Präkursor hergestellt werden konnte.

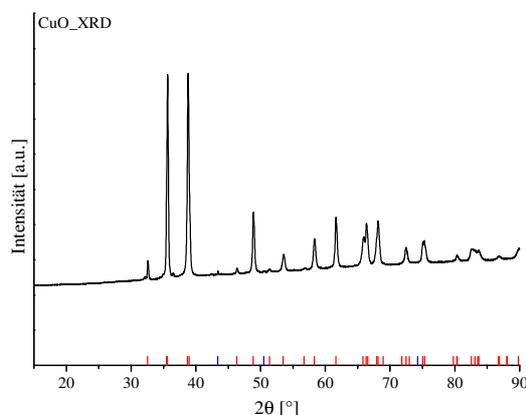


**Abb. 45:** Links: Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner ÖS (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten  $\text{CuOL}_2$ -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Rechts: TGA-Messungen zweier synthetisierter  $\text{CuOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen:  $\text{CuOL}_2\_1$ : 13.9205 mg (schwarz),  $\text{CuOL}_2\_2$ : 7.4209 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von  $2 \text{ °C/min}$  unter synthetischer Luft ( $30 \text{ mL/min}$  und Spülgas  $20 \text{ mL/min}$  Stickstoff) von  $30 \text{ °C}$  bis  $650 \text{ °C}$  und Angabe des theoretischen Massenverlustes beim quantitativen Zersetzen des Präkursors zu  $\text{CuO}_{1-x}$ .

Die Rietveldverfeinerung der im Muffelofen zersetzten Probe in Abb. 46 zeigt einen sehr geringen Anteil metallisches Cu von ca. 2 % an, dessen Entstehung wiederum auf die Abkühlung im Muffelofen sowie auf die dort vorherrschende Atmosphäre zurückzuführen ist. Mit einem Gehalt von ca. 98 % ist das monokline Tenorit entstanden. Die teilweise stark

schwankende Differenzkurve könnte auf eine Textur in der Probe zurückzuführen sein, welche aber für die qualitative Auswertung nicht von Bedeutung ist und somit an dieser Stelle vernachlässigt wurde.



**Abb. 46:** Röntgendiffraktogramm von CuO\_XRD (schwarz) mit den Referenzen CuO (*C12/c1*, rot) ICSD# 36256 und Cu (*Fm $\bar{3}m$* , blau) ICSD# 53755.

### 2.2.1.7 Ergebnisse Metall(II)oleate im Überblick

Ein Überblick über die Versuchsergebnisse der TG-, IR-spektroskopischen und XRD-Analysen ist in Tab. 3 gegeben. Die verdünnten Präkursoren zur Synthese sind als solches in Abb. 47 dargestellt. Sie weisen in ODE als ÖS-Komplex ebenfalls ihre aus zahlreichen anderen wässrigen Komplexen bekannten typischen Farben auf, jedoch in gesteigerter Intensität. Von links nach rechts sind rosafarbene Mn-, braune Fe-, violette Co-, grüne Ni-, blaue Cu- und farblose CdOL<sub>2</sub>-Lösungen angeordnet.



**Abb. 47:** Verdünnte MeOL<sub>2</sub>-PLs zur Synthese, von links nach rechts: Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium.

Das zu den Standardsynthesen verwendete CdOL<sub>2</sub> zeigt in der TGA mit einem experimentellen Massenverlust von 81.0 % in beiden Messungen die beste Übereinstimmung von allen getesteten Metallpräkursoren mit den theoretisch berechneten Werten. Die kleinste, aber dennoch ausreichende Genauigkeit mit einer Mittelwertabweichung von 2.40 % wird bei der Verbrennung von FeOL<sub>2</sub> verzeichnet. Die Rietveldverfeinerungen der Diffraktogramme der im Muffelofen nach jeweils demselben Aufheizprogramm zersetzten Proben liefern, je nach Stabilität der Metalle in ihren verschiedenen Oxidationsstufen, einen dementsprechenden Hinweis auf das gebildete Produkt. In Fällen, bei denen eine der

möglichen Oxidationsstufen unter Luftatmosphäre bedeutend stabiler ist, wird im XRD nahezu ausschließlich das phasenreine zweiwertige Metalloxid wie bei Cadmium, Nickel und Kupfer gebildet. Bei den Präkursoren, welche mehrere, relativ vergleichbar beständige Oxidationsstufen haben, werden während des Abkühlvorganges im Muffelofen entweder gemischt valente Strukturen (Mangan) oder Strukturen, in denen ausschließlich die höhere Oxidationsstufe auftritt (Eisen, Cobalt), erhalten. Auch an dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass einerseits die Zusammensetzung des Gasgemischs in der TGA nicht der Standardzusammensetzung der in der Verbrennung im Muffelofen eingesetzten Luft entspricht und andererseits die TGA als dynamische Methode im Gegensatz zu den verwendeten Öfen als eher statische Methode eine aktive Kühlung mit hoher Leistung besitzt. Durch den zusätzlichen Volumenstrom des Spülgases Stickstoff von 20 mL/min wird der Gesamtgehalt an Sauerstoff von ca. 20 % in einer normalen Atmosphäre verdünnt, der Sauerstoffpartialdruck erniedrigt und somit eine verhältnismäßig reduzierende Atmosphäre geschaffen. Hinzu kommt die Verringerung des Sauerstoffgehaltes durch die Zersetzung der Organik zu CO<sub>2</sub>. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass alle Metallpräkursoren auch bei ihrer Zersetzung in der TGA weitestgehend in der Oxidationsstufe +II vorliegen.

**Tab. 3: Übersicht über die wichtigsten Analysenergebnisse aus TGA und ATR-IR-Spektroskopie der MeOL<sub>2</sub>-Präkursoren für die Analyse von Cadmium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer.**

MeOL <sub>2</sub>	Farbe	1. 2.		Massenverlust- Theorie TGA [%]		ATR-IR [cm <sup>-1</sup> ]		
		Massenverlust TGA [%]	Massenverlust TGA [%]			CO	COOMe sym.	COOMe asym.
Cd	Weiß	81.0	81.0	CdO	81.0	1708	1542	1416
				Cd	83.4			
				CdO <sub>2</sub>	78.6			
Mn	Rosa	88.9	88.0	Mn <sub>1-x</sub> O	88.5	1680	1583	1416
				Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87.2		1558	
				Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	87.7			
Fe	Braun	90.3	91.3	Fe <sub>1-x</sub> O	88.4	1709	1598	1438
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87.1		1519	
				Fe	91.0			
Co	Violett	87.8	87.9	Co <sub>1-x</sub> O	87.1	1691	1624	1410
				Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	88.0		1590	
Ni	Grün	88.3	87.7	Ni <sub>1-x</sub> O	88.0	1707	1571	1407
Cu	Blau	87.9	87.3	CuO <sub>1-x</sub>	87.3	1707	1587	1416
				Cu	89.9			

In den ATR-IR-Reflexionsspektren ist zu erkennen, dass die Carbonylschwingung in allen Fällen noch vorhanden ist. Die Anzahl der asymmetrischen und symmetrischen Schwingungsbanden ist von Präkursor zu Präkursor stark unterschiedlich und wird durch die

verschiedenen Bindungsmodi an die Metallzentren in der festen Struktur bestimmt. Bedingt durch die mangelhafte spektroskopische Charakterisierung der Oleate in der Literatur konnten keine eindeutigen Aussagen über die Bindungsmodi ohne weitere Analysen getroffen werden. Obwohl dieses Themengebiet wissenschaftlich sehr interessant ist, stand die Bestimmung dieser Zustände nicht im Fokus der Arbeit, da es sich hierbei lediglich um die Edukte für die Nanopartikelsynthese handelt.

Mit Hilfe der Kombination aus TGA, ATR-IR-Spektroskopie und XRD der Verbrennungsrückstände ist eindeutig bewiesen, dass die gewünschten  $\text{MeOL}_2$ -Präkursoren in ausgezeichneter Reinheit hergestellt werden konnten. Durch die teilweise komplett neu entwickelte Synthesestrategie ist es, soweit bekannt, erstmals möglich, all diese Präkursoren in nahezu quantitativer Ausbeute zu synthetisieren. Die zusätzlich durchgeführte TGA-MS-Studie von  $\text{CuOL}_2$  erweitert das Verständnis der thermischen Zersetzung und gibt grobe Einblicke in den vorherrschenden Abbaumechanismus, vgl. Kapitel 2.2.2 „TGA-MS-Untersuchungen zur Präkursorzersetzung“.

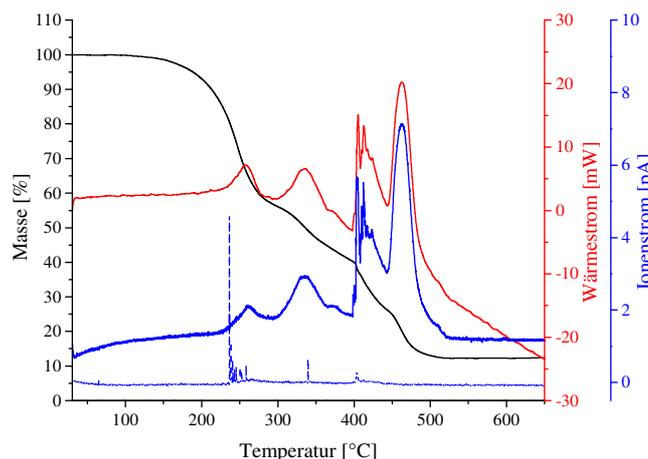
## 2.2.2 TGA-MS-Untersuchungen zur Präkursorzersetzung

Um einen groben Überblick über die Zersetzungsmechanismen der Präkursoren in der TGA zu erhalten, wurden die Verbrennungsgase eines nach dem Zufallsprinzip ausgewählten  $\text{MeOL}_2$  mit Hilfe einer TGA-MS-Kopplung untersucht. In einer klassischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an Luft werden als Hauptprodukte Wasser (18 u) und  $\text{CO}_2$  (44 u) erhalten. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität von ÖS ist es möglich, dass vor deren thermischer Zersetzung vollkommen intakte Fettsäuremoleküle oder deren Anion abgespalten werden, die Ofenkammer verlassen und anschließend unter einer charakteristischen Fragmentierung mit den intensivsten Signalen bei 41 u, 43 u und 55 u in der MS detektiert werden können. Bedingt durch die Reinheit der verwendeten ÖS mit technischer Qualität besteht ebenfalls die Möglichkeit, auch die *trans*-isomere Elaidinsäure vorzufinden. Ebenso wie die reinen TGA-Messungen wurden auch die Kopplungsmessungen mit der MS mindestens doppelt durchgeführt, um deren Ergebnisse verifizieren zu können.

### 2.2.2.1 Kupfer(II)oleat in der TGA-MS

Abb. 48 zeigt die Ergebnisse des Versuchs mit einem  $\text{CuOL}_2$ -Präkursor. Neben der Massenverlust- (schwarz) und der Wärmestromdifferenzkurve (rot, exotherm  $\hat{=}$  positiver Wärmestrom, endotherm  $\hat{=}$  negativer Wärmestrom), sind der Übersichtlichkeit halber jeweils nur eine Messung und lediglich die ausschlaggebenden Ionenströme des meist detektierten ÖS-Fragments ÖS1 (blau gestrichelt, 41 u) sowie von  $\text{CO}_2$  (blau, 44.0 u) dargestellt. Die Massenverlustkurve zeigt den bereits beschriebenen, für  $\text{CuOL}_2$  typischen Verlauf mit fünf Stufen. Während die erste Stufe von ca. 180-270 °C noch deutliche, wenn auch von geringer

integraler Fläche, Signale im Ionenstrom für  $\text{ÖS1}$  anzeigt, so ist in ihrem weiteren Verlauf nahezu keine Intensität abweichend vom Grundstrom mehr zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist bei jeder der fünf Stufen ein starker Anstieg im Ionenstrom für  $\text{CO}_2$  zu verzeichnen. Auch wenn keine genaue Quantifizierung mit dieser Messmethode möglich ist, so ist klar ersichtlich, dass die integrale Fläche des  $\text{CO}_2$  im Vergleich zum  $\text{ÖS1}$  deutlich überwiegt. Des Weiteren zeigt sich im aufgezeichneten Wärmestrom der Messung eine sehr gute Korrelation mit dem Signal des  $\text{CO}_2$ . Durch die Verbrennung der langen Kohlenwasserstoffkette der  $\text{ÖS}$  zu  $\text{CO}_2$  und Wasser werden große Mengen thermischer Energie frei.



**Abb. 48:** TGA-MS-Messung eines  $\text{CuOL}_2$ -Präkursors für die Analyse (Einwaagen:  $\text{CuOL}_2$ \_1\_MS: 7.9200 mg) mit einer Aufheizrate von  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von  $30\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $650\text{ }^\circ\text{C}$  mit TGA-Messkurve (schwarz), Wärmestromdifferenzkurve (rot) Ionenstrom von  $\text{ÖS1}$  (blau gestrichelt) und  $\text{CO}_2$  (blau).

## 2.2.3 Chalkogenpräkursoren und Reaktivitätstests

### 2.2.3.1 Chalkogenpräkursoren

#### 2.2.3.1.1 Allgemeines

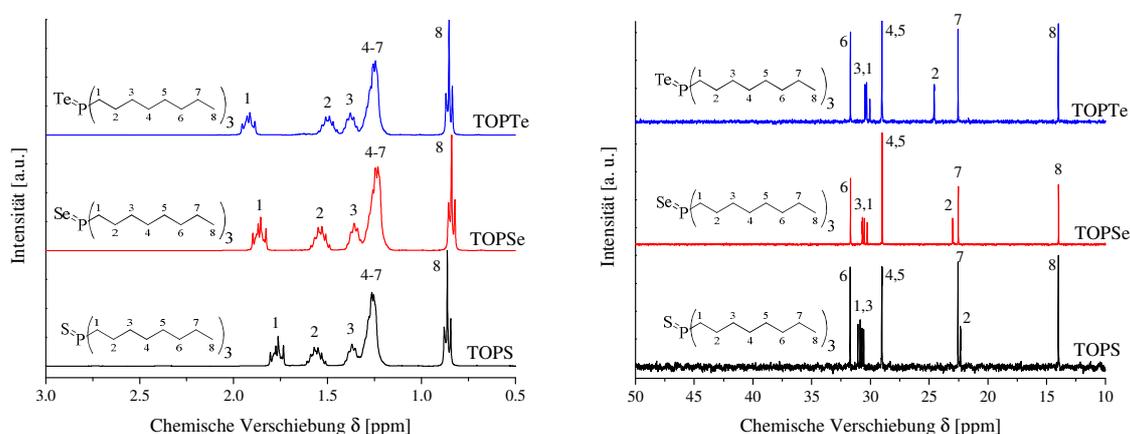
Auch wenn laut Literatur die Synthesen der Nanochalkogenide mit den reinen Elementen Schwefel, Selen und Tellur durchführbar sind, war es für einen HT-Syntheseansatz aus vielerlei Gründen unerlässlich, flüssige, mittels Pipettierroboter dosierbare PLs herzustellen. Einerseits können die stark unterschiedlichen Reaktivitäten der Chalkogene durch Bindung an eine Phosphinkomponente aneinander angeglichen werden, andererseits kann je nach Wahl des Chalkogens die Reaktionstemperatur beeinflusst werden, vgl. Kapitel 1.4 „Phosphinchalkogenide als Präkursoren für die HIM und deren Bedeutung für die Mischkristallbildung“. Während der Vorversuche kristallisierten sich schnell zwei Punkte mit besonderer Bedeutung heraus: Zur Stabilität der Präkursoren war das molare Verhältnis zwischen Phosphin und Chalkogen entscheidend, zur Vergleichbarkeit der Reaktivitäten untereinander die Konzentration der Lösungen. Um das dosierte Volumen, aufgrund der kürzeren Injektions- und somit effektiveren Keimbildungsphase, zu minimieren, wurde das

kleinstmögliche Verhältnis 1:2 und somit die höchst mögliche Konzentration 1.10 mol/L von Chalkogen und Phosphin gewählt. Um diese Konzentrationen gewährleisten zu können, wurden Präkursoren, welche eine höhere Konzentration bei gleichem Verhältnis ergeben würden, mit ODE verdünnt. Das Verhältnis 1:2 wurde aufgrund der Tatsache verwendet, dass sich der für die Telluridsynthese am besten geeignete Präkursor TOP<sub>Te</sub> bei kleinerem Verhältnis, bedingt durch die fehlende Stabilisierung des Phosphins, nur bis zu einer Reaktionstemperatur von ca. 200 °C nutzen lässt. Über dieser Temperatur findet die Rückreaktion zu TOP und Tellur statt. Stabilitätstests zeigten, dass im Falle von Selen und Tellur eine reversible Bindung an das Phosphin erfolgt, welche bei Erhöhung der Temperatur über ca. 300 °C auf Seiten der Edukte hin verschoben ist. Beim Präkursor TOP<sub>S</sub> konnte dieses Verhalten nicht gefunden werden. Diese und alle anderen genutzten Präkursoren wurden für mindestens 30 min auf ihre Verwendungstemperatur erhitzt und begutachtet, um ausschließen zu können, dass eine Veränderung in ihrer Struktur und Reaktivität während der Nanopartikelsynthese stattfindet.

### 2.2.3.1.2 *Tri-n-octylphosphin- und andere Phosphinchalkogenide*

Bei der Herstellung der Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide TOP<sub>S</sub>, TOP<sub>Se</sub> und TOP<sub>Te</sub> wurden die elementaren Chalkogene in Schlenkkolben eingewogen, durch Behandlung am HV von adsorbiertem Wasser und Sauerstoff befreit und zusammen mit TOP unter Schutzgas bis zur Bildung einer, im Falle von Schwefel und Selen farblosen, im Falle von Tellur gelben, Lösung erhitzt. Die in vielen Veröffentlichungen beschriebene Synthese bei RT führte nur bei Schwefel zur Bildung einer homogenen Lösung.<sup>[227,234,235]</sup> Wie bereits erwähnt, wurde dabei aufgrund der thermischen Stabilität ein molares Verhältnis von 1:2, Chalkogen zu Chalkogen, verwendet. Dies führte dazu, dass die gebildeten Präkursoren eine Konzentration von 1.10 mol/L (TOP<sub>X</sub> in TOP, X = S, Se, Te) aufwiesen. Nach den ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde aufgrund der Überlagerung der Signale der chalkogenierten Phosphine durch das zusätzliche Äquivalent Phosphin jeder verwendete Präkursor zusätzlich noch einmal in Reinform (TOP/Chalkogen = 1/1) hergestellt und charakterisiert. Aus den Spektren geht hervor, dass alle Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide in hoher Reinheit synthetisiert werden konnten. Die Bemühungen, auswertbare <sup>33</sup>S-Spektren aufzunehmen haben nicht zum Erfolg geführt. Im Folgenden wird besonders Wert auf die Auswertung der Analyseergebnisse zu den Tri-*n*-octylphosphinchalkogeniden gelegt, da diese als Standardpräkursoren für alle Synthesen der Mischmetall- sowie der Metallmischchalkogenide gewählt wurden. Eine ausführliche Begründung für diese Entscheidung findet sich in Kapitel 2.2.3.2 „Reaktivitätstests“. <sup>1</sup>H-NMR- (links) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (rechts), in CDCl<sub>3</sub> gemessen und auf 7.27 ppm bzw. 77.0 ppm kalibriert, sind in Abb. 49 gezeigt. Während die Signale für die Protonen der Methylgruppe und der Kohlenstoffatome 4-7 von Chalkogenid zu Chalkogenid nahezu unverändert bei chemischen

Verschiebungen von ungefähr 0.85 ppm als Triplett bzw. 1.32-1.20 ppm als Multipllett vorkommen, so variieren die in kürzeren Abständen zum Phosphor gebundenen Atome stärker. Die direkt benachbarten Protonen zeigen, wie erwartet, bei schwererem Chalkogen auch ins Tieffeld verschobene Werte von 1.80-1.73 ppm für TOPS, 1.89-1.82 ppm für TOPSe bis hin zu 1.96-1.88 ppm für TOPTe. Für die Wasserstoffatome am 2. Kohlenstoff in der Octylkette verhalten sich die beobachteten Verschiebungen genau umgekehrt. Hier beginnt die Schwefelverbindung mit einem Triplett vom Triplett bei dem höchsten Wert von 1.55 ppm, gefolgt von ebenfalls einem Triplett vom Triplett der Selenverbindung mit 1.53 ppm. Der Mittelpunkt des Multipletts bei TOPTe liegt bei 1.50 ppm. Als mehr oder weniger einzelständiges Signal ist in allen Verbindungen bei ca. 1.40-1.33 ppm die Methylengruppe mit der Nummer 3 zu erkennen, deren Aufspaltung nur in TOPSe als ein Triplett vom Triplett zu erkennen ist. Alle bestimmbaren Kopplungskonstanten liegen in den jeweils für die betreffende Art von Kopplung erwarteten und bekannten Bereichen.

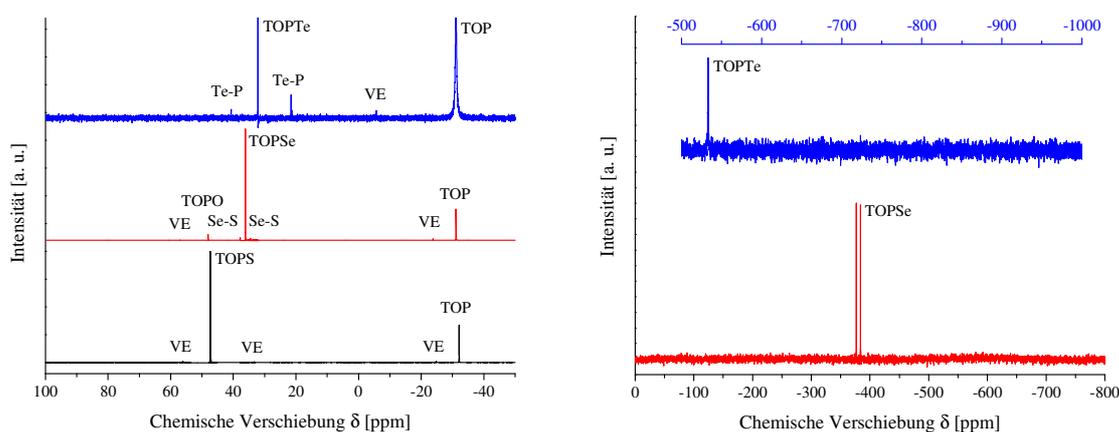


**Abb. 49:**  $^1\text{H}$ - (links) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (rechts) der Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide TOPS (schwarz), TOPSe (rot) und TOPTe (blau) in  $\text{CDCl}_3$ .

Ebenso wie im  $^1\text{H}$ -, so ist auch im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum die Verschiebung der Kohlenstoffsignale mit den Nummern 4-8 nahezu identisch. Bei 14.0 ppm ist C-8, bei ca. 22.5 ppm für TOPSe und TOPTe bzw. 22.3 ppm für TOPS das C-7, bei 29.0 ppm ein Doppelsignal für C-4 und C-5 und bei 31.7 ppm das C-6-Atom zu sehen. C-1 bis C-3 zeigen sich jeweils als Dubletts, anhand deren Kopplungsstärken mit dem Phosphorkern auch deren Nummer in der Kohlenstoffkette bestimmt wurde. Während bei TOPS das dem Chalkogen am nächsten gelegene Kohlenstoffatom auch die höchste Verschiebung mit einem Wert von 31.0 ppm und einer Kopplungskonstante  $^1J_{(1,P)} = 19.9$  Hz zeigt, so liegt dieses bei TOPSe und TOPTe im Spektrum mit 30.5 ppm ( $^1J_{(1,P)} = 43.5$  Hz) bzw. 30.2 ppm ( $^1J_{(1,P)} = 32.3$  Hz) knapp vor C-3. Ebenfalls ist C-3 bei TOPS mit 30.6 ppm am weitesten ins Tieffeld verschoben. Darauf folgt TOPSe mit 30.5 ppm und TOPTe mit 30.4 ppm. Die  $^3J$ -Kopplungen zeigen mit 19.9 Hz, 15.0 Hz und 14.7 Hz gleiches Verhalten. In den Kohlenstoffspektren zeigt im Gegensatz zum Protonenspektrum nicht das Signal für das jeweils nächste Atom, sondern der Peak für das Signal mit der Nummer 2 den größten Einfluss der Chalkogenkomponente. Beiden gemeinsam ist, dass sich die Signale genau entgegengesetzt verhalten. Während das Dublett

mit der Kopplungskonstante  ${}^2J_{(2,P)} = 64.5$  Hz in TOPS bei 22.3 ppm auftritt, so zeigt es sich in der TOPSe-Messung mit  ${}^2J_{(2,P)} = 3.7$  Hz bei 22.9 ppm und im Fall von TOPTe bei 24.5 ppm mit  ${}^2J_{(2,P)} = 1.5$  Hz.

Die  ${}^{31}\text{P}$ - bzw.  ${}^{77}\text{Se}$ - und  ${}^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektren sind in Abb. 50 (links bzw. rechts) dargestellt. Als Referenz diente hier nicht nur der Referenzwert des Spektrometers, sondern auch die chemische Verschiebung von -31.2 ppm des zugesetzten Überschusses an TOP. TOPS zeigt ein  ${}^{31}\text{P}$ -Signal bei 48.3 ppm und keine Kopplung mit den  ${}^{33}\text{S}$ -Kernen. Die sehr kleinen Signale, welche mit „VE“ gekennzeichnet sind, stellen nicht identifizierte Verunreinigungen dar, welche bereits im Edukt TOP vorhanden waren und deshalb nicht weiter beachtet wurden. Im TOPSe-Spektrum ist ein Signal bei 36.1 ppm zu sehen, welches aufgrund der Kopplung mit  ${}^{77}\text{Se}$ -Kernen kleine Satelliten mit einer Kopplung  ${}^1J_{(P,Se)} = 688.8$  Hz zeigt. Ebenfalls ist ein sehr geringer Gehalt an TOPO zu erkennen, welches sehr wahrscheinlich während des Befüllens des NMR-Röhrchens und während der Lagerung der Probe entstanden ist. Die Tellurprobe zeigt einen Phosphorpeak bei 32.1 ppm und Kopplungssignale mit einer asymmetrischen Erscheinung von  ${}^1J_{(P,Te)} = 3130.0$  Hz. Auch wenn die Verhältnisse von Phosphin zu Phosphinchalkogenid bei 1:1 liegen, so zeigen die Signale der beiden Komponenten voneinander abweichende integrale Flächen, was auf die verschiedenen Relaxationszeiten des Phosphorkerns bei Anbindung an unterschiedliche Kerne zurückzuführen ist. Das  ${}^{125}\text{Te}$ -Spektrum (blau) von TOPTe zeigt ein Singulett bei -533.2 ppm und somit keine Kopplung. Das  ${}^{77}\text{Se}$ -Spektrum (rot) zeigt bei -380.4 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  ${}^1J_{(Se,P)} = 680.1$  Hz, nahezu identisch mit der Kopplung im  ${}^{31}\text{P}$ -Spektrum.



**Abb. 50:**  ${}^{31}\text{P}$ - (links) bzw.  ${}^{77}\text{Se}$ - und  ${}^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektren (rechts) der Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide TOPS (schwarz), TOPSe (rot) und TOPTe (blau) in  $\text{CDCl}_3$ . Als zusätzliche Referenz diente ein Äquivalent TOP.

Abb. 51 zeigt die drei Präkursoren in der zur Synthese genutzten Form. Ganz links das farblose TOPS, in der Mitte das nach richtiger Herstellung ebenfalls farblose TOPSe und rechts das gelbe TOPTe. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen, welche durchgeführt wurden, um Aussagen über den Gebrauch der PLs in der Chemspeed ASW2000 treffen zu können, sind in Tab. 4 dargestellt. Die Lösungen weisen hohe dynamische und kinematische

Viskositäten von 33.6 cSt bzw. 34.8 cP für TOPS über 35.9 cSt bzw. 35.5 cP für TOPSe bis hin zu 41.1 cSt bzw. 39.1 cP für TOPTe auf, welche aber laut Herstellerangaben ohne Komplikationen vom Pipettierroboter dosiert werden können. Sowohl die Viskositätsmessungen als auch die Pyknometriemessungen wurden bei RT durchgeführt und dreimal bzw. zweimal wiederholt. Anschließend wurde der Mittelwert gebildet und zur Auswertung benutzt.

**Tab. 4: Ergebnisse der Pyknometriemessungen und der daraus berechneten dynamischen und kinematischen Viskositäten für TOPS, TOPSe und TOPTe bei RT.**

Phosphinchalkogenid-Präkursorlösung	Dichte aus Pyknometrie [g/mL]	Dynamische Viskosität [cP]	Kinematische Viskosität [cSt]
TOPS	0.967	33.6	34.8
TOPSe	1.012	35.9	35.5
TOPTe	1.050	41.1	39.1



**Abb. 51: Phosphinchalkogenid-PLs zur Synthese, von links nach rechts: TOPS, TOPSe und TOPTe.**

Anhand der in Abb. 50 (links) dargestellten Daten aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen lässt sich erkennen, dass alle chalkogenierten TOPs wie erwartet aufgrund der reduzierten Elektronendichte am Phosphor im Fall von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur eine Tieffeldverschiebung aufweisen. Dieses Phänomen ist der mit höherem Chalkogen sinkenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsordnung der Phosphor-Chalkogen-Bindung geschuldet, welche sich durch die verschiedenen energetischen Lagen der in die Bindung involvierten Orbitale begründen lässt. Eine Diskussion über die vorherrschenden Bindungstypen und die Stärken dieser Bindungen ist in Kapitel 1.4 „Phosphinchalkogenide als Präkursoren für die HIM und deren Bedeutung für die Mischkristallbildung“ geführt. Bemerkenswert ist auch die nahezu identische Verschiebung von TOPO und TOPS, welche auf das Phänomen zurückzuführen ist, dass sich die Verschiebungsrichtungen der Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit stärkerem positivem induktivem Effekt der angebotenen Alkylgruppen invers zueinander verhalten. Während Phosphinoxide im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch Alkylketten mit stärkerem positivem induktivem Effekt eine Verschiebung zu höheren ppm-Werten erfahren, so wird das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei Phosphinsulfiden zu niedrigeren ppm Werten verschoben. So nähern sich die Verschiebungswerte mit längerem Kohlenwasserstoffrest immer weiter aneinander an und treffen sich beim dreifachen Octylrest in TOPS und TOPO.<sup>[315]</sup> Abb. 52 (rechts) und Tab. 5

zeigen die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen aller weiteren chalcogenierten Phosphine und der TOP-Reihe im Überblick. Wie auch bei den TOP-Verbindungen zeigen die selenierten Phosphine stets eine geringere Verschiebung als ihre vergleichbaren sulfurierten Analoga. Lediglich die Tellurverbindung von TDA zeigt eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zur selenierten Form. Bei der Herstellung von TPPSe konnte nur ein inhomogener, teils gelber, teils brauner, nicht löslicher Feststoff synthetisiert werden, welcher nicht weiter charakterisiert und auch nicht zur Synthese eingesetzt wurde. Beim Vergleich aller Phosphinsulfide untereinander wird deutlich, dass deren Signale lediglich in einem sehr kleinen ppm-Bereich variieren. Werden die Phosphinselenide betrachtet, so zeigt sich, dass hier ebenfalls nur ein Vertreter, TDASe, mit einer Verschiebung von 76.0 ppm weit aus der Umgebung der anderen herausragt (TOPSe: 36.1 ppm, TBPSe: 35.9 ppm, DEPSe: 36.5 ppm). Die zwei dargestellten Phosphintelluride liegen mit Verschiebungen von 32.1 ppm für TOPTe und 43.0 ppm für TDATe im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum nah beieinander.

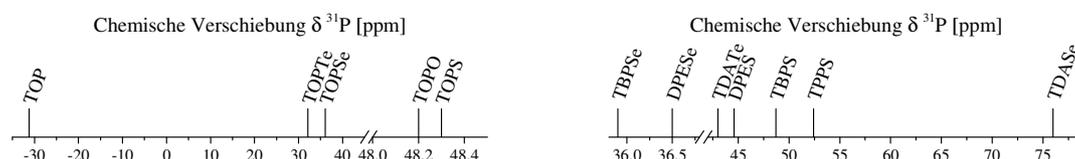


Abb. 52: **Links:** Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -Kerne von TOP, TOPO, TOPS, TOPSe und TOPTe.

**Rechts:** Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -Kerne von TBPSe, DEPSe, TDATe, DPES, TBPS, TPPS und TDASe.

Aufgenommen wurden die Spektren in  $\text{CDCl}_3$  und mit dem Spektrum-Referenz-Wert des Messgerätes kalibriert bzw. mit TOP verglichen.

Tab. 5: Chemische Verschiebung der Phosphinchalkogenide im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, gemessen bei 161.98 Hz.

Phosphin- chalkogenid	Chemische Verschiebung [ $\delta$ in ppm] $^{31}\text{P}$ -NMR	Phosphin- chalkogenid	Chemische Verschiebung [ $\delta$ in ppm] $^{31}\text{P}$ -NMR
TOPS	48.3	TOPSe	36.1
TBPS	48.4	TBPSe	35.9
DEPS	44.6	DEPSe	36.5
TPPS	52.4	TDATe	43.0
TDASe	76.0	TOPTe	32.1

Einer der Haupteinflussparameter auf die Verschiebung der Phosphinchalkogenidsignale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist die Elektronendichte am Phosphoratom, welche durch Substitution der verschiedenen Alkyl-, Aryl- oder Kombinationen von beiden erreicht werden kann. Wird diese erhöht, so wird aufgrund der höheren Elektronegativität der Chalkogene auch die Bindung zum Chalkogen stabilisiert und es sollte sich eine Änderung in der Signallage ergeben. Anhand dieser Signalverschiebung sollten sich die verschiedenen Reaktivitäten, so die Theorie, voneinander ableiten lassen. Im Laufe der Herstellung der Chalkogenpräkursoren, deren Charakterisierung und der damit gesammelten Erfahrungen stellte sich

jedoch heraus, dass diese Überlegungen nicht vollkommen der Praxis entsprechen, und es wurde beschlossen, die Reaktivitäten direkt in den Partikelsynthesen zu testen.

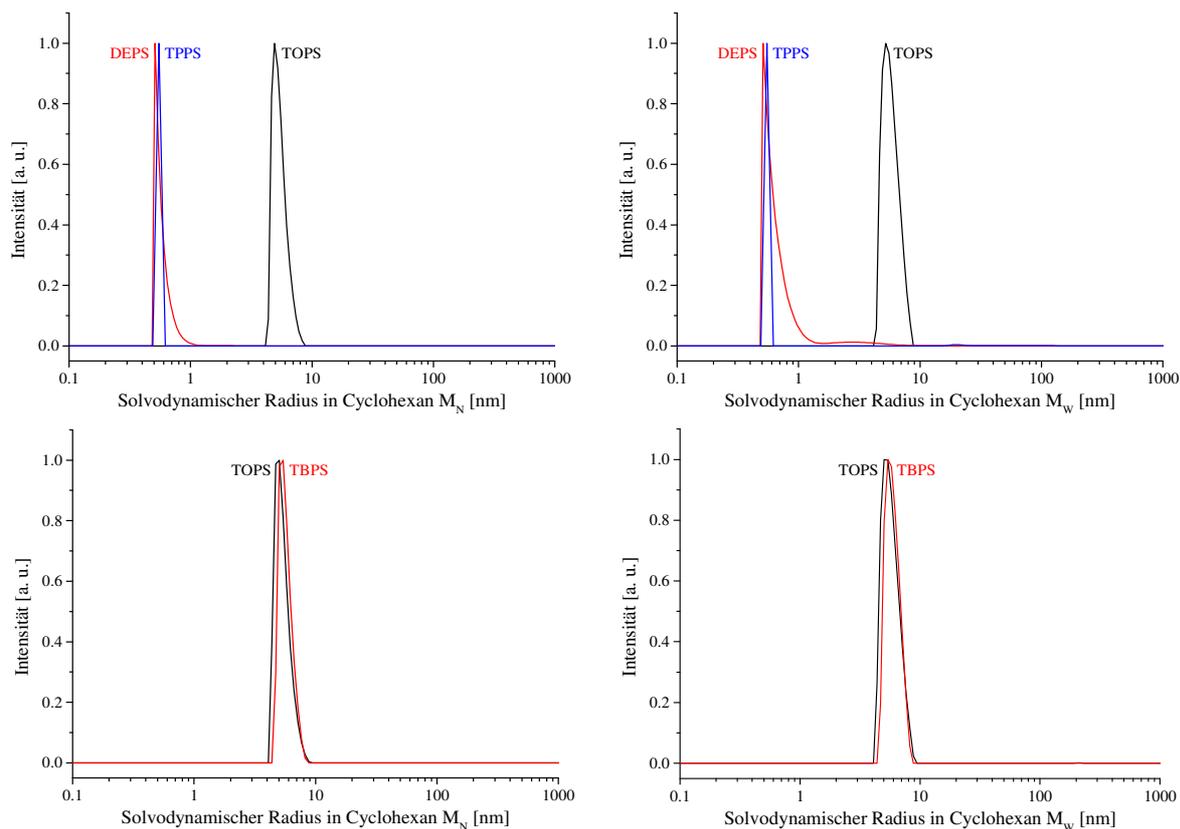
### 2.2.3.2 Reaktivitätstests

Um die Reaktivitäten der Chalkogenpräkursoren untereinander vergleichen zu können, wurden mehrere Synthesen mit dem gleichen  $\text{MeOL}_2$  als Reaktionspartner durchgeführt. Zu erwähnen ist, dass durch diese Tests einerseits lediglich Relativwerte zueinander bestimmt werden können und andererseits nur die verschiedenen Phosphinchalkogenide mit gleichem Chalkogen verglichen werden können. Um ein Höchstmaß an Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, war es notwendig, alle Partikel nahezu ohne Agglomerate dispergierbar herzustellen. Einzige Ausnahme stellte CdTe dar, denn die mit dem Präkursor TDATE hergestellten Partikel waren auch nach sehr kurzer Reaktionszeit in einem so hohen Maße gewachsen, dass sie während der Reaktion schon ausgefallen waren und auch nicht wieder dispergiert werden konnten. Als Bezugspunkt für die relative Reaktivität diente aus verschiedenen Gründen jeweils die chalkogenierte TOP-Verbindung. Aus der Literatur geht hervor, dass es zum einen von großem Vorteil ist, wenn während der Synthese von Mischchalkogeniden aufgrund des Chalkogenaustauschs nur eine Phosphinkomponente genutzt werden muss und so ein Chalkogencrossover verhindert werden kann; zum anderen ist bekannt, dass TOP mit den drei Chalkogenen (S, Se, Te) in nahezu jeder denkbaren Konzentration umsetzbar ist und somit ohne Löslichkeitslücke von TOPX in TOP gearbeitet werden kann (X = S, Se, Te). Hinzu kommen dessen sehr hoher Siedepunkt und relativ niedriger Preis. Allen Messdaten, siehe Tab. 6, gemein ist, dass in der DLS die massengemittelten ( $M_w$ ) sehr gut mit den zahlengemittelten Gewichtsmitteln ( $M_n$ ) übereinstimmen und wie gewohnt einen leicht höheren Wert angeben. Die Synthesen wurden je nach erwarteter Größe der Nanopartikel in zwei unterschiedlichen Varianten durchgeführt. Bei Erwartung sehr kleiner Partikelgrößen wurde ein Metallüberschuss verwendet, während bei Erwartung eher größerer Durchmesser mit weniger Metallpräkursor gearbeitet wurde. Diese Erwartungen bauen auf den Erfahrungen aus zahlreichen, nicht dokumentierten Vorversuchen in Verbindung mit den in der Literatur beschriebenen Reaktivitäten auf (vgl. auch Kapitel 1.4 „*Phosphinchalkogenide als Präkursoren für die HIM und deren Bedeutung für die Mischkristallbildung*“). Demnach stellen Schwefelpräkursoren nach eigener Erfahrung und laut Literatur die unreaktivsten Phosphinchalkogenide dar und wurden somit auf eine Erhöhung in der Reaktivität durch Reaktion mit TPP, DEP und TBP hin getestet. Phosphinselenide sollten in Bezug auf Sulfide an Reaktivität verlieren (TDA) und in Bezug auf die Telluride an Reaktivität gewinnen (DEP und TBP). Die sehr aktiven Phosphintelluride wurden zur Stabilisierung als TDATE getestet.

**Tab. 6:** Übersicht über die Reaktionsbedingungen und die Messergebnisse zur Reaktivität der verschiedenen Phosphinchalkogenidpräkursoren. Die solvodynamischen Radien wurden mittels DLS und die Elementzusammensetzung mittels ICP-MS bestimmt.

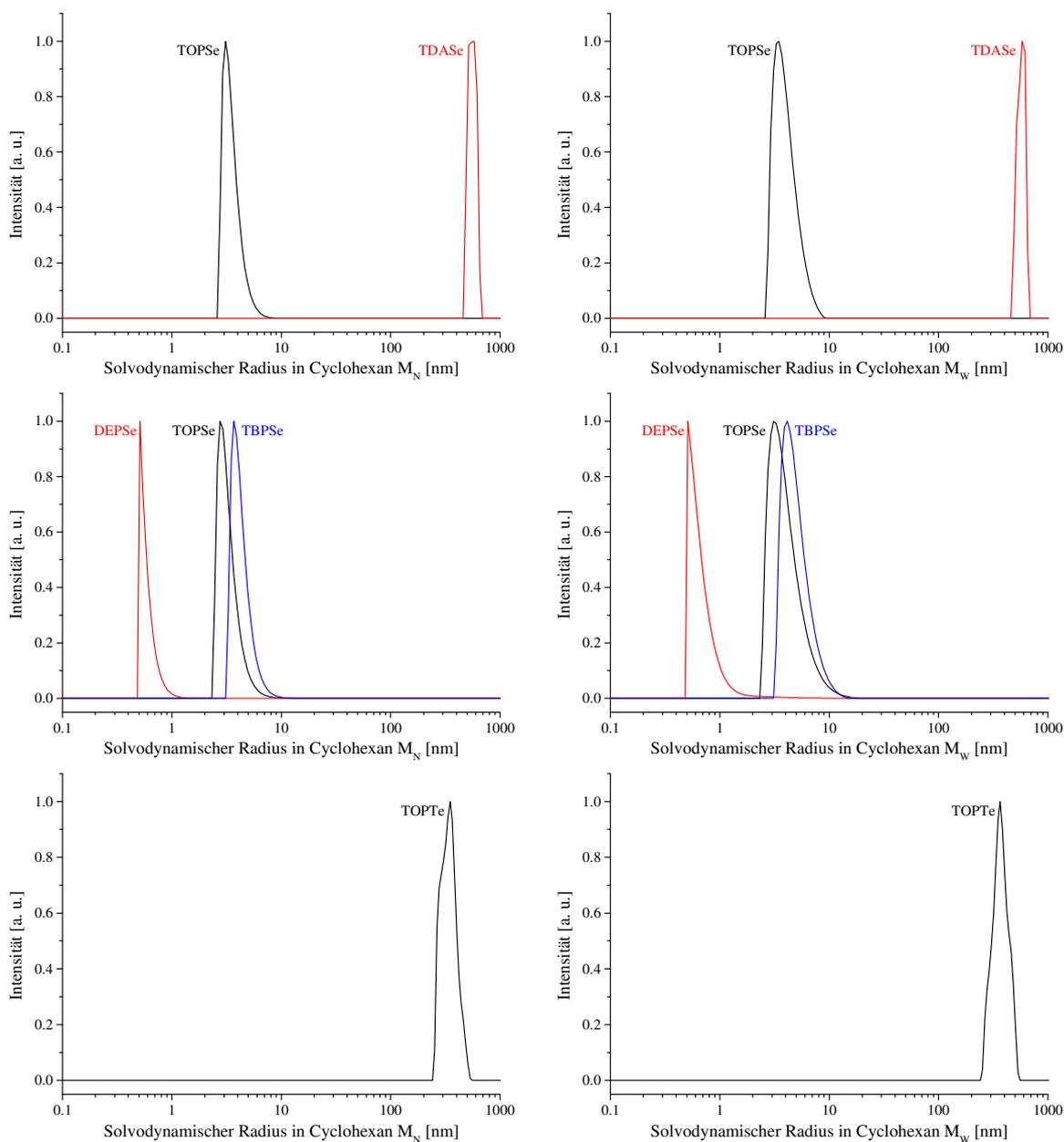
Ansatz	Reaktions-		Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung
	T [°C]	t [min]	M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]	
CdS_DEPS_250r_60	250	60	0.58 ± 0.14	0.68 ± 0.42	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.65±0.01</sub>
CdS_TOPS_250r_60	250	60	5.40 ± 0.13	5.71 ± 0.15	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.28±0.11</sub>
CdS_TPPS_250r_60	250	60	0.55 ± 0.00	0.55 ± 0.00	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.73±0.01</sub>
CdS_TBPS_230r_60	230	60	5.63 ± 0.12	5.90 ± 0.13	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.43±0.14</sub>
CdS_TOPS_230r_60	230	60	5.32 ± 0.14	5.67 ± 0.16	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.31±0.01</sub>
CdSe_TDASE_250a_20	250	20	557 ± 0.08	567 ± 0.08	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.71±0.01</sub>
CdSe_TOPSe_250a_20	250	20	3.48 ± 0.17	3.94 ± 0.23	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.76±0.01</sub>
CdSe_DEPSe_180a_3	180	3	5.89 ± 0.15	0.67 ± 0.30	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>2.87±0.01</sub>
CdSe_TBPS_180a_3	180	3	4.22 ± 0.19	4.90 ± 0.26	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.81±0.01</sub>
CdSe_TOPSe_180a_3	180	3	3.22 ± 0.20	3.91 ± 0.32	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.75±0.01</sub>
CdTe_TDATE_180a_3	180	60	n. d.	n. d.	Cd <sub>1±0.01</sub> Te <sub>1.15±0.01</sub>
CdTe_TOPTe_180a_3	180	60	339 ± 0.16	366 ± 0.16	Cd <sub>1±0.01</sub> Te <sub>0.95±0.01</sub>

Zum Vergleich der Reaktivitäten der Schwefelpräkursoren wurden drei Reaktionen bei 250 °C und einer Heizdauer von 60 min und zwei Reaktionen aufgrund des Siedepunktes von TBP (240.4-242.2 °C) bei 230 °C mit gleicher Reaktionszeit bei hoher Metallkonzentration durchgeführt.<sup>[316]</sup> Anhand des direkten Vergleiches der erhaltenen solvodynamischen Radien wurden folgende Reaktivitätsverhältnisse gefunden: TPPS ≈ DEPS < TOPS < TBPS. Wird Abb. 53 betrachtet, so ist ersichtlich, dass die Größenverteilungen für TOPS (schwarz, oben), TPPS (blau, oben) und TBPS (rot, unten) in M<sub>N</sub> und M<sub>W</sub> nahezu symmetrische Banden aufweisen, während die Signale für DEPS (rot, oben) ein starkes Tailing zeigen. Die Maxima der Kurven liegen dabei jeweils vor denen der mit TPPS synthetisierten Partikel, ihre Ergebnisse jedoch bei höheren Werten. Dies ist darin begründet, dass in die Bestimmung des mittleren solvodynamischen Radius nicht nur die Maxima eingehen, sondern der ganze Verteilungsverlauf berücksichtigt wird. Infolgedessen scheint in der graphischen Auftragung die Verteilung für DEPS bei kleineren Werten, liefert aber aufgrund des Tailings einen höheren Wert für den solvodynamischen Radius als die sehr schmalen, symmetrischen TPPS-Verteilungen.



**Abb. 53:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von, oben: CdS\_TOPS\_250r\_60 (schwarz), CdS\_DEPS\_250r\_60 (rot) und CdS\_TPPS\_250r\_60 (blau), unten: CdS\_TOPS\_230r\_60 (schwarz) und CdS\_TBPS\_230r\_60 (rot), gemessen in Cyclohexan.

Die Versuchsreihe zu den Selenpräkursoren, Abb. 54 (oben und Mitte), teilte sich in zwei Experimente mit 250 °C und 20 min Heizdauer sowie in zwei Ansätze bei 180 °C und 3 min Heizdauer auf. Alle DLS-Kurven der Selenide mit Ausnahme von DTAsSe (rot, oben) zeigen ein starkes Tailing, obgleich  $M_N$  und  $M_W$  gut miteinander übereinstimmen. Aus den Messdaten geht hervor, dass die Reaktivitätsabstufungen im Fall der Selenide wie folgt vorliegen: TOPSe < TBPSse < DEPSse < TDAsSe. Demzufolge ist TOPSe die unreaktivste Komponente und TDAsSe, entgegen der in der Literatur angegebenen, stark verringerten Reaktivität, diejenige welche zu den größten solvodynamischen Radien führt.<sup>[227]</sup> Die ebenfalls, laut Literatur stark in ihrer Reaktionsfreudigkeit reduzierte Tellurvariante von TDA ergibt unter den verwendeten Reaktionsbedingungen von 180 °C und dreiminütiger Heizphase, wie bereits erwähnt, so große Partikelabmessungen, siehe Abb. 54, dass die Partikel schon während der Herstellung ausgefallen sind und nicht wieder redispersiert werden konnten.



**Abb. 54:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von, oben: CdSe\_TOPSe\_250a\_20 (schwarz), CdSe\_TDASe\_250a\_20 (rot), Mitte: CdSe\_TOPSe\_180a\_3 (schwarz), CdSe\_DEPSe\_180a\_3 (rot) und CdSe\_TBPSSe\_180a\_3 (blau) und unten: CdTe\_TOPTe\_180a\_3 (schwarz), gemessen in Cyclohexan.

Als Ergebnis dieser Reaktivitätstests stellte sich heraus, dass die Verbindung TBPS einerseits der reaktivste, andererseits aber der am tiefsten siedende Schwefelpräkursor ist. Dieses Verhalten, welches sich auf die Kristallinität der Partikel auswirkt, in Kombination mit den hohen Beschaffungskosten und der im Vergleich der Schwefelpräkursoren noch anspruchsvolleren Handhabung, beschränkt die Tauglichkeit für die HT-Synthesen sehr und führte dazu, dass TOPS als Standardpräkursor für schwefelhaltige Nanopartikel gewählt wurde. Unter den Selenpräkursoren stellte sich TOPSe als stabilste Verbindung in Bezug auf die Nanopartikelsynthese heraus und wurde deswegen als Reagenz zur Herstellung von Mischchalkogeniden des Typs  $CdS_xSe_y$  verwendet. Zur Synthese von Cadmiumselenid-

tellurid-Mischkristallen wurde nach reiflicher Überlegung ebenfalls TOPSe gewählt. Aufgrund der raschen Reaktion von TDASe ist davon auszugehen, dass auch ein hohes Maß an Chalkogencrossover während der Reaktion stattfindet und dazu führt, dass entweder unreaktivere Selen- oder noch reaktivere Tellurpräkursoren entstehen könnten. Die Phosphine TBP und DEP waren aus demselben Grund sowie wegen des Problems des Siedepunkts und der Beschaffungskosten für einen HT-Ansatz nicht geeignet. Als stabilste Tellurkomponente wurde beim Vergleich TOPTe gefunden. Ebenfalls in Tab. 6 aufgelistet sind die Ergebnisse der Massenspektrometriemessungen mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS-Messungen). Diese Messungen wurden durchgeführt, um zu untersuchen, ob auch alle Phosphine dazu führten, dass chalkogenhaltige Partikel gebildet wurden, und es nicht zur intramolekularen Zersetzung von CdOL<sub>2</sub> zu CdO gekommen ist. Es ist darauf zu achten, dass viele Zusammensetzungswerte mit einem hohen Fehler beaufschlagt sind und diese nicht in die Diskussion der Ergebnisse einbezogen sind. Diese hohen Fehler liegen fast ausschließlich bei den Schwefelwerten vor. Ursachen für dieses Verhalten werden in einem gesonderten Abschnitt, Kapitel 2.4 „*Verschiedene Methoden der Elementanalytik*“ besprochen. Die auf diese Art hergestellten CdS-Proben zeigen Schwefelwerte zwischen 0.28 für CdS\_TOPS\_250r\_60 und 0.73 für CdS\_TPPS\_250r\_60. Von der Theorie her sollte, bedingt durch den anionischen Charakter der als Tensid genutzten ÖS, mit abnehmender Partikelgröße ein zunehmender Metallüberschuss im Partikel vorhanden sein.<sup>[317,318]</sup> Diese Überlegungen scheinen zumindest innerhalb der Betrachtung unterschiedlicher Phosphinsulfide als Präkursoren zur Synthese nicht zuzutreffen. Die Selenwerte weisen mit einer Ausnahme eine wesentlich geringere Streuung auf. CdSe\_TDASe\_250a\_20 liefert mit 0.71 den geringsten Wert, wohingegen CdSe\_DEPSe\_180a\_3 mit 2.87 einen deutlichen Chalkogenüberschuss zeigt. CdTe\_TDATE\_180a\_3 und CdTe\_TOPTe\_180a\_3 liegen mit 1.15 und 0.95 deutlich näher beieinander. Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich bei den Schwefelpräkursoren TOPS einerseits aufgrund der höheren Reaktivität gegenüber DEPS und TPPS herausgestellt hat und andererseits aufgrund der deutlich sichereren Handhabung (weniger pyrophor), des höheren Siedepunktes (TBP 240.4-242.2 °C, TOP 284-291 °C) und der deutlich geringeren Beschaffungskosten (Faktor  $\approx 2$  bei ABCR).<sup>[319]</sup> Bei den Selenpräkursoren gestaltete sich die Situation hinsichtlich der Verwendung komplizierter. Hier muss bezüglich der Bildung von Mischsystemen mit Schwefel, bedingt durch die geringere Reaktivität der Schwefelpräkursoren im Vergleich zu den Selenpräkursoren, die Reaktivität der Selenpräkursoren gesenkt werden. Im Falle der Verwendung in Kombination mit dem reaktionsfreudigeren Tellur muss die Reaktivität der Selenpräkursoren dagegen erhöht werden. Im ersten System (S und Se) ist deutlich ersichtlich, dass sich TOPSe beim Vergleich mit TDASe aufgrund der gemessenen solvodynamischen Radien besser eignet. Bei Betrachten des zweiten Systems (Se und Te) gestaltet sich die Entscheidung für die Präkursorwahl schwieriger und muss im Zusammenspiel mit den Ergebnissen der Tellurreihe

gesehen werden. In dieser Reihe zeichnet sich TOPTe aus. Die erhaltenen Partikel mit TDATe sind zu groß geworden, um redispersiert werden zu können. Obgleich DEPSe in der Vergleichsreihe bei 180 °C den reaktivsten Selenpräkursor darstellt, so muss bemerkt werden, dass die Handhabung dieser Chemikalie (vor allem für spätere Arbeiten mit dem Pipettierroboter) sehr anspruchsvoll ist und der Preis (Faktor  $\approx 8$  bei ABCR) für einen HT-Ansatz zu diesem Zeitpunkt nicht gezahlt werden konnte. Ein ähnlicher Sachverhalt ergab sich für TBPSe und TOPSe, vgl. TBPS und TOPS. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass es während der Reaktion verschiedener Phosphine und verschiedener Chalkogene miteinander zu einer Chalkogencrossoverung zwischen den Phosphinen kommen kann und sich somit andere Phosphinchalkogenide mit anderen Reaktivitäten bilden können. Ein Beispiel für solch einen Chalkogencrossover wäre, dass sich bei der Verwendung von TBPS und TOPSe in einem Austausch auch TBPSe und TOPS bilden würden, wobei das Gleichgewicht je nach Reaktionsbedingungen variiert. Dieser Sachverhalt würde dazu führen, dass eine Schwefelkomponente mit vergleichsweise geringerer Reaktivität entstehen würde (TOPS) und eine Selenkomponente mit vergleichsweise höherer Reaktivität (TBPSe), welche die Produktbildung in genau der ungewünschten Weise beeinflussen würde. Die hier beschriebenen Überlegungen führten dazu, dass für alle nachfolgenden Experimente auf die Chalkogenpräkursoren TOPS, TOPSe und TOPTe zurückgegriffen wurde.

## 2.3 Proof of Principle

Um herauszufinden, ob die selbst entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von Nanometallchalkogeniden prinzipiell reproduzierbar ist, wurden die für die verschiedenen Chalkogenide als Standard ausgesuchten Verbindungen jeweils fünfmal nach der metallreichen (Metall/Chalkogen = 2.80 mmol/5.50 mmol, CdS\_S) und der metallarmen Route (Metall/Chalkogen = 0.60 mmol/5.50 mmol, CdSe\_S und CdTe\_S) synthetisiert und die Ergebnisse aller wichtigen Analysenmethoden miteinander verglichen. Die Wahl dieser Verhältnisse gründete auf Beobachtungen aus der Literatur in Kombination mit den Erkenntnissen während zahlreicher, nicht dokumentierter Vorversuche. Dabei wurden Variationen der Konzentrationen der Metall- und Chalkogenpräkursoren, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit durchgeführt. Unter den ausgewählten Bedingungen war gewährleistet, dass während der Reaktion keine Niederschläge durch zu große Partikel oder Agglomerate auftreten würden (vgl. Tab. 7). Die Bezeichnung „Standards“ wurde dabei gewählt, weil bei allen zukünftigen Mehrfachsynthesen neben den neu zu synthetisierenden Nanopartikeln stets auch eine bereits bekannte Verbindung zum Vergleich mit hergestellt werden sollte, um sicherzustellen, dass das gesamte Setup wie geplant funktioniert.

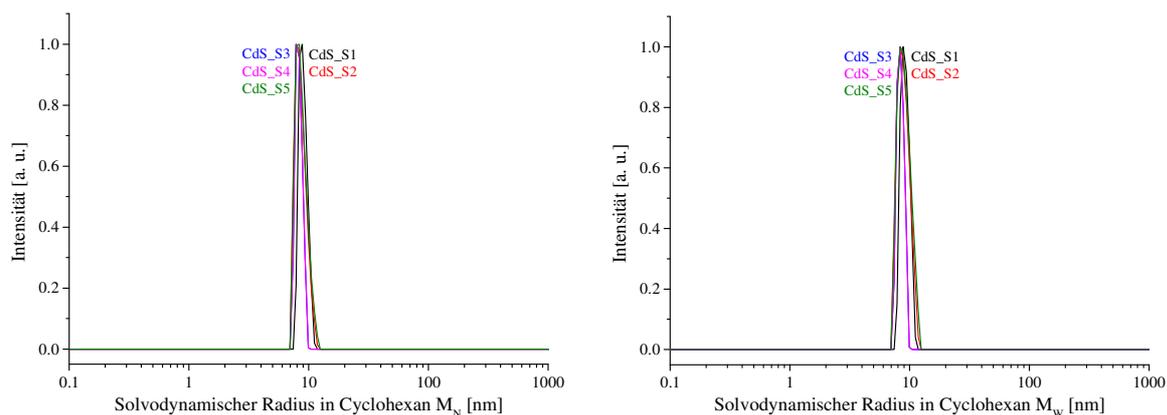
**Tab. 7: Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Cadmiumchalkogenidstandards CdS, CdSe und CdTe.**

Standards	Chalkogen-PL	Volumen CdOL <sub>2</sub> -PL	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
CdS_S	TOPS	14.0 mL	290 °C	30 min
CdSe_S	TOPSe	3.00 mL	250 °C	20 min
CdTe_S	TOPTe	3.00 mL	180 °C	1 min

In die mehrfach evakuierten Kolben wurden absolutes ODE und der wasser- und sauerstofffreie CdOL<sub>2</sub>-Präkursor über das Injektionsseptum zugegeben. Nach Erhitzen des Gemischs auf die gegebene Reaktionstemperatur wurde der Chalkogenpräkursor möglichst schnell mit einer medizinischen Spritze injiziert und es wurde direkt die Zeitmessung gestartet. Nach der Injektion des Schwefelpräkursors färbte sich die bisher farblose Lösung langsam gelb und blieb bis zum Ende der Reaktion farblich unverändert. Nach der Injektion des Selenpräkursors trat zuerst ebenfalls eine Gelbfärbung auf, welche sich schnell ins rötliche veränderte. Der Tellurpräkursor veränderte nach der Injektion die Farbe der Dispersion sehr schnell von gelb über rötlich zu stark dunklem Rot. Diese Färbungen sind einerseits durch die unterschiedliche Bandlückenweite (materialabhängig) in der Bandstruktur der Metallchalkogenidpartikel an sich und andererseits durch die unterschiedliche Größe der Nanopartikel, welche ebenfalls die Bandlückenweite verändert, bedingt.<sup>[320]</sup> Nach abgelaufener Reaktionszeit wurde die Heizquelle entfernt und das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen gelassen. Anschließend wurden 2.00 mL Proben für die DLS gezogen und die Partikel in ca. 200 mL Ethanol ausgefällt. Durch mehrfaches Zentrifugieren, Redispergieren in *n*-Pentan und erneutes Ausfällen in Ethanol wurden die Partikel von Lösemittel und nicht umgesetzten Präkursoren befreit. Die Vorbereitung der DLS-Messungen bestand darin, dass 100 µL der genommenen Proben in DLS-Röhrchen mit Cyclohexan ohne Filterung vermischt, geschüttelt und fünf Minuten ruhen gelassen wurden, um ins thermodynamische Gleichgewicht zu kommen.

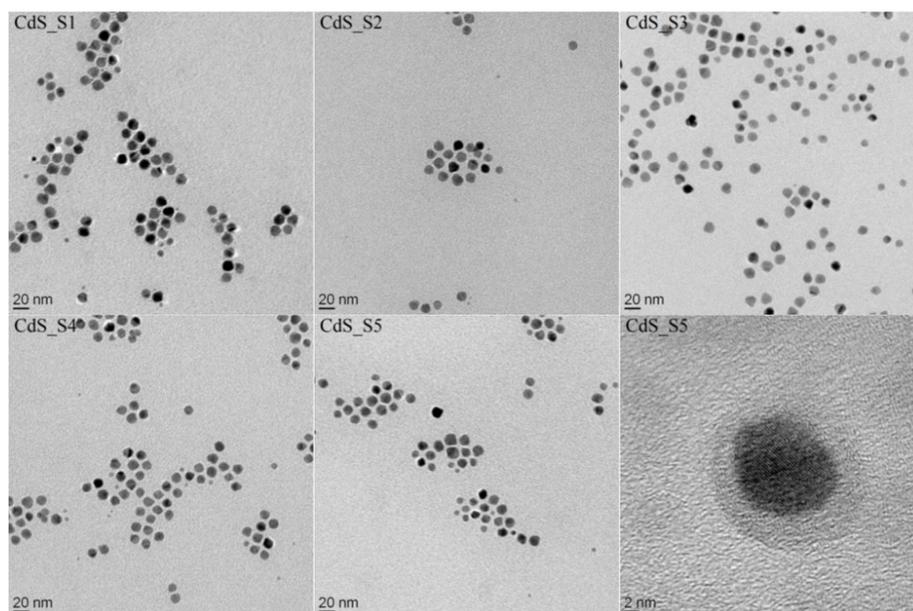
### 2.3.1 Cadmiumsulfidstandards

Abb. 55 und Tab. 8 zeigen die zahlen- und massengewichteten solvodynamischen Radien der CdS-Standards, gemessen in Cyclohexan. Alle Kurven verlaufen sehr schmal und weisen ihre Maxima zwischen Werten von 8.57 nm und 9.40 nm auf. Mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser  $M_N$  von  $17.8 \pm 0.33$  nm (STW 3.71 %) und  $M_W$  von  $18.2 \pm 0.31$  nm (STW 3.37 %) liegen die Partikel ohne größere Agglomerate vor und weisen enge Größenverteilungen auf. Wie aufgrund der Definition erwartet, liegt der massengewichtete Wert leicht über dem zahlengewichteten. Es ist kein Tailing in den Fitkurven zu erkennen.<sup>[321]</sup>



**Abb. 55:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der fünf CdS-Standards CdS\_S1 (schwarz), CdS\_S2 (rot), CdS\_S3 (blau), CdS\_S4 (rosa) und CdS\_S5 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan.

Um die Messergebnisse der DLS zu verifizieren und um Aussagen über die Partikelgeometrie in Verbindung mit der Kristallinität zu gewinnen, wurden TEM-Aufnahmen durchgeführt. Dafür wurden die Proben im Ultraschallbad in *n*-Pentan dispergiert und durch Auftropfen auf TEM-Grids aus Kupfer aufgebracht. Abb. 56 zeigt Aufnahmen aller CdS-Standards in verschiedenen Vergrößerungen.

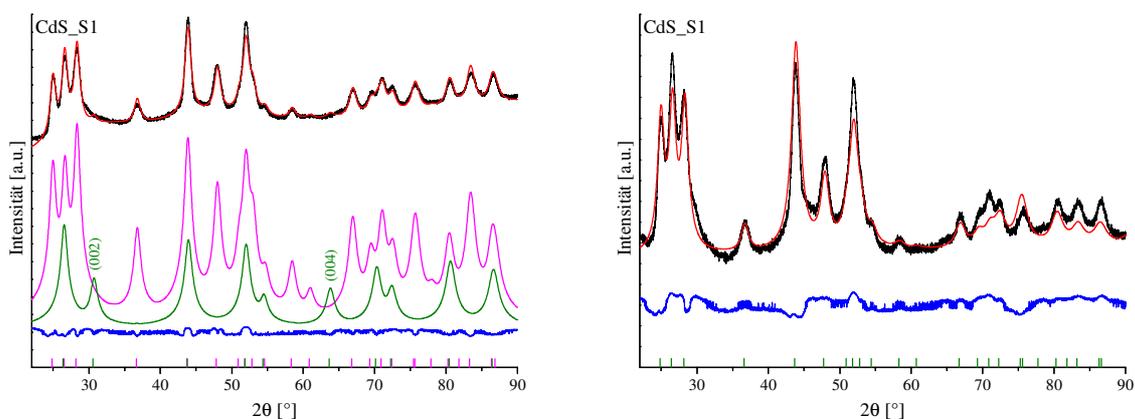


**Abb. 56:** TEM-Aufnahmen der CdS-Standards, oben links: CdS\_S1, oben Mitte: CdS\_2, oben rechts: CdS\_S3, unten links: CdS\_S4, unten Mitte und unten rechts: CdS\_S5.

Die TEM-Aufnahmen bestätigen in allen Fällen, dass größtenteils monodisperse Nanopartikel im Größenbereich von ca. 12-14 nm entstanden sind. Vereinzelt tauchen jedoch in allen Proben sehr kleine Partikel mit einer Größe von ungefähr 6 nm auf, für deren Entstehung keine eindeutige Begründung gefunden werden kann. Alle Partikel weisen nahezu sphärische Geometrie auf. Bei einer höheren Vergrößerung (CdS\_S5 unten rechts) sind die Netzebenen der Partikel sowie der die Partikel umgebende ÖS-Rest mit einer Größe von bis zu 4 nm zu erkennen. Der ÖS-Rest ist in Verbindung mit dem verwendeten Lösemittel *n*-Pentan dafür verantwortlich, dass die solvodynamischen Radien in der DLS einen höheren Wert von ca.

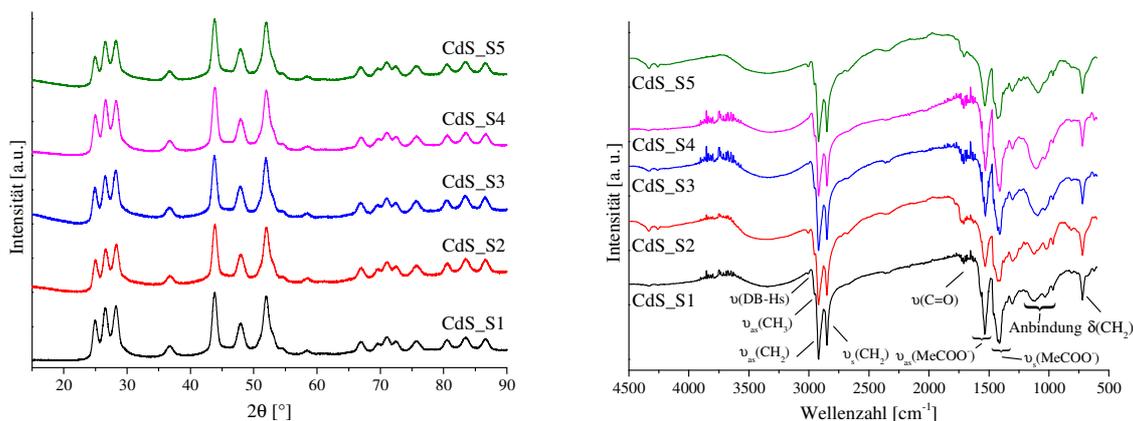
18 nm aufweisen. Wird die theoretisch mögliche Länge des ÖS-Restes betrachtet, ergibt sich ebenfalls ein Wert im Bereich der im TEM beobachteten Ausdehnung: Mit der Bindungslänge zweier  $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoffatome von 154 pm, der Bindungslänge zwischen zwei  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen (cis-Doppelbindung zwischen C9 und C10) von 132 pm,  $sp^3$ - $sp^2$  hybridisiert von 151 pm (C8-C9 und C10-C11) und dem Bindungsabstand C-O von 131 pm ergibt sich, unter Vernachlässigung des Bindungsabstandes zur Oberfläche, eine ungefähre Länge für ein an die Oberfläche der Nanopartikel gebundenes ÖS-Molekül von bis zu ca. 2.38 nm (Doppelbindungsgeometrie nicht berücksichtigt, andere Bindungswinkel berücksichtigt). Der erhaltene Radius ist abhängig von der Konfiguration der Kohlenstoffkette, welche wiederum je nach Polarität des Lösemittels stark variiert. Dieser Tatsache geschuldet kann sich der aus den DLS-Messungen erhaltene solvodynamische Durchmesser um bis zu ca. 4.50 nm von dem Durchmesser des tatsächlichen Partikelkerns unterscheiden.<sup>[322,323]</sup> Die Proben sind anhand ihrer Erscheinung im TEM nicht voneinander unterscheidbar, womit zusätzlich zu den DLS-Messungen auch der bildliche Nachweis erbracht ist, dass diese Syntheseroute eine hohe Reproduzierbarkeit und sehr gute Tauglichkeit für einen HT-Ansatz aufweist. Zu beachten ist, dass die hohe Kristallinität, welche durch die Aufnahmen mit hoher Vergrößerung untermauert wird, auch die Folge der eingebrachten Energie des Elektronenstrahls sein könnte. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen und um Aussagen über die während der Nanopartikelsynthese gebildeten Phasen zu erhalten, wurden XRD-Messungen an den Partikeln durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme zeigen, dass es während aller Synthesen unter den gewählten Reaktionsbedingungen zur Bildung kristalliner Strukturen gekommen ist, vgl. Abb. 58 (links). Beim Vergleich mit den berechneten Reflexlagen ist sofort ersichtlich, dass sich im Diffraktogramm nicht nur eine der beiden dichtest gepackten Varianten des CdS abzeichnet, vgl. Abb. 57. Werden die Reflexe und deren Verfeinerung zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$  betrachtet, so ist zu erkennen, dass das entstandene Tripel und dessen Intensität durch Beugung an Netzebenen von hexagonalen und kubischen Schichten entstanden sind. Gleicher Sachverhalt ergibt sich an den drei Reflexen bei  $2\Theta$ -Werten von  $2-55^\circ$ . Hier überlagern sich Reflexe von kubischen und hexagonalen Anordnungen. Der in der kubischen Phase indizierte Reflex mit den hkl-Werten (002) wird von in der Verfeinerung bei  $30.5^\circ$  angegeben, ist aber im Diffraktogramm bei kleineren  $2\Theta$ -Werten zu finden und erscheint als Schulter bei ca.  $29.8^\circ$ . Der mit (004) indizierte Reflex der kubischen Phase erscheint in der Verfeinerung bei  $63.4^\circ$ , liegt im Diffraktogramm aber bei ca.  $65.2^\circ$ . Dieses Verhalten, die anisotrope Verschiebung dieser beiden Reflexlagen, tritt in kubisch dichtest-gepackten Strukturen auf, welche eine hohe Zahl an Stapelfolgefehlern aufweisen.<sup>[324]</sup> Infolgedessen ist davon auszugehen, dass sich neben hexagonalen auch kubische Strukturelemente gebildet haben, welche eine hohe Zahl an Stapelfolgefehlern aufweisen. Die berechnete KG, welche bei der Verfeinerung der Messdaten unter Gleichsetzung der KG für die kubische und hexagonale Phase erhalten

wurde, stimmt mit  $10.6 \pm 0.3$  nm gut mit den beobachteten Partikelgrößen im TEM und den solvodynamischen Radien der DLS (abzüglich des ÖS-Restes und der Lösemittelhülle) überein. Hierbei zu bedenken sind die bereits beschriebenen grundlegenden Annahmen beim Vergleich der KG mit dem Partikeldurchmesser bzw. dem solvodynamischen Radius, vgl. Kapitel 2.1 „Allgemeines“. Aufgrund der Tatsache, dass die Verfeinerung mit kubischer und hexagonaler Phase die von Stapelfolgefehlern geprägte Struktur nur bedingt beschreibt, wurde eine theoretische Phase als Referenz erstellt, welche eine Mischung aus kubischer und hexagonaler Phase darstellt und eben diese Stapelfolgefehler beinhaltet. Als Stapelfolge wurde ABAC gewählt und es wurde wie in den beiden anderen Strukturen die Hälfte aller Tetraederlücken besetzt. Als Raumgruppe wurde  $P6_3/mmc$ , basierend auf der Struktur von Lanthan, und als Anfangsparameter aufgrund der Raumgruppenähnlichkeit zu Greenockit für  $a = 4.150$  Å und für  $c = 6.737$  Å gewählt. Die mit diesen Daten an die Messkurve angepasste Verfeinerung weist im Vergleich zu der Anpassung mit der Kombination aus den beiden einzelnen Phasen ebenfalls eine stark schwankende Differenzkurve auf und zeigt, dass die reale Struktur auch durch diese Wahl nicht genauer wiedergegeben werden kann. Eine wichtige Beobachtung bei der Verfeinerung mit diesem Strukturtyp ist jedoch nicht zu vernachlässigen. Im Vergleich zur Anpassung mit der kubischen und hexagonalen Phase zusammen zeigt die Phase, welche Stapelfolgefehler simulieren soll, dass die berechneten Reflexlagen bei ca.  $30.7^\circ$  und ca.  $63.8^\circ$  nicht wie erhofft verschoben, sondern vollkommen verschwunden sind. Dieses Verschwinden zeigt, dass der Gedanke diese Phase als Lösungsansatz zur besseren Anpassung der Stapelfolgefehler an die reale Struktur ebenfalls nicht zielführend ist. Die in diesem Fall berechnete KG von  $10.7 \pm 0.4$  nm stimmt ebenfalls gut mit den Beobachtungen aus TEM und DLS überein. Darauf basierend, dass beide Arten der Anpassung das Problem der auftretenden Stapelfolgefehler nur sehr ungenau beschreiben wurde die Diskussion in den folgenden Kapiteln auf der Variante aufgebaut, in welcher die rein hexagonale und kubische Struktur für die Rietveldverfeinerung genutzt wurde.



**Abb. 57:** Links: Diffraktogramm von CdS\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot), den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von CdS ( $F43m$  ICSD# 29278 (olivgrün) und CdS ( $P6_3mc$  ICSD# 31074 (rosa) und der Differenzkurve (blau). Rechts: Diffraktogramm von CdS\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot), den berechneten Reflexlagen der selbst erstellten Referenz (olivgrün) und der Differenzkurve (blau).

Abb. 58 (links) zeigt die XRD-Messungen aller fünf hergestellten CdS-Standards normiert zueinander, um zu beweisen, dass alle Synthesen auch kristallchemisch gleiche Ergebnisse erzeugen. Der stark variierende Untergrund ist der Tatsache geschuldet, dass die Partikel nur sehr schwer zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen präparierbar waren und deshalb die Aufbringung in die Probenhalter der Diffraktometer nicht genau plan abschließend zur Trägeroberfläche bewerkstelligt werden konnte. Hinzu kommt der Beitrag der an die Partikeloberfläche gebundenen ÖS. Aus den ATR-IR-Reflexionsspektren, vgl. Abb. 58 (rechts), geht hervor, dass die Oberfläche der Partikel weitestgehend von ÖS bedeckt ist. Im hohen Wellenzahlbereich sind die Schwingungen der Kohlenwasserstoffkette des Tensids deutlich zu erkennen. Neben der Valenzschwingung der DB-Hs bei ca.  $3008\text{ cm}^{-1}$ , den asymmetrischen Valenzschwingungen der Methylgruppe bei ca.  $2953\text{ cm}^{-1}$  und der Methylengruppe bei ca.  $2920\text{ cm}^{-1}$  ist auch die symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe bei  $2850\text{ cm}^{-1}$  in dieser Region zu finden. Die Signale der beiden Valenzschwingungen der Carboxylgruppe zeichnen sich zwischen  $1600\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1470\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$  ab. Eine sehr breite Bande zwischen  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$  deutet auf diverse Anbindungsmodi des Oleats an die Partikeloberfläche hin. Die Out-of-Plane-Deformationsschwingung der Methylengruppen zeigt sich bei ca.  $720\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 58:** **Links:** Normierte Auftragung der Diffraktogramme aller fünf CdS-Standards. CdS\_S1 (schwarz), CdS\_S2 (rot), CdS\_S3 (blau), CdS\_S4 (rosa) und CdS\_S5 (olivgrün). **Rechts:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der CdS-Standards CdS\_S1 (schwarz), CdS\_S2 (rot), CdS\_S3 (blau), CdS\_S4 (rosa) und CdS\_S5 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Auch die Elementanalysen mittels ICP-MS und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie im REM (REM-EDX) lieferten sehr homogene Ergebnisse für die Synthesen der CdS-Standards. In beiden Fällen ist ein Cadmiumüberschuss ausgehend von der Summenformel CdS und dem Molverhältnis 1:1 zu verzeichnen. Die Werte von Schwefel liegen zwischen 0.76 und 0.84 bzw. 0.87 und 0.93 für die ICP-MS- bzw. REM-EDX-Messungen und weisen dabei geringe Fehlerintervalle auf.

Auffällig in den Zusammensetzungen ist hierbei, dass der erhaltene Metallgehalt stets über dem Schwefelgehalt liegt. Dieser Sachverhalt ist damit zu erklären, dass für die Synthese ein

anionisches Tensid verwendet wurde (ÖS) und dieses auf der Partikeloberfläche gebunden ist, vgl. Abb. 58. Aus diesem Grund muss die äußere Schicht des festen Partikels aus Kationen an der Oberfläche bestehen und somit bildet sich ein Metallüberschuss, welcher je nach Größe und Struktur der Partikel höher oder geringer ist.<sup>[317,318]</sup> Hinzu kommt, dass bei einem Messverfahren wie der EDX im REM der Elektroneneinfangquerschnitt der Ionen eine wichtige Rolle spielt. Cadmium hat eine deutlich höhere Elektronenanzahl als Schwefel ( $\text{Cd}^{2+}$ : 46,  $\text{S}^{2-}$ : 18), dadurch bedingt einen höheren Elektroneneinfangquerschnitt und nimmt somit einen größeren Anteil an Elektronen auf. Auch wenn die Messsoftware die aufgezeichneten Daten nach einem Fundamentalparametermodell auswertet, kann der Einfluss der unterschiedlichen Elektroneneinfangquerschnitte eine Rolle spielen und sollte nicht ausgeschlossen werden. Die allgemeine Problematik bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes der Proben in Bezug auf verschiedene analytische Verfahren wird in Kapitel 2.4 „*Verschiedene Methoden der Elementanalytik*“ genauer besprochen. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind zum besseren Überblick in Tab. 8 dargestellt.

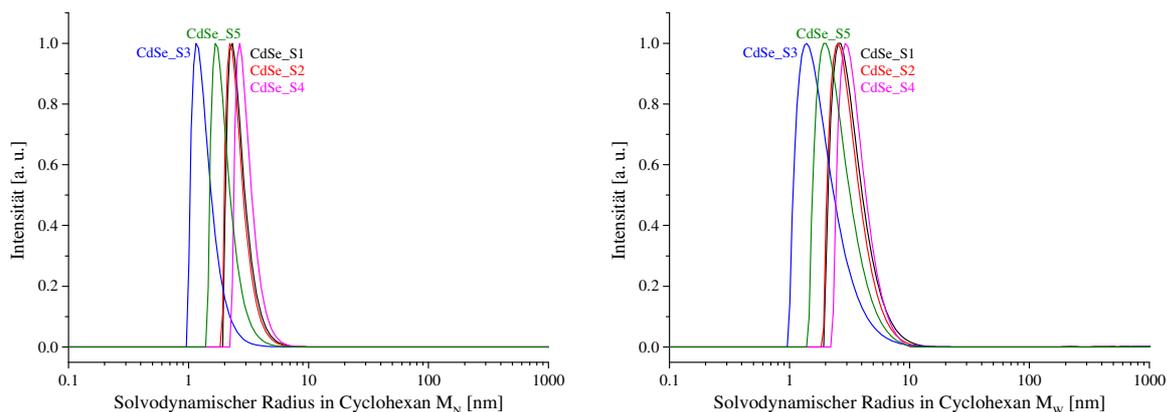
**Tab. 8: Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS sowie REM-EDX der CdS-Standards mit CdS\_S1, CdS\_S2, CdS\_S3, CdS\_S4 und CdS\_S5.**

Standard	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS	Elementzusammensetzung REM-EDX
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]		
CdS_S1	$8.98 \pm 0.08$	$9.15 \pm 0.08$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.76\pm 0.03}$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.89\pm 0.01}$
CdS_S2	$8.57 \pm 0.10$	$8.87 \pm 0.11$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.80\pm 0.03}$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.87\pm 0.01}$
CdS_S3	$8.84 \pm 0.05$	$8.91 \pm 0.05$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.84\pm 0.01}$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.90\pm 0.01}$
CdS_S4	$9.40 \pm 0.09$	$9.62 \pm 0.09$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.81\pm 0.02}$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.91\pm 0.01}$
CdS_S5	$8.64 \pm 0.11$	$8.98 \pm 0.12$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.78\pm 0.02}$	$\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.93\pm 0.01}$

### 2.3.2 Cadmiumselenidstandards

Während die DLS-Messungen der CdS-Standards sehr homogene Ergebnisse lieferten, sind die Werte der CdSe-Standards bei einer durchschnittlichen Größe  $M_N$  von  $4.64 \pm 0.65$  nm und  $M_W$  von  $5.68 \pm 0.68$  nm mit sehr hohen STWs von 28.0 % bzw. 23.9 %, wie in Abb. 59 dargestellt, behaftet. Die starke Streuung in den Messergebnissen und die damit verbundene hohe STW der CdSe-Standards untereinander lässt darauf schließen, dass diese in ihrer Größe nicht die gewünschte Einheitlichkeit zueinander aufweisen. Hinzu kommt, dass einerseits beide unterschiedlich gewichteten Kurvenarten starkes Tailing aufweisen, welches bei den massengewichteten Ergebnissen besonders ausgeprägt ist, und das andererseits die massengewichteten Kurven einen deutlich breiteren Verlauf zeigen. Agglomerate sind dagegen nicht zu erkennen. Zu bemerken ist, dass die erhaltenen Messkurven, aus denen mit der Autokorrelationsfunktion die zu fittende Kurve berechnet wird, untypische Verläufe im Fall jeder einzelnen CdSe-Messung zeigen. CdSe scheint in diesem Größenbereich das Laserlicht von 633 nm nicht nur zu streuen, sondern auch noch auf andere Weise mit diesem

zu wechselwirken. Eine Ursache dafür könnte die geringe Größe der Partikel sein, welche sich an den Bereich der USNPs annähert. Dort können QDs besondere Eigenschaften wie beispielsweise das sogenannte „*pinned emission*“ aufweisen, eine Emissionserscheinung bei einer bestimmten Wellenlänge, welche nicht allein durch das *quantum confinement* erklärt werden kann und durch Anregung mit dem Laserlicht hier auftreten könnte.<sup>[325,326]</sup> Dadurch kann „Störstrahlung“ in Richtung des Detektors gesendet und somit das Ergebnis verfälscht werden. Aus diesen Gründen können die Lagen und die Breiten der aufgezeigten Verteilungen durchaus mit zusätzlichen Fehlern behaftet sein.



**Abb. 59:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamischen Radienverteilungen der fünf CdSe-Standards CdSe\_S1 (schwarz), CdSe\_S2 (rot), CdSe\_S3 (blau), CdSe\_S4 (rosa) und CdSe\_S5 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan.

Auch wenn bei einem Vergleich der Kurven mit den TEM-Aufnahmen in Abb. 60 bestätigt wird, dass die Partikelgrößen tatsächlich in dem von der DLS berechneten Bereich liegen, so ist jedoch auch deutlich zu erkennen, dass die verschiedenen Ansätze in ihren Ergebnissen, zumindest in den aufgenommenen Abschnitten auf den Cu-Grids, nicht besonders voneinander abweichen. Mit einer durchschnittlichen Größe zwischen 5 nm und 6 nm weisen sie rein optisch eine sehr gute Homogenität auf, welche durch eine manuelle Synthese nach der HIM bei der hohen Viskosität der Edukte nur sehr selten erreicht wird. Einen definitiven Beweis, welcher belegt, dass die sehr breiten Verteilungen in der DLS nicht der Wahrheit entsprechen, kann jedoch, bedingt durch die fehlende Mittelung der Ergebnisse über das gesamte Probenvolumen, nicht gegeben werden. Bei genauer Betrachtung der Aufnahmen mit der größten Beschleunigungsspannung (unten rechts) kann die Kristallinität der Produkte anhand der sichtbaren Netzebenen belegt werden. Nahezu alle sichtbaren Partikel weisen sphärische Geometrie auf, zeigen durchgängige Netzebenen und können in erster Näherung als Nanoeinkristalldomänen verstanden werden.

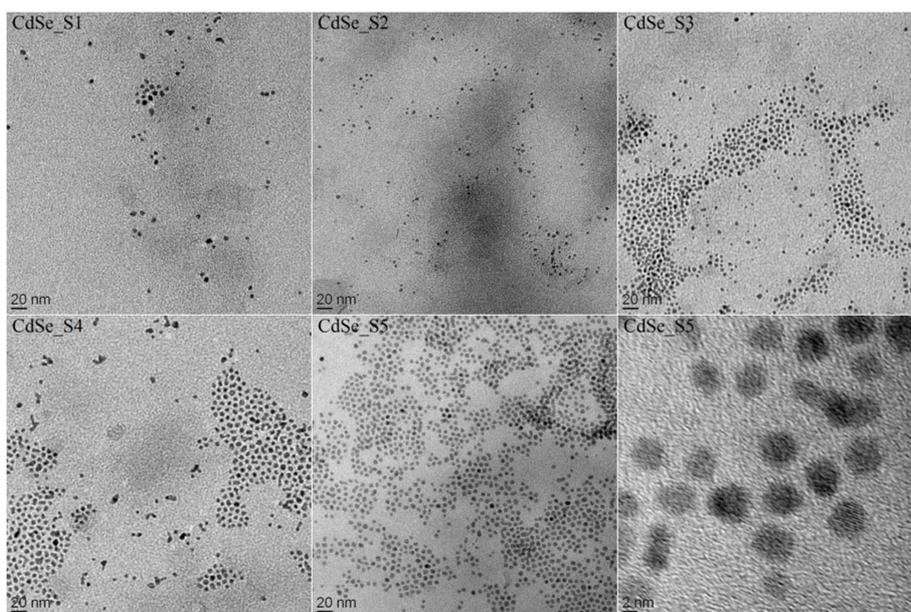


Abb. 60: TEM-Aufnahmen der CdSe-Standards, oben links: CdSe\_S1, oben Mitte: CdSe\_2, oben rechts: CdSe\_S3, unten links: CdSe\_S4, unten Mitte und unten rechts: CdSe\_S5.

Die Kristallinität der Verbindungen wird ebenfalls durch die Röntgendiffraktogramme, gezeigt in Abb. 61 (rechts), bewiesen. Der hohe Untergrund entsteht dabei infolge des, durch die geringen Partikelgrößen bedingten, hohen relativen Gehalt an ÖS.

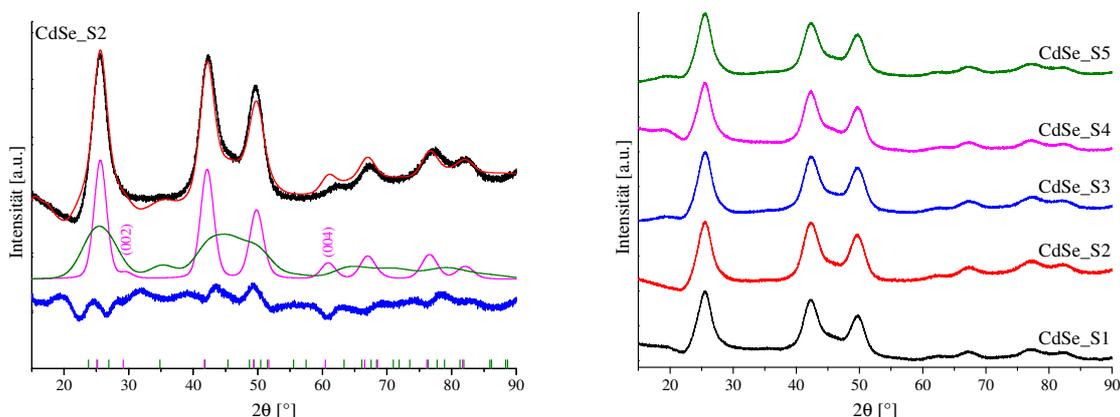
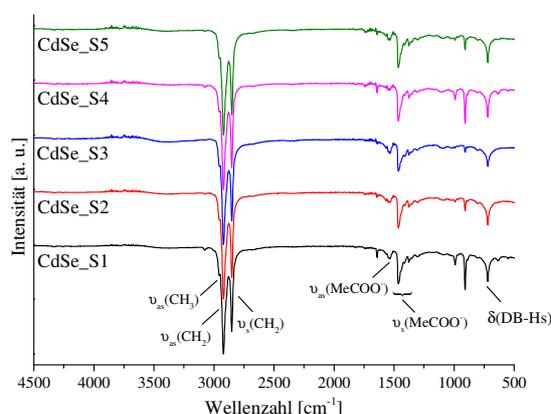


Abb. 61: Links: Diffraktogramm von CdSe\_S2 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot), den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von CdSe ( $F\bar{4}3m$ ) ICSD# 41528 (rosa), CdSe ( $P6_3mc$ ) ICSD# 41825 (olivgrün) und der Differenzkurve (blau). Rechts: Normierte Auftragung der Diffraktogramme aller fünf CdSe-Standards mit CdSe\_S1 (schwarz), CdSe\_S2 (rot), CdSe\_S3 (blau), CdSe\_S4 (rosa) und CdSe\_S5 (olivgrün).

Die intensivsten Reflexe liegen bei  $25.6^\circ$ ,  $42.1^\circ$  und  $49.7^\circ$  und zeigen bei diesen geringen KGs bekannte Reflexverbreiterung. Die berechnete Kurve (Abb. 61 links, rot) zeigt auch hier eine anisotrope Verschiebung der Reflexe mit den hkl-Werten (002) und (004) der kubischen Phase (rosa). Es ist davon auszugehen, dass ebenso wie bei den CdS-Standards Stapelfolgefehler in der Struktur auftreten, vgl. Kapitel 2.3.1 „Cadmiumsulfidstandards“. Die beiden Phasen, welche als Referenz benutzt wurden (kubisches (rosa) und hexagonales (olivgrün) CdSe), werden von Topas mit einem Verhältnis von ungefähr 1:1 angegeben. Die berechnete KG, welche wie bei CdS bei der Verfeinerung für beide Phasen gleichgesetzt

wurde, liegt bei  $17.2 \pm 2.8$  nm und ist weder mit den in der DLS gemessenen solvodynamischen Radien noch mit den Partikelgrößen, die im TEM beobachtet wurden, in Einklang zu bringen. Ebenfalls ist, wahrscheinlich bedingt durch die ÖS, in allen Messungen ein hoher Untergrund zusehen. Aufgrund des Aussehens der Diffraktogramme ist davon auszugehen, dass die kubische Stapelfolge den größten Teil der kristallinen Struktur ausmacht. Abb. 61 (rechts) zeigt die XRD-Aufnahmen jedes CdSe-Standards auf die Intensität des größten Reflexes normiert. Beim Vergleich der Daten untereinander sind bis auf die unterschiedlichen Untergründe keine Abweichungen zu erkennen. Auch bei der Herstellung der CdSe-Nanopartikel ist eine stark von Stapelfolgefehlern beeinflusste Struktur entstanden, für welche kein Modell gefunden werden konnte, das diese Gegebenheiten angemessen beschreibt.

Die ATR-IR-Reflexionsspektren der CdSe-Standards sind in Abb. 62 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass ausschließlich ÖS auf der Oberfläche der Partikel anhaftet. Neben den bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Schwingungen im hohen Wellenzahlbereich ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  bei ca.  $2956 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  bei ca.  $2920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  bei  $2851 \text{ cm}^{-1}$ ) ist die DB-H-Schwingung nicht sichtbar und es tritt ein kleines, nicht eindeutig identifiziertes Signal bei  $3078 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Resonanz könnte eventuell auf einer Wasserstoffbrückenbindungs-ausbildung bei der Wechselwirkung eines ÖS-Moleküles mit der Oberfläche gründen oder auf eine Valenzschwingung eines DB-H, welches normalerweise bei einer endständigen DB auftritt.



**Abb. 62:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der CdSe-Standards mit CdSe\_S1 (schwarz), CdSe\_S2 (rot), CdSe\_S3 (blau), CdSe\_S4 (rosa) und CdSe\_S5 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Beim Vergleich mit den Spektren der Sulfide sticht deutlich heraus, dass die Intensität der asymmetrischen Komponente der Carboxylschwingung im Gegensatz zum symmetrischen Anteil stark abgeschwächt ist, was darauf schließen lässt, dass nahezu alle asymmetrischen Bindungsmodi an die Oberfläche nicht auftreten. Hiermit in Verbindung steht auch gleichzeitig das Fehlen des Signals für die verschiedenen Anbindungsmodi im Bereich zwischen  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und  $950 \text{ cm}^{-1}$ . Die Out-of-Plane-Deformationsschwingung der

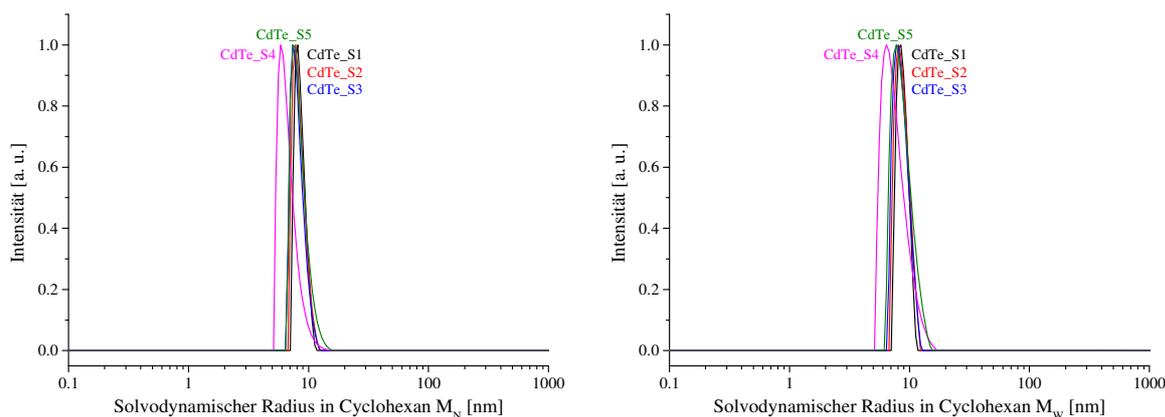
Methylengruppen ca.  $720\text{ cm}^{-1}$  ist hier ebenfalls zu erkennen. Die zwei, in Abb. 62 nicht markierten Signale bei ca.  $990\text{ cm}^{-1}$  und  $910\text{ cm}^{-1}$  werden von während der Aufreinigung nicht vollkommen entfernten ODE verursacht (CH-Valenzschwingungen). Die Elementanalytik bestätigt sowohl durch die ICP-MS- als auch durch die REM-EDX-Ergebnisse die Reproduzierbarkeit der Synthese. Die einzelnen Daten sind in Kombination mit den DLS-Daten in Tab. 9 zusammengefasst. Bis auf den Messwertausreißer CdSe\_S1 geben die Ergebnisse der ICP-MS aus oben beschriebenen Gründen durchweg einen leichten Metallüberschuss an. Bedingt dadurch, dass Selen einfacher positiv zu ionisieren ist als Schwefel und dass die bei Selen gemessenen Massen von 78 u und 82 u deutlich weniger Störungen aufweisen, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis besser in der Analytik geeignet. Der Selengehalt liegt hierbei zwischen Werten von 0.88 und 1.05. Die Messungen im REM zeigen eine ebenfalls sehr gute, geringe Dispersion in den Selengehalten. Hier variieren die Werte für Selen zwischen 1.26 und 1.36. In den Messungen zeigt sich ein Überbefund an Selen als systematischer Fehler, welcher daraus resultiert, dass die emittierte Röntgenstrahlung des schwereren Cadmiums energiereich genug ist, um das leichtere Selen wiederum anzuregen und dadurch ein erhöhtes Signal am Detektor zu ergeben.

**Tab. 9: Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS und REM-EDX der CdSe-Standards.**

Standard	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS	Elementzusammensetzung REM-EDX
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]		
CdSe_S1	$2.64 \pm 0.21$	$3.24 \pm 0.32$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{1.05 \pm 0.04}$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{1.26 \pm 0.01}$
CdSe_S2	$2.57 \pm 0.20$	$3.12 \pm 0.50$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{0.91 \pm 0.09}$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{1.36 \pm 0.01}$
CdSe_S3	$1.37 \pm 0.23$	$1.84 \pm 0.48$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.07} \text{Se}_{0.88 \pm 0.18}$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{1.33 \pm 0.01}$
CdSe_S4	$3.03 \pm 0.19$	$3.53 \pm 0.27$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{0.90 \pm 0.05}$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{1.28 \pm 0.01}$
CdSe_S5	$1.98 \pm 0.22$	$2.48 \pm 0.34$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{0.90 \pm 0.05}$	$\text{Cd}_{1 \pm 0.01} \text{Se}_{1.31 \pm 0.01}$

### 2.3.3 Cadmiumtelluridstandards

Im Falle der CdTe-Standards zeigt sich wieder eine geringere Inhomogenität in den Messkurven der DLS, vgl. Abb. 63. Bei einer Mittelwertgröße  $M_N$  von  $15.8 \pm 0.73$  nm und  $M_W$  von  $16.8 \pm 0.54$  nm mit einer STW von 9.18 % bzw. 6.39 % zeichnen sich nicht agglomerierte Nanopartikelsysteme ab. Die Signale weisen dabei ein leichtes Tailing auf und die massengewichteten Kurven haben erhöhte Halbwertsbreiten. Der CdTe-Standard mit dem kleinsten solvodynamischen Radius zeigt dabei in beiden Gewichtungen die breiteste Verteilung.



**Abb. 63:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der fünf CdTe-Standards, CdTe\_S1 (schwarz), CdTe\_S2 (rot), CdTe\_S3 (blau), CdTe\_S4 (rosa) und CdTe\_S5 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan.

Auch die TEM-Aufnahmen der CdTe-Standards in Abb. 64 zeigen, dass die hohe STW in den durch die DLS erhaltenen Werten nicht die Realität widerspiegelt. Die Partikel weisen eine Größe zwischen 3 nm und 4 nm sowie sphärische Geometrie auf. Ihre geringen Dimensionen in Kombination mit dem hohen Grad an ÖS bedingen eine leichte Unschärfe der Bilder. Bei der größten Beschleunigungsspannung (unten rechts) sind die Netzebenen der Partikel CdTe\_S2 zu erkennen. Beim Vergleich mit den DLS-Aufnahmen zeigt sich, dass der ÖS-Rest nicht wie den CdS-Standards der einzige Grund für den deutlich höheren Wert der solvodynamischen Radien sein kann. Eine mögliche Erklärung für diese höheren Werte könnte darin liegen, dass sich kleine Agglomerate der CdTe-Partikel in der Dispersion bilden. Die TEM-Aufnahmen zeigen ebenfalls, dass sich zumindest beim Verdampfen des Lösemittels nach dem Auftragen auf die TEM-Grids Partikelagglomerate gebildet haben. Diese könnten schon in der Lösung entstanden sein und zu den deutlich größeren solvodynamischen Radien, welche in der DLS beobachtet werden, führen. Zur Untersuchung dieses Verhaltens könnte das Dispersionsmittel variiert werden und es könnten ausführliche DLS-Studien durchgeführt werden. Diese Thematik ist wissenschaftlich interessant, liegt aber nicht im Fokus der Arbeit. Auch im Fall der telluridischen Verbindungen ist eine hohe Kristallinität der Produkte erkennbar, welche auf diesem Syntheseweg hergestellt wurden.

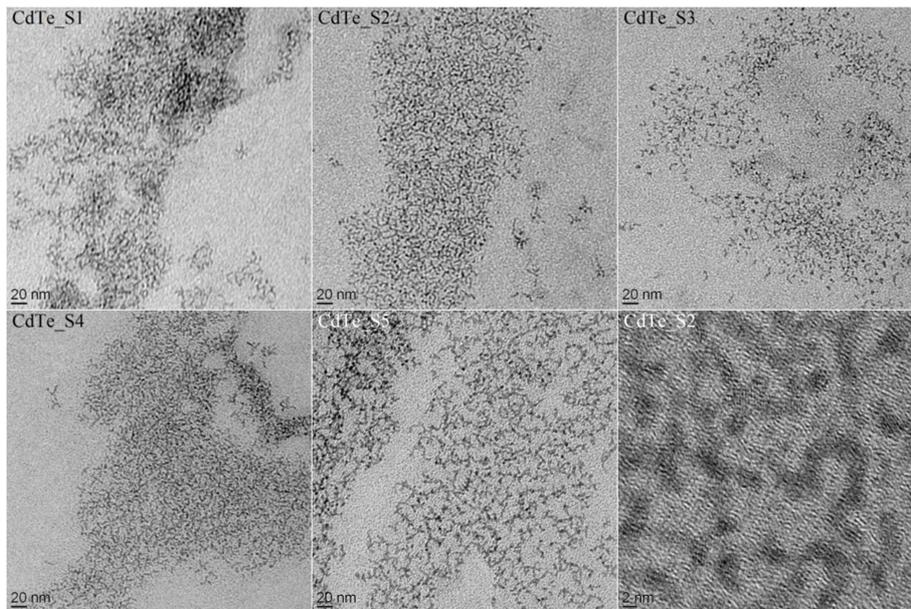


Abb. 64: TEM-Aufnahmen der CdTe-Standards, oben links: CdTe\_S1, oben Mitte und unten rechts: CdTe\_S2, oben rechts: CdTe\_S3, unten links: CdTe\_S4 und unten Mitte CdTe\_S5.

Abb. 65 (links) zeigt das XRD von CdTe\_S1 und dessen Verfeinerung. Die Messdaten und deren Verfeinerungen erlauben keine eindeutigen Aussagen über die strukturelle Zusammensetzung der Probe. Die Rietveldverfeinerung (rot) mit den einzelnen Referenzen von kubischem und hexagonalem CdTe (olivgrün und rosa) ergibt eine mangelhafte Anpassung mit hoher Differenzkurve (blau). Wie schon für die CdS- und CdSe-Standards so gilt auch hier, dass es sehr wahrscheinlich zur Ausbildung einer von Stapelfolgefehlern bestimmten Struktur gekommen ist.

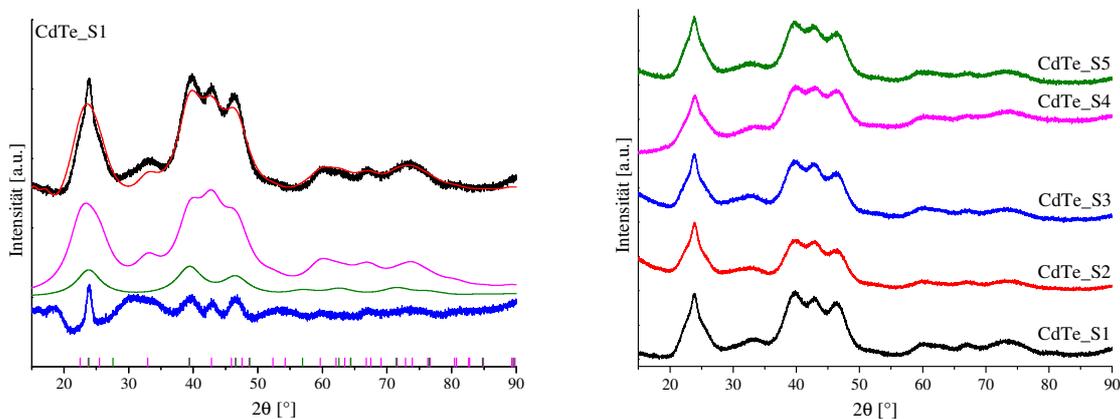
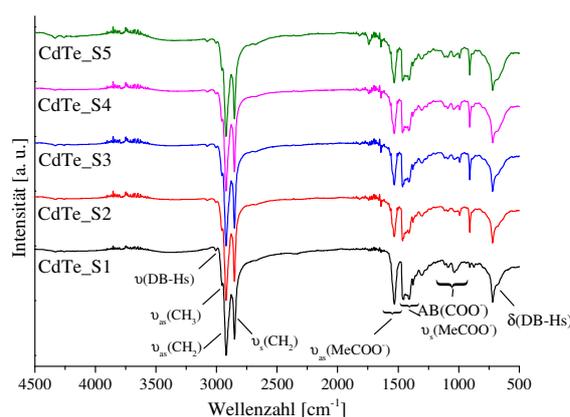


Abb. 65: Links: Diffraktogramm von CdTe\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot) mit den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von CdTe ( $Fm\bar{3}m$ ) ICSD# 31841 (olivgrün), CdTe ( $P6_3mc$ ) ICSD# 15094 (rosa) und der Differenzkurve (blau). Rechts: Normierte Auftragung der Diffraktogramme aller fünf CdTe-Standards mit CdTe\_S1 (schwarz), CdTe\_S2 (rot), CdTe\_S3 (blau), CdTe\_S4 (rosa) und CdTe\_S5 (olivgrün).

Auch bei CdTe ist nach dieser Synthesemethode eine Struktur entstanden, welche die typischen Reflexe für kubische und hexagonale Phasenanteile mit der höchsten Intensität zwischen  $2\theta$ -Werten von ca.  $20-29^\circ$  und  $36-50^\circ$  zeigt. Ebenfalls ist wieder die Verschiebung der Reflexe mit den hkl-Werten von (002) und (004) zu beobachten, vgl. Kapitel 2.3.1

„Cadmiumsulfidstandards“. Bei der Verfeinerung wurden ebenfalls die KGs gleichgesetzt und es ergab sich ein Wert von  $2.0 \pm 0.1$  nm, welcher mit den Werten der Partikelradien im TEM im Einklang steht. In Abb. 65 (rechts) ist wiederum zum Vergleich der fünf Standards von CdTe deren normierte Auftragung zueinander dargestellt. Wie auch bei CdSe zu beobachten war, variiert der Untergrund vor allem im Bereich von kleineren Winkeln von Messung zu Messung sehr stark.

Auch die ATR-IR-Reflexionsspektren in Abb. 66 indizieren eine Belegung der Partikeloberfläche mit ÖS. In diesen Spektren findet sich sowohl die nicht genau verifizierbare Schwingung bei ca.  $3080\text{ cm}^{-1}$  als auch das Signal der Protonen der *cis*-Doppelbindung bei ca.  $3008\text{ cm}^{-1}$ . Bei deutlicher Intensität der asymmetrischen Carboxylgruppenvalenzschwingung zeigt sich auch zwischen  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$  die breite Bande der verschiedenen Anbindungen des OL an die Partikel. Auffällig ist, dass die Out-of-Plane-Deformationsschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in allen Standards eine Schulter aufweist, für deren Entstehung keine Erklärung gefunden werden konnte. Auch hier zeigen sich in allen bis auf den ersten Standard CdTe\_S1 Signale der CH-Valenzschwingung des ODE bei ca.  $990\text{ cm}^{-1}$  und  $910\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 66:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der CdTe-Standards mit CdTe\_S1 (schwarz), CdTe\_S2 (rot), CdTe\_S3 (blau), CdTe\_S4 (rosa) und CdTe\_S5 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Die Ergebnisse der Elementanalytik der CdTe-Standards zusammen mit den Resultaten der DLS-Messungen sind in Tab. 10 dargestellt. Die Analysenwerte für den relativen Cadmiumgehalt gleichen sich mit steigender Ordnungszahl immer mehr denen des Anions an. So weist Cadmium nur noch leichte Überschüsse mit Tellurgehalten zwischen 0.83 und 0.93 in der ICP-MS auf. In der REM-EDX-Betrachtung liegt Cadmium mit ähnlich geringem Überschuss und Tellurwerten zwischen 0.94 bis 0.96 vor. Dieser Überschuss ist wiederum darauf zurückzuführen, dass eines der Elemente eine höhere Ordnungszahl besitzt und somit bei der Fluoreszenz von Röntgenstrahlen den leichteren Partner wieder mit anregen kann. Nur ist im Fall der CdTe-Verbindungen das schwerere Element in der Verbindung Tellur, sodass

der Überbefund bei Cadmium zu finden ist. Ebenfalls muss der Effekt des anionischen Tensids berücksichtigt werden, welcher zu einem höheren Metallgehalt führt.

**Tab. 10:** Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS und REM-EDX der CdTe-Standards.

Standard	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS	Elementzusammensetzung REM-EDX
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]		
CdTe_S1	$8.48 \pm 0.10$	$8.73 \pm 0.10$	$Cd_{1\pm 0.02}Te_{0.93\pm 0.02}$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{0.94\pm 0.01}$
CdTe_S2	$8.31 \pm 0.11$	$8.68 \pm 0.13$	$Cd_{1\pm 0.02}Te_{0.83\pm 0.09}$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{0.94\pm 0.01}$
CdTe_S3	$8.08 \pm 0.12$	$8.49 \pm 0.13$	$Cd_{1\pm 0.07}Te_{0.88\pm 0.25}$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{0.96\pm 0.01}$
CdTe_S4	$6.65 \pm 0.17$	$7.45 \pm 0.22$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{0.93\pm 0.01}$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{0.94\pm 0.01}$
CdTe_S5	$7.97 \pm 0.15$	$8.63 \pm 0.18$	$Cd_{1\pm 0.02}Te_{0.93\pm 0.01}$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{0.95\pm 0.01}$

### 2.3.4 Zusammenfassung Proof of Principle

Die Synthesen der Cadmiumchalkogenidstandards CdS, CdSe und CdTe wiesen in allen Fällen eine sehr gute Reproduzierbarkeit innerhalb der gewählten Reaktionsparameter auf. Dabei wurden diese so gewählt, dass weder zu große Nanopartikel noch Agglomerate gebildet wurden. Die metallreiche Synthese der CdS-Verbindungen ergab bei 290 °C und einer Heizdauer von 30 min einen durchschnittlichen solvodynamischen Radius in Cyclohexan von  $M_N = 17.8 \pm 0.33$  nm bzw.  $M_W = 18.2 \pm 0.31$  nm. Die Ergebnisse dieser Messungen für die metallarmen CdSe (250 °C, 20 min) lagen bei  $4.64 \pm 0.65$  nm und  $M_W$  von  $5.68 \pm 0.68$  nm mit sehr hohen STWs von 28.0 % bzw. 23.9 %. CdTe (180 °C, 1 min) zeigte mit einem durchschnittlichen  $M_N$  von  $15.8 \pm 0.73$  nm und  $M_W$  von  $16.8 \pm 0.54$  nm eine STW von 9.18 % bzw. 6.39 %. Die TEM-Aufnahmen innerhalb der verschiedenen Standardreihen waren dabei nahezu nicht voneinander unterscheidbar und zeigten im Rahmen der Messgenauigkeit fast durchweg gleichgroße, sphärische Partikel mit Durchmessern zwischen 12-14 nm bei CdS, 5-6 nm bei CdSe und 3-4 nm bei CdTe. Beim Vergleich der Ergebnisse von DLS und TEM zeigte sich nur bei CdS die erwartete Differenz, welche bei der DLS auf das an die Oberfläche der Partikel gebundene Tensid zurückzuführen ist. CdSe weist in der DLS sehr geringe Werte auf, welche sehr genau mit den im TEM beobachteten Partikelgrößen übereinstimmen und scheinbar den ÖS-Rest nicht berücksichtigen. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf das spezielle, im zugehörigen Kapitel 2.3.2 „Cadmiumselenidstandards“ beschriebene Phänomen der sogenannten „pinned emission“ zurückzuführen. CdTe zeigt in der DLS auch unter Berücksichtigung der Ausdehnung des ÖS-Restes höhere solvodynamische Radien als aufgrund der TEM-Aufnahmen zu erwarten wäre. Kristallographische Analysen mittels XRD zeigten ebenfalls in allen Fällen, dass die Ergebnisse der Synthesen reproduzierbar sind. Alle Standards wurden als kristalline Partikel erhalten, in denen sehr wahrscheinlich hexagonale Domänen und kubische Domänen mit vielen Stapelfolgefehlern auftreten, welche eine anisotrope Verschiebung des (002)- und (004)-Reflexes der kubischen Phase bewirken.

Dieses Verhalten führte dazu, dass die Rietveldverfeinerungen der Diffraktogramme nur bedingt auszuwerten waren.<sup>[324]</sup> Mit den ATR-IR-Versuchen konnte der Beweis erbracht werden, dass auf der Oberfläche nahezu ausschließlich die zur Synthese als Vorstufe und als Tensid genutzte ÖS angebunden ist. Die Elementanalytik zeigte in der ICP-MS stets einen Überschuss an Metall, welcher durch das verwendete anionische Tensid verursacht wird (Substitution der Schwefelanionen an der Oberfläche durch das negativgeladene Oleation). Die REM-EDX-Messungen verifizierten die erhaltenen Zusammensetzungen im Rahmen ihrer Nutzbarkeit.

## 2.4 Verschiedene Methoden der Elementanalytik

Während die Analytik klassischer Metallkationen, schwererer Halbmetalle und Nichtmetalle heutzutage auf viele unterschiedliche Arten bis zu geringsten Nachweisgrenzen im Sub-ppb-Bereich durchgeführt wird, stellt die Analyse für leichtere Chalkogene wie Sauerstoff und Schwefel eine große Herausforderung dar. Dabei ist für diese Arbeit vor allem die Quali- und Quantifizierung des Elementes Schwefel in chalkogenidischen Verbindungen ein fundamentales Problem und gestaltet sich fortgehend sehr schwierig. Werden die verschiedenen Methoden zur Untersuchung der Elementzusammensetzung betrachtet, so stellen sich diverse Probleme, welche ohne speziell dafür ausgelegte apparative Aufbauten nur in geringem Maße zu dem gewünschten Erfolg führen.

Die in der Arbeitsgruppe am häufigsten genutzte Methode zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung synthetisierter Probensysteme ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die eingebaute Röntgenröhre ist mit einer Rhodiumanode ausgestattet, welche ihre  $K_{\alpha}$ -Linie bei 21.18 keV und ihre  $L_{\alpha}$ -Linie bei 2.84 keV aufweist.<sup>[327]</sup> Die energetische Lage der  $L_{\alpha}$ -Linie und deren Bremsstrahlung sind der Grund dafür, dass die  $K_{\alpha}$ -Linie des Schwefels, welche zur Quantifizierung in der RFA genutzt werden muss, mit einem sehr hohen Untergrund belastet ist, welcher die genaue Bestimmung des Schwefelgehaltes unmöglich macht. Hinzu kommt die Schwierigkeit, dass die Röntgenfluoreszenz eines Elementes sehr stark von seiner Matrix abhängig ist. Um also selbst im Falle der Verwendung einer Röhre mit geeignetem Emissionsprofil ein verlässliches Ergebnis erzielen zu können, muss eine extrem hohe Anzahl an Standards mit verschiedenen Elementen und verschiedenen Elementgehalten präpariert werden. Aus den hier beschriebenen Gründen konnte die RFA nicht zur Analyse von Schwefel genutzt werden.<sup>[328]</sup>

Die nächste Überlegung bestand darin, die hohe Empfindlichkeit einer ICP-OES zu nutzen. Hierbei war die Problematik, dass die optischen Emissionslinien von Schwefel im UV-Bereich bei 180.669 nm, 182.037 nm bzw. 181.975 nm liegen und an dem zugänglichen Gerät kein evakuierbarer Detektor vorhanden ist, weswegen eine starke Absorption der UV-Strahlung durch die Raumluft stattfindet.<sup>[329]</sup> Zusätzlich ist zu beachten, dass beim

Aufschluss der festen Partikel in konzentrierter Salpetersäure flüchtige schwefelhaltige Verbindungen wie  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{SO}_2$  entstehen könnten, deren Entweichen aus der Probe das Ergebnis mit einem Fehler belasten würde. Des Weiteren muss bedacht werden, dass nur ein geringer Anteil von ca. 14 % der Schwefelatome im Plasma auch ionisiert ist und zur Messung genutzt werden kann.<sup>[329]</sup> Dies verursacht einen deutlichen Verlust an Empfindlichkeit und bedeutet, dass konzentriertere Lösungen zum Einsatz kommen müssen. Diese Tatsachen ließen die ICP-OES als Analysemethode für das Chalkogen Schwefel ausscheiden.

Als nächster Schritt wurde versucht, die energiedispersive Röntgenfluoreszenz im Elektronenstrahl des TEM zur Quantifizierung zu nutzen. Dies gestaltete sich zum einen sehr aufwendig, da Au-Grids an Stelle von Cu-Grids bei den entsprechenden Proben verwendet werden mussten und der Mehrfach-Probenhalter aufgrund seiner Legierungszusammensetzung nicht verwendet werden konnte. Hinzu kam andererseits die mangelnde Genauigkeit der Messungen aufgrund der geringen Menge an Substanz, welche sich beim Präparieren des Probenträgers darauf abscheidet. Ebenso war es nicht möglich, das Auswerteverfahren des Messprogramms durch Kalibrierung mit verschiedenen Standards zu beeinflussen. Diese Überlegungen führten dazu, dass auch die TEM-EDX-Messungen ausgeschlossen wurden.

Eine größere Probenmenge könnte im REM mit dessen EDX-Funktion vermessen werden. Neben dem ebenfalls standardlosen Messmodell hat das REM den Nachteil der elektrostatischen Aufladung nichtleitender Materialien bei Elektronenbeschuss. Mit sinkender Partikelgröße wird normalerweise der Anteil der ÖS in der Probe deutlich höher, was bewirkt, dass die leitenden Halbleiterpartikel elektrisch isolierend werden und die durch den Elektronenstrahl erzeugte Ladung nicht mehr abfließen kann. Die Aufladung lässt eine aussagekräftige EDX-Analyse unmöglich werden. Die Besputterung mit Gold würde zu einer geringeren Empfindlichkeit führen, bedingt durch die Eindringtiefe des Strahls und die Austrittshäufigkeit der Röntgenstrahlung. So wurde nach einer Vielzahl von Messungen an sowohl selbst hergestellten Einzel- und Mischstandards aus kommerziell erworbenen MnS-, FeS-, CoS-, NiS- und CuS-Pulvern als auch an hergestellten Nanopartikelproben festgestellt, dass diese Methode nur ungenügend präzise Ergebnisse liefert.

Ebenfalls wurde über eine Zersetzung der hergestellten Proben im Sauerstoffstrom unter Bildung von  $\text{SO}_2$  und eine anschließende Quantifizierung über gasförmige Produkte mittels IR- oder UV/Vis-Spektroskopie in Erwägung gezogen. Im Gleichgewicht mit Sauerstoff könnte es zur Bildung von  $\text{SO}_3$  kommen, welches wiederum die Detektion erschweren würde. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Zersetzung der Probe quantitativ sein muss und keine stabilen Sulfate oder sonstige Salze mit einer  $\text{S}_x\text{O}_y$ -Kombination als Bestandteil entstehen dürfen.

Als letzte und im Endeffekt vertrauenswürdigste Methode, welche zur Verfügung stand, wurde die ICP-MS gewählt. Hierbei stellte sich als Hauptproblem zur Schwefelanalyse der hohe Untergrund heraus, welcher durch den ubiquitären Anteil an biatomarem Sauerstoff mit der gleichen Masse wie das häufigste Schwefelisotop  $^{32}\text{S}$  mit einer NH von 95.0 % verursacht wird. Zur Detektion wurden folglich die Isotope  $^{33}\text{S}$  (NH 0.75 %) und  $^{34}\text{S}$  (NH 4.21 %) genutzt. Zusätzlich wurde zur Abschwächung der bei gleicher Masse erscheinenden Sauerstoff-Dimeren (33 u und 34 u) eine Heliumkollisionskammer verwendet.<sup>[330]</sup> Hinsichtlich der Empfindlichkeit in Zusammenhang mit der Ionisation der Schwefelatome ergibt sich gleiches Problem wie bei der ICP-OES. Sinnvoll ausgewertet werden konnte nur das Schwefelisotop  $^{34}\text{S}$ . Um eine Signalintensität zu erreichen, welche deutlich aus dem Untergrund (Werte der gemessenen Blindproben) herausragt, musste eine sehr hohe Konzentration der Lösungen verwendet werden. Es wurden Kalibrierlösungen im Bereich von 0.37 ppm bis 37.0 ppm hergestellt. Dieser Bereich stellt mit seiner oberen Grenze von 37.0 ppm die ausgehend von den Einzelelementstandards ( $c = 1000$  ppm) höchst mögliche Konzentration dar. Es wurde ein Multielementstandard zusammenpipettiert, in dem alle neun möglichen Komponenten Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, S, Se und Te zu gleichen Anteilen enthalten waren, woraus eine Konzentrationserniedrigung auf 111 ppm erfolgte. Der erhaltene Multistandard wurde mit 6.67 mL der Lösung der internen Standards  $^{45}\text{Sc}$  und  $^{165}\text{Ho}$  ( $c = 10$  ppb) vermischt, wodurch sich wiederum eine Verdünnung um den Faktor 3 auf 37.0 ppm ergab. Dieser interne Standard hat sich in der Arbeitsgruppe von Prof. Kickelbick seit Jahren etabliert. Da die Zusammensetzung der Proben und das Verhältnis der einzelnen Bestandteile der Partikel untereinander nicht bekannt waren, musste der Kalibrierbereich so groß wie möglich gewählt werden. Standardmäßig geschieht dies in der Arbeitsgruppe dabei über einen Bereich von zwei Zehnerpotenzen. Die Kalibrierkurven der verwendeten Standards sind in Abb. 67 dargestellt. Um zu prüfen, ob während des Aufschlusses der Partikel in konzentrierter Salpetersäure  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{SO}_2$  frei werden, wurde ein indirekter Test durchgeführt. Der gleiche Ansatz wurde mit leicht variierenden Massen eingewogen, mit gleicher Menge Salpetersäure versetzt und unterschiedlich lange erhitzt, auch nach dem Entstehen einer klaren Lösung. Bei der Zugabe von Säure war zu beobachten, dass die Zersetzung der Partikel keinesfalls schlagartig stattfand, sondern vielmehr einen Prozess darstellte, welcher erst nach längerem Erhitzen der gebildeten Dispersion in merklicher Geschwindigkeit und quantitativ auftrat. Die Proben wurden in der ICP-MS vermessen und im Rahmen der Messgenauigkeit wurden die gleichen Werte für deren Zusammensetzung erhalten. Die Messergebnisse der ICP-MS sind teilweise, vor allem bei besagten Schwefelwerten, mit einem sehr großen Fehler behaftet. Dieser Fehler beruht einerseits auf der geringen Empfindlichkeit des Schwefels in Bezug auf die bereits erwähnte geringe Ionisierung der Atome im Plasma. Andererseits darauf, dass in diesem Kalibrierbereich die Messungen bei extrem hohen Konzentrationen stattfinden und somit starke

Wechselwirkungen zwischen Bestandteilen der Lösung untereinander auftreten. Auch bei den Messungen der Bulkmaterialien von CdS ( $\text{Cd}_{1\pm 0.13}\text{S}_{1.07\pm 1.34}$ ), CdSe ( $\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{Se}_{0.79\pm 0.03}$ ) und CdTe ( $\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{Se}_{0.93\pm 0.01}$ ) zeigte sich bei der schwefelhaltigen Verbindung ein Fehlerwert, welcher den gemittelten Messwert deutlich übersteigt. Aus Gründen der Wissenschaftlichkeit und Vollständigkeit ist dieser jedoch im Kapitel 3 „*Experimenteller Teil*“ aufgeführt. Die Metallgehalte zeichneten sich bei den Messungen durch deutlich geringere Fehler aus, weswegen stets auf die Gesamtmenge an Metallen normiert wurde.

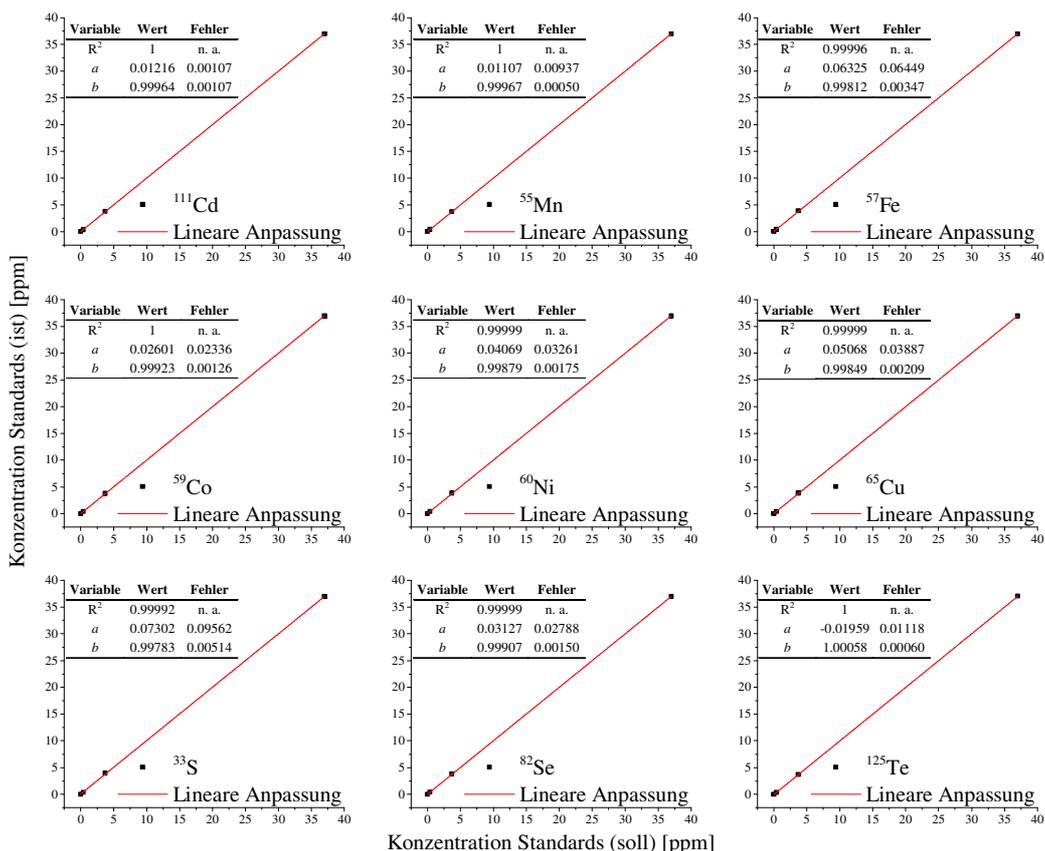


Abb. 67: ICP-MS-Kalibrierkurven des Multielementstandards bestehend aus den Einzelementstandards von Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, S, Se und Te. Zur Auswertung wurden die Isotope  $^{34}\text{S}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{125}\text{Te}$  herangezogen. Die Konzentrationen der eingesetzten Lösungen lagen bei 0.37 ppm, 3.70 ppm und 37.0 ppm.

## 2.5 Metallmischchalkogenide

### 2.5.1 Metallmischchalkogenide: Allgemeines

Der Fokus in den nachfolgenden Kapiteln „*Metallreiche Synthesen*“ und „*Metallarme Synthesen*“ war es, eine Reaktionsroute zu entwickeln, nach der Metallmischchalkogenide hergestellt werden können, welche als Mischkristallsysteme vorliegen. Basierend auf den aus Kapitel 1.4 „*Phosphinchalkogenide als Präkursoren für die HIM und deren Bedeutung für die Mischkristallbildung*“ erhaltenen Erkenntnissen wurde dabei wie folgend gezeigt verfahren.

## 2.5.2 Metallreiche Synthesen

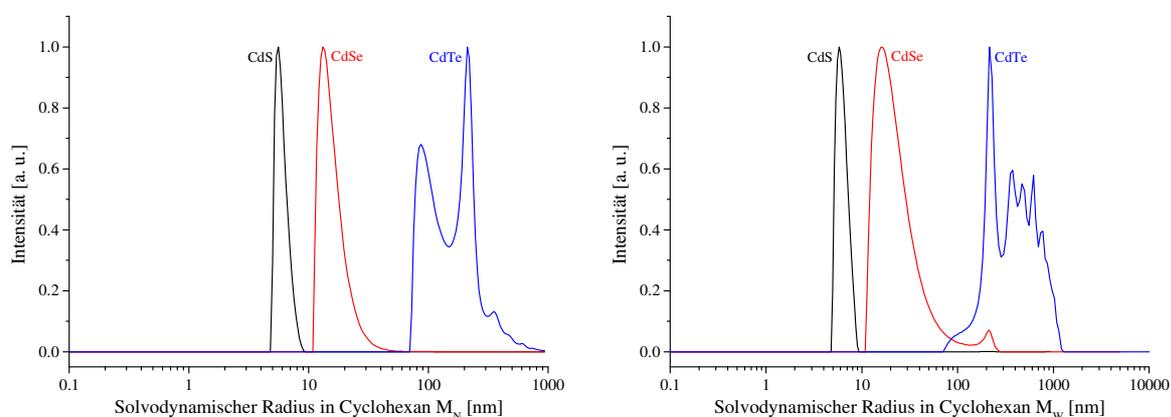
Als erste praktische Arbeiten im Bereich der Partikelherstellung wurden die metallreichen Synthesen durchgeführt. Diese metallreiche Syntheseroute orientierte sich an den bis zu diesem Zeitpunkt (Juni 2011) literaturbekannten Synthesen und baut auf dem Konzept von Chan *et al.* auf, welche die Präkursoren nach einem Verhältnis von 2:1 (Metall:Chalkogen) einsetzen.<sup>[1]</sup> Zum Vergleich mit zukünftig hergestellten Verbindungen sollten auch hier wegen ihrer Literaturbekanntheit, Chalkogenide mit Cadmium als Metallkomponente genutzt werden. Als erster Stellvertreter der später zur Herstellung der Katalysatoren genutzten Übergangsmetalle wurde aufgrund der Oxidationsstabilität des Oleatpräkursors Nickel als weiteres Element gewählt. Um die Ergebnisse der Mischchalkogenidsynthesen besser interpretieren zu können, wurden zuvor die binären Systeme als Referenz hergestellt. Für die Herstellung der Mischchalkogenide wurden die Chalkogenpräkursoren jeweils in gleichen Volumina vorgemischt (TOPS/TOPSe, TOPS/TOPTe und TOPSe/TOPTe) und diese als Mischung injiziert. Eine Übersicht über die hergestellten Verbindungen und die zur Synthese verwendeten Parameter ist in Tab. 11 gegeben.

**Tab. 11: Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Cadmium- und Nickelchalkogenide nach der metallreichen Route.**

Ansatz	Reaktions-		Präkursorlösung (5.50 mmol) n(PL1)/n(PL2) = 1
	Temperatur	Dauer	
CdS_270r_30	270 °C	30 min	TOPS
CdSe_270r_30	270 °C	30 min	TOPSe
CdTe_270r_30	270 °C	30 min	TOPTe
CdSSe_270r_30	270 °C	30 min	TOPS/TOPSe
CdSTe_270r_30	270 °C	30 min	TOPS/TOPTe
CdSeTe_270r_30	270 °C	30 min	TOPSe/TOPTe
NiS_270r_30	270 °C	30 min	TOPS
NiSe_270r_30	270 °C	30 min	TOPSe
NiTe_270r_30	270 °C	30 min	TOPTe
NiSSe_270r_30	270 °C	30 min	TOPS/TOPSe
NiSTe_270r_30	270 °C	30 min	TOPS/TOPTe
NiSeTe_270r_30	270 °C	30 min	TOPSe/TOPTe
NiSTe_270r_10_DPP_V	270 °C	10 min	TOPS/TOPTe + DPP
NiSTe_200r_10_DPP_I	200 °C	10 min	TOPS/TOPTe + DPP
CdSTe_160r_10_TMS <sub>2</sub> S	160 °C	10 min	TMS <sub>2</sub> S/TOPTe

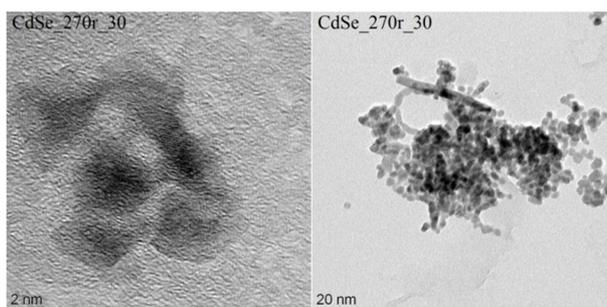
Anhand der DLS-Kurven der binären Cadmiumchalkogenide, welche bei 270 °C und mit einer Reaktionszeit von 30 min hergestellt wurden, ist in Abb. 68 zu sehen, dass, wie in der

Theorie beschrieben, unter den gleichen Reaktionsbedingungen das höhere Chalkogen auch eine bedeutend höhere Reaktivität aufweist. Mit einem  $M_N = 5.95 \pm 0.12$  nm bzw.  $M_W = 6.24 \pm 0.13$  nm ist CdS\_270r\_30 die Verbindung mit den kleinsten solvodynamischen Radien, gefolgt von CdSe\_270r\_30 mit  $M_N = 15.6 \pm 0.24$  nm bzw.  $M_W = 23.1 \pm 0.56$  nm und den telluridischen Partikeln mit  $M_N = 154 \pm 0.48$  nm bzw.  $M_W = 355 \pm 0.55$  nm. Allen Kurven, sowohl den zahlengewichteten als auch massengewichteten, ist gemein, dass sie ein leichtes Tailing aufweisen. Während für CdS und CdSe im  $M_N$  monomodale Verteilungen zu beobachten sind, so zeichnet sich für CdTe eine bimodale ab. Das  $M_W$  zeigt deutlich, dass unterschiedlich große Agglomerate in der CdSe- und CdTe-Probendispersion aufgetreten sind, welche zu einer sehr breiten Verteilung in den gemessenen solvodynamischen Radien führten.



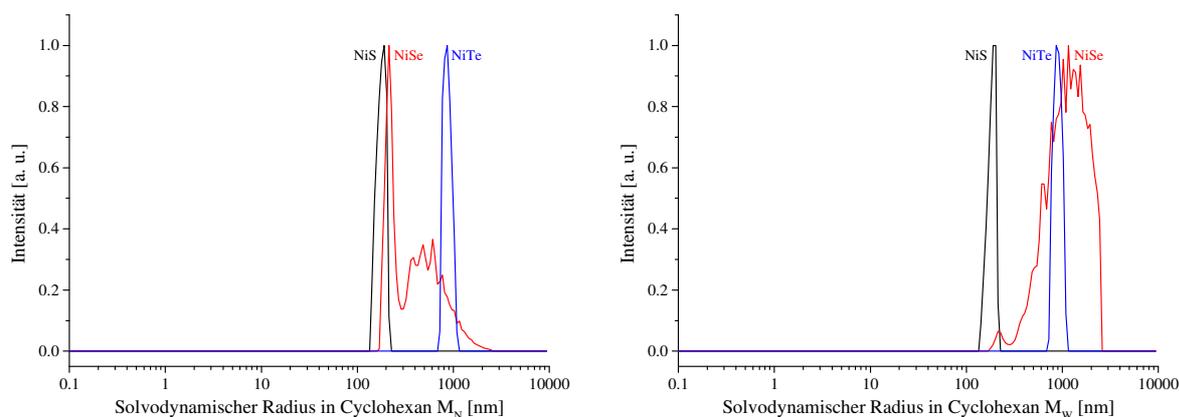
**Abb. 68:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von CdS\_270r\_30 (schwarz), CdSe\_270r\_30 (rot) und CdTe\_270r\_30 (blau), gemessen in Cyclohexan.

Bedingt durch die zahlreichen, bereits in Kapitel 2.3.1 “Cadmiumsulfidstandards“ beschriebenen Ergebnisse, wurde hier auf Aufnahmen der CdS-Partikel verzichtet. Von CdTe konnten wahrscheinlich infolge der zu hohen Partikelradien, welche dem Elektronenstrahl das Durchdringen des Materials nicht ermöglichen, keine TEM-Aufnahmen angefertigt werden. CdSe ist in Abb. 69 dargestellt und zeigt, dass die erhaltenen Messkurven der DLS aufgrund der hohen Dispersität in den Partikelradien und Geometrien ihre Gestalt aufweisen. Im TEM zeichnen sich zwischen kleinen sphärischen Partikeln (links) von ca. 5-8 nm Durchmesser auch stäbchenförmige Nanoteilchen (rechts) mit hohem Aspektverhältnis im Bereich von ca. 200-250 nm ab.



**Abb. 69:** TEM-Aufnahmen von CdSe\_270r\_30.

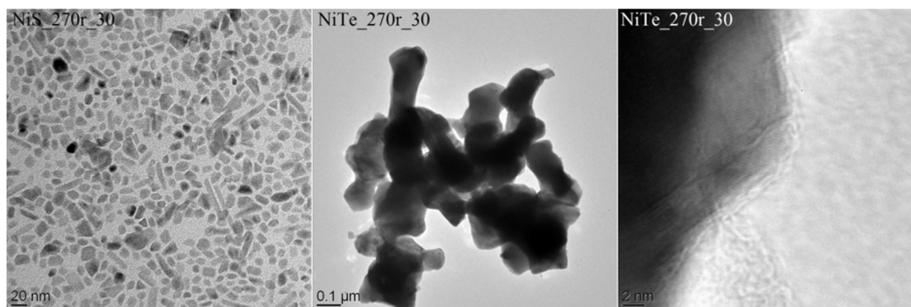
Auch hier gilt es zu beachten, dass die DLS-Ergebnisse aus der Mittelwertbildung über die Gesamtheit der Probe entstanden sind und das TEM lediglich Probenausschnitte wiedergibt. Sehr gut ist auf den Bildern auch die Agglomeration der Teilchen zu erkennen, welche entweder schon teilweise in der dispergierten Probe vorlag oder sich beim Verdampfen des Lösemittels (*n*-Pentan) auf den Cu-Grids gebildet hat. Die Partikel liegen nicht nur geordnet nebeneinander, wie in der Aufnahme links, sondern lagern sich teilweise stark übereinander und ermöglichen dem Elektronenstrahl den Durchtritt nur noch in einer sehr geringen Intensität. Für  $M_N$  und  $M_W$  der binären Nickelsysteme, gezeigt in Abb. 70, ergeben sich deutlich höhere solvodynamische Radien als für ihre Cadmiumanaloge. Gleiches Verhalten in der Aktivitätsreihenfolge der Chalkogenpräkursoren (TOPS < TOPSe < TOPTe) zeigt sich auch bei den Synthesen der Nickelchalkogenide. So ist der solvodynamische Radius von NiS\_270r\_30 bei  $M_N = 177 \pm 0.10$  nm bzw.  $M_W = 182 \pm 0.10$  nm, der von NiSe\_270r\_30 bei  $M_N = 386 \pm 0.59$  nm bzw.  $M_W = 1091 \pm 0.50$  nm und der von NiTe\_270r\_30 bei  $M_N = 870 \pm 0.09$  nm bzw.  $M_W = 894 \pm 0.10$  nm. Auffällig in den Verteilungen ist, dass für die Sulfide und für die Telluride sowohl in der zahlen- als auch in der gewichtsgemittelten Form eine schmale Bande ohne Tailing bei sehr hohen Radien zu erkennen ist. Dementgegen steht der sehr breite, mehrere Maxima aufweisende Fit der selenidischen Komponente in beiden Gewichtungungen.



**Abb. 70: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von NiS\_270r\_30 (schwarz), NiSe\_270r\_30 (rot) und NiTe\_270r\_30 (blau), gemessen in Cyclohexan.**

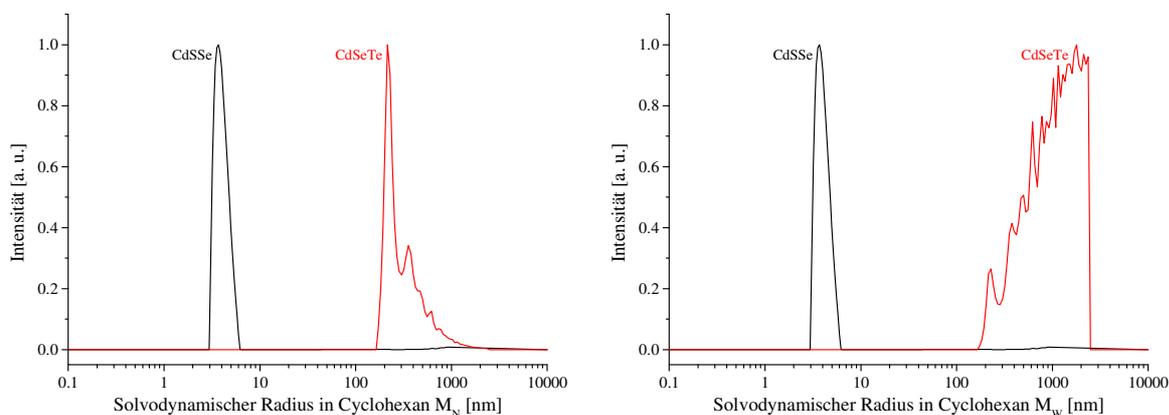
Die TEM-Aufnahmen von NiS\_270r\_30 und NiTe\_270r\_30, dargestellt in Abb. 71, bestätigen nicht die durch die DLS-Messungen erhaltenen Partikelgrößenverteilungen und zeigen in beiden Fällen hochagglomerierte Teilchen an. NiS\_270r\_30 weist bei einer Größe zwischen 15-80 nm nahezu jegliche denkbare Polyedergeometrie von sphärischen und hexagonalen über trigonale bis hin zu stäbchenförmigen Strukturen auf. Das erzeugte Nickeltellurid (Mitte und rechts) scheint fast ausschließlich aus hexagonalen Plättchen mit einer Größe von bis zu 300 nm zu bestehen, welche zusammen und übereinander gelagert auf den Aufnahmen erscheinen. Mit einer höheren Beschleunigungsspannung zum Aufzeigen der Netzebenen wurde eine Partikelkante untersucht (rechts). Das synthetisierte NiSe, welches als

einzigste Verbindung in der DLS keine enge Verteilung aufweist, konnte nicht so auf die Cu-Grids aufgebracht werden, dass aussagekräftige Aufnahmen angefertigt werden konnten.



**Abb. 71: TEM-Aufnahmen der binären Nickelchalkogenide: links: NiS\_270r\_30, Mitte und rechts: NiTe\_270r\_30.**

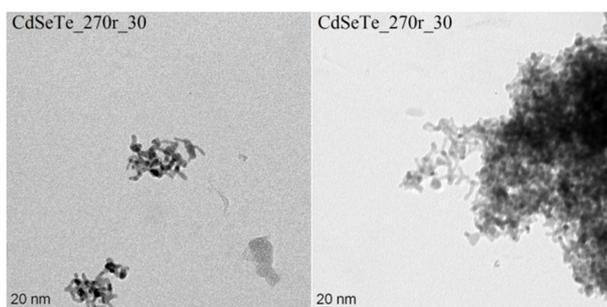
Die Mischchalkogenide des Cadmiums mit einem Chalkogenpräkursorverhältnis von 1 zeigten ebenfalls sehr unterschiedliche Ergebnisse, vgl. Abb. 72. Während für CdSSe\_270r\_30 (schwarz) ein sehr geringer solvodynamischer Radius von  $M_N = 3.73 \pm 0.14$  nm bzw.  $M_W = 3.98 \pm 0.16$  nm gemessen wurde, so war CdSTe\_270r\_30 (rot) nicht dispergierbar und CdSeTe\_270r\_30 war mit Durchmessern von  $M_N = 307 \pm 0.45$  nm bzw.  $M_W = 960 \pm 0.64$  nm noch schneller gewachsen als binäres CdTe, vgl. Abb. 70. Die Kurven von CdSSe\_270r\_30 zeigen zahlen- und massengewichtet den gleichen Verlauf ohne Tailing und weisen ab ca. 600 nm eine leichte Erhöhung der Grundlinie auf, was auf höhere Agglomerate hindeuten könnte. Während CdSeTe\_270r\_30 im Zahlenmittel ein weit herausreichendes Maximum bei ca. 216 nm zeigt, so ist dieses in der massengewichteten Auftragung nur zu einem Bruchteil an der Verteilung beteiligt.



**Abb. 72: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von CdSSe\_270r\_30 (schwarz) und CdSeTe\_270r\_30 (rot), gemessen in Cyclohexan.**

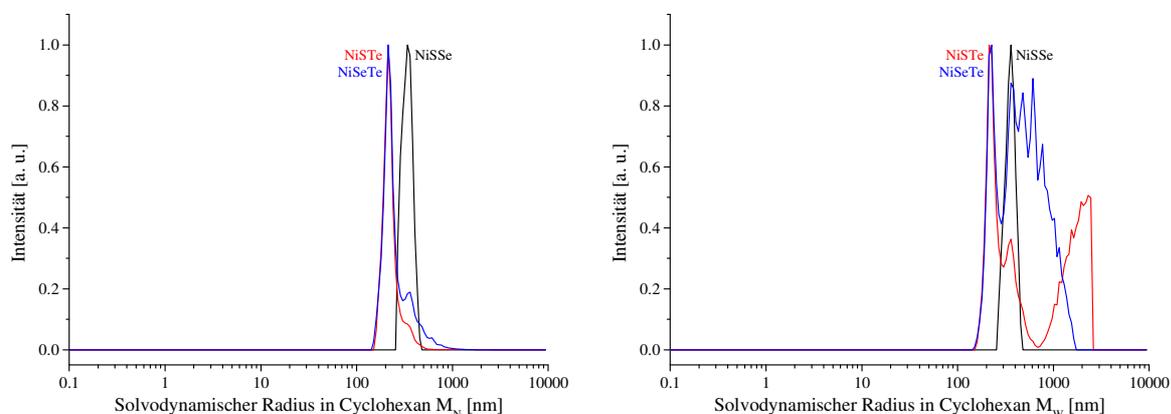
Trotz des geringen solvodynamischen Radius konnten keine verwertbaren TEM-Aufnahmen von CdSSe\_270r\_30 angefertigt werden. Analysen von CdSeTe\_270r\_30, siehe Abb. 73, zeigen einen wesentlich geringeren Durchmesser der entstandenen Teilchen zwischen 10 nm und 20 nm, aber gleichzeitig auch wieder eine starke Agglomeration und die Bildung von asymmetrischen Geometrien in der Struktur. CdSTe\_270r\_30 konnte aufgrund der nicht

vorhandenen Dispergierbarkeit nicht auf ein Cu-Grid aufgebracht und somit auch nicht untersucht werden.



**Abb. 73: TEM-Aufnahmen von CdSeTe<sub>270r\_30</sub>.**

NiSSe<sub>270r\_30</sub> (vgl. Abb. 74, schwarz) ist trotz des größten solvodynamischen Radius das einzige ternäre Mischchalkogenid der Nickelreihe, welches in den DLS-Messungen sowohl in der zahlen- als auch in der gewichtsgemittelten Analyse keine Agglomeration aufweist. Sein solvodynamischer Radius beläuft sich auf  $M_N = 336 \pm 0.12$  nm bzw.  $M_W = 352 \pm 0.12$  nm. Die beiden anderen Vertreter dieser Gruppe zeigen mit Größen von  $M_N = 226 \pm 0.22$  nm bzw.  $M_W = 603 \pm 0.96$  nm für die Sulfid-Tellurid- und  $M_N = 251 \pm 0.32$  nm bzw.  $M_W = 460 \pm 0.54$  nm für die Selenid-Tellurid-Verbindung in der Zahlengewichtung kleine Ausläufer zu größeren Werten hin. In der massengewichteten Auftragung liegen in diesem Bereich ebenfalls ihre Hauptmaxima, es treten aber noch viele weitere, sehr breite lokale Maxima auf, sodass die Verteilungen sich bis in einen Bereich von 2000 nm erstrecken.



**Abb. 74: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von NiSSe<sub>270r\_30</sub> (schwarz), NiSeTe<sub>270r\_30</sub> (blau) und NiSTe<sub>270r\_30</sub> (rot), gemessen in Cyclohexan.**

Das System NiSTe<sub>270r\_30</sub>, Abb. 75 (links und Mitte), zeigt in den TEM-Aufnahmen wie reines NiTe hexagonale, kantige Plättchen, welche auf den Cu-Grids stark agglomeriert vorliegen. Diese weisen dabei Größen zwischen ca. 40 nm und 200 nm auf. Die Probe, in deren Herstellung die gemischten Selen- und Tellurpräkursoren zum Einsatz kamen, Abb. 75 (rechts), weist nahezu die gleiche Erscheinung in einer vergleichbaren Größenordnung auf. Von NiSSe<sub>270r\_30</sub> konnten keine brauchbaren TEM-Aufnahmen erhalten werden.

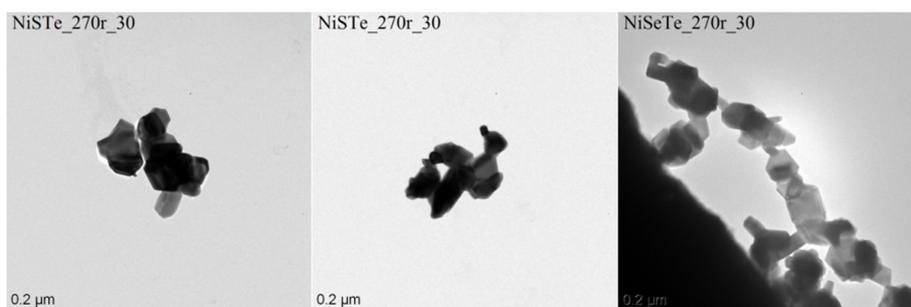


Abb. 75: TEM-Aufnahmen der ternären Nickelchalkogenide: links und Mitte: NiSTe\_270r\_30, rechts: NiSeTe\_270r\_30.

Die Röntgendiffraktogramme der Cadmiumchalkogenid-Reihe mit Ausnahme von CdTe\_270r\_30 zeigen alle die im Kapitel 2.3 „Proof of Principle“ beschriebenen, von Stapelfolgefehlern bestimmten Strukturen. Ebenso zeigt sich überall die durch die geringe KG verursachte Reflexverbreiterung, welche in Verbindung mit dem schwankenden Untergrund die Güte der Anpassung stark negativ beeinflusst und keine eindeutigen Aussagen ermöglicht. Aus diesen Gründen wurde darauf verzichtet, die Ergebnisse der XRD-Messungen zu präsentieren und es ist an dieser Stelle nur eine beispielhafte Auswertung an CdTe\_270r\_30 gezeigt, vgl. Abb. 76. Die Verfeinerung mit den Referenzen von kubischem und hexagonalem CdTe zeigt, dass während der Synthese hauptsächlich eine kubische Stapelfolge entstanden ist. Der Reflex bei  $22.4^\circ$  wird von den berechneten Reflexlagen der hexagonalen Phase indiziert, aber mit deutlichem Unterbefund eingerechnet. Ebenso erscheinen Reflexe sehr geringer Intensität bei  $35.4^\circ$  und  $41.7^\circ$ , welche keiner der beiden Referenzen zugeordnet werden konnten.

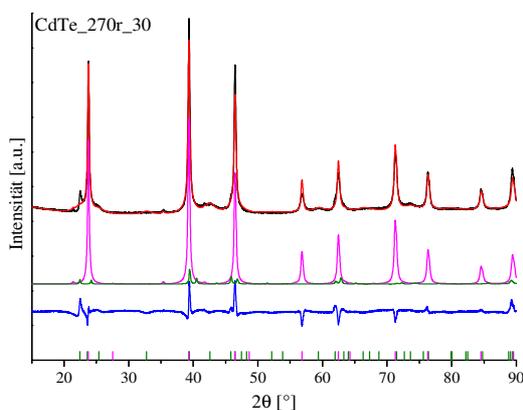
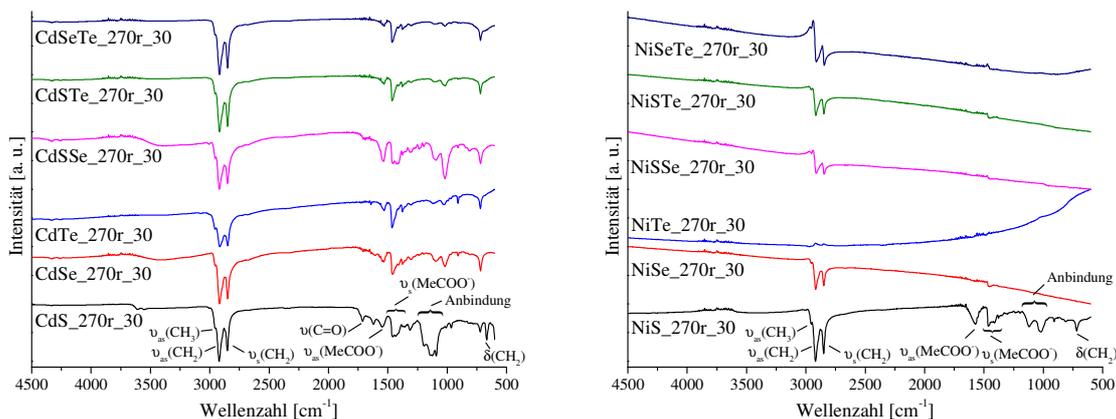


Abb. 76: Diffraktogramm von CdTe\_270r\_30 (schwarz) und dessen Rietveldverfeinerung (rot) mit den berechneten Reflexlagen von CdTe ( $Fm\bar{3}m$ , rosa) ICSD# 31841, CdTe ( $P6_3mc$ , olivgrün) ICSD# 15094 und Differenzkurve (blau).

Die Suche nach weiteren Phasen, welche sich gebildet haben könnten, verlief ohne Erfolg. Die KGs sind in der gezeigten Verfeinerung nicht gekoppelt und ergeben sich zu  $36.4 \pm 0.3$  nm für die kubische Phase und zu  $5.1 \pm 0.1$  nm für die hexagonale Phase. Die gleiche Verfeinerung wurde mit gekoppelten KGs durchgeführt, wobei sich eine KG von  $29.8 \pm 0.2$  nm und eine schlechtere Anpassung ergaben, welche durch die im Vergleich zum kubischen Anteil sehr breiten Reflexe der hexagonalen Phase bedingt ist. Diese Änderung

zeigt, dass davon ausgegangen werden kann, dass unter diesen Reaktionsbedingungen als Produkt sehr wahrscheinlich eine Mischung aus mindestens der hexagonalen und kubischen Phase erhalten wurde. Die Diffraktogramme der Nickelversuchsreihe zeigen mit Ausnahme von NiS\_270r\_30 keine Reflexverbreiterungen. Da in allen Fällen entweder keine monodispersen Radienverteilungen in der DLS, zu große Partikeldurchmesser im TEM oder zu große KGs in den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen gefunden wurden, werden diese nicht diskutiert. Ein Überblick über die Ergebnisse deren Rietveldverfeinerungen befindet sich im Anhang in Kapitel 7.2 „XRD-Referenzen und Verfeinerungsergebnisse“.

Die ATR-IR-Reflexionsspektren der metallreichen Cadmium- und Nickelmischchalkogenidreihen sind in Abb. 77 gezeigt. Während die Spektren der cadmiumhaltigen Partikel keinerlei Besonderheiten im Vergleich zu denen der verschiedenen Standards CdS, CdSe und CdTe aufweisen, so zeigen die auf Nickel basierenden Partikel in ihren Aufnahmen mit der Ausnahme von NiS\_270r\_30 vollkommen anderes Verhalten. Hier sind von der an der Oberfläche haftenden ÖS lediglich die sehr intensiven asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Methylengruppen bei hohen Wellenzahlen zu erkennen. Dieses Verhalten in der IR-Spektroskopie ist auf den metallischen Charakter der Proben zurückzuführen. In dem gemessenen Wellenzahlbereich wird ein Großteil der Strahlung absorbiert anstatt reflektiert.<sup>[331]</sup> Der metallische Charakter liegt in der Bandstruktur der Proben begründet. Bilden sich entweder überlappende Zustände zwischen besetzten und unbesetzten Bändern aus oder kommt es zur Bildung von nur halbgefüllten Bändern, weisen die betreffenden Substanzen metallische Leitfähigkeit auf.<sup>[332]</sup>

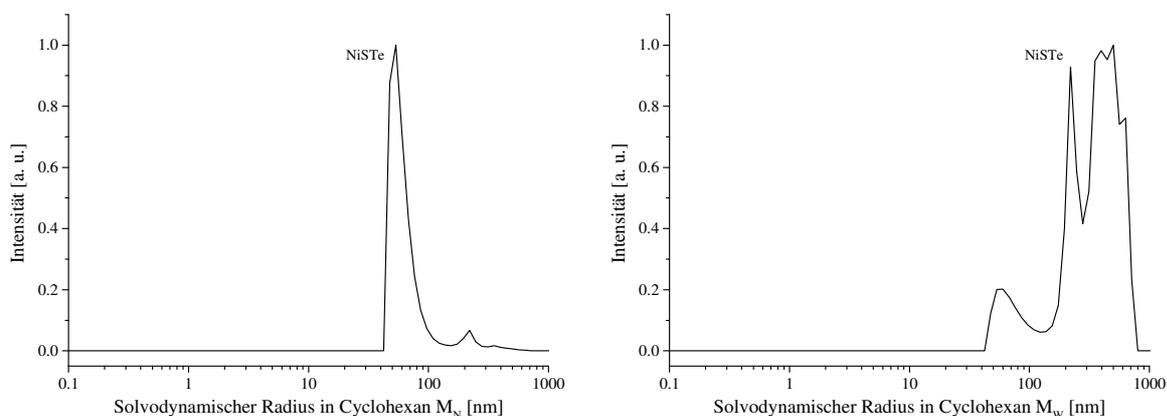


**Abb. 77:** Links: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der metallreichen Cadmiummischchalkogenidreihe mit CdS\_270r\_30 (schwarz), CdSe\_270r\_30 (rot), CdTe\_270r\_30 (blau), CdSSe\_270r\_30 (rosa), CdSTe\_270r\_30 (olivgrün) und CdSeTe\_270r\_30 (marineblau).

Rechts: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der metallreichen Nickelmischchalkogenidreihe mit NiS\_270r\_30 (schwarz), NiSe\_270r\_30 (rot), NiTe\_270r\_30 (blau), NiSSe\_270r\_30 (rosa), NiSTe\_270r\_30 (olivgrün) und NiSeTe\_270r\_30 (marineblau).

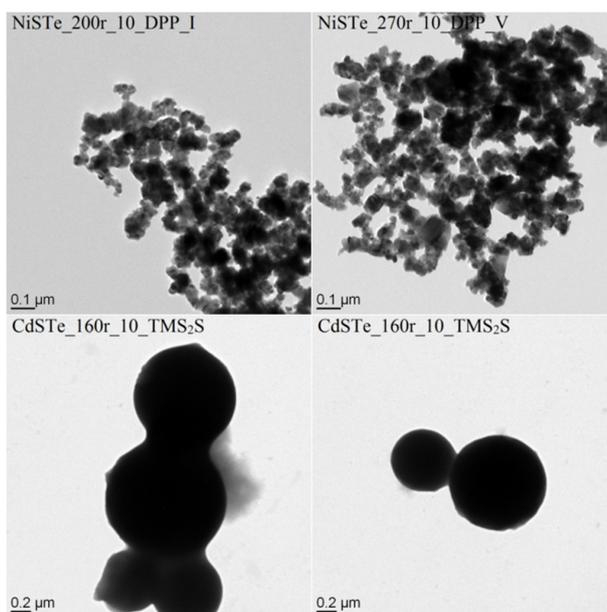
Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Weil auf diese einfache Weise (Mischen der Präkursoren) keine Mischchalkogenidnanokristalle erhalten werden konnten, wurden weitere Versuche durchgeführt, einerseits unter Zuhilfenahme von literaturbekannten Reaktivitäten angleichendem DPP und andererseits von  $\text{TMS}_2\text{S}$ , welches eine extrem hohe Aktivität als Schwefelpräkursor aufweisen soll.<sup>[211,232]</sup> Die Synthesen mit DPP wurden auf zwei verschiedene Arten durchgeführt, einmal mit der Vorlage von DPP bei 270 °C zusammen mit dem Metallpräkursor (NiSTe\_270r\_10\_DPP\_V) und einmal mit der Injektion zusammen mit den Chalkogenpräkursoren bei 200 °C (NiSTe\_200r\_10\_DPP\_I).  $\text{TMS}_2\text{S}$  wurde in Kombination mit TOPTe aufgrund des Siedepunktes von 164 °C bei einer Temperatur von 160 °C schnellstmöglich zugegeben (CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S). Alle Reaktionen wurden, bedingt durch die Erfahrungen aus vorherigen Synthesen, lediglich 10 min auf Temperatur gehalten. Trotz geringerer Reaktionszeiten wurden sehr große Partikel erhalten, welche auch nur im Fall von NiSTe\_270r\_10\_DPP\_V teilweise dispergiert werden konnten. Die Verteilungen der solvodynamischen Radien, welche in Abb. 78 dargestellt sind, zeigen in beiden Fällen zusätzliche Agglomerate an. Während in der zahlengewichteten Verteilung ein Radius  $M_N$  von  $65.0 \pm 0.42$  nm mit intensivem Hauptsignal beobachtet wird, so ist in der massengewichteten nur ein sehr geringer Anteil der sich über einen sehr weiten Bereich erstreckenden Messkurve dort gelegen. Hier ergibt sich ein Radius  $M_W$  von  $302 \pm 0.66$  nm. Die beiden anderen Proben lieferten dermaßen große Schwankungen im Messsignal, dass der Detektor von der Steuersoftware abgeriegelt wurde und keine auswertbaren Daten generiert werden konnten.



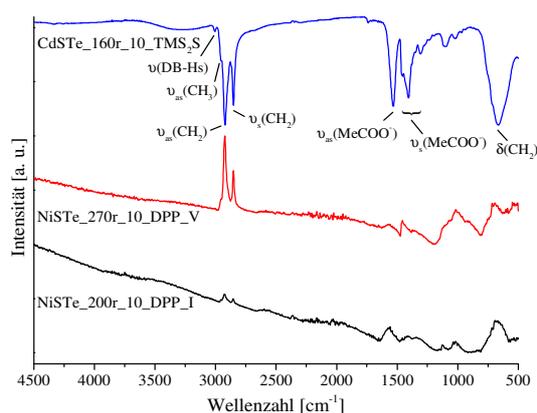
**Abb. 78: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von NiSTe\_270r\_10\_DPP\_V, gemessen in Cyclohexan.**

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 79 zeigen für CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S sphärisch wirkende Partikel mit Durchmessern zwischen ca. 400-1000 nm. Für NiSTe\_200r\_10\_DPP\_I und NiSTe\_270r\_10\_DPP\_V sind nur geringe Unterschiede ersichtlich. Während für die Nickelvariante mit DPP-Injektion bei 200 °C Partikelgrößen zwischen ca. 20-80 nm auftreten, so sind in der Vorlagenversion bei 270 °C 50-100 nm große Partikel erhalten worden. In beiden Aufnahmen liegen kantige, teilweise hexagonale Strukturen vor.



**Abb. 79:** TEM-Aufnahmen der ternären Mischchalkogenide, oben links: NiSTe\_200r\_10\_DPP\_I, oben rechts: NiSTe\_270r\_10\_DPP\_V, unten links und rechts: CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S.

Aufgrund der hohen Partikelgrößen und der Uneinheitlichkeit in deren Verteilung ist auch hier eine ausführliche Diskussion der gebildeten Phasen und deren Strukturparameter nicht explizit angeführt und tabellarisch im Anhang aufgelistet, vgl. Kapitel 7.2 „XRD-Referenzen und Verfeinerungsergebnisse“. Von CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S konnten trotz der großen Strukturen, welche im TEM sichtbar waren, keine auswertbaren Diffraktogramme aufgenommen werden. Ebenso wie in Abb. 77, so ist auch in den ATR-IR-Reflexionsspektren, vgl. Abb. 80, der über die modifizierte Syntheseroute hergestellten Proben zu erkennen, dass die nickelhaltigen Proben sehr wahrscheinlich einen metallischen Charakter aufweisen, wohingegen die Cadmiumprobe als halbleitendes Material ein übliches Schwingungsspektrum liefert.



**Abb. 80:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der metallreichen Mischchalkogenide NiSTe\_200r\_10\_DPP\_I (schwarz), NiSTe\_270r\_10\_DPP\_V (rot) und CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S (blau). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Auffällig ist die sehr starke Bande an der Position, an der die CH<sub>2</sub>-Gruppen normalerweise ihre Out-of-Plane-Deformationsschwingung aufweisen. Des Weiteren ist zu bemerken, dass

trotz gleicher Messbedingungen und gleicher Aufnahmeart, vgl. Kapitel 3.1.3 „Infrarotspektroskopie (IR)“, das Spektrum von NiSTe\_270r\_10\_DPP\_V im Bereich der asymmetrischen und symmetrischen Methylengruppenschwingungen verstärkte Signalintensität aufweist. Dies ist sehr wahrscheinlich damit verbunden, dass die Absorption im gesamten Spektrum grundsätzlich einen sehr hohen Wert aufweist und bei der Frequenz dieser Schwingungen geschwächt wird. Werden die Ergebnisse der ICP-MS-Messungen, vgl. Tab. 12, betrachtet, so ergibt sich für die Cadmiumchalkogenide CdS, CdSe und CdTe keine besondere Auffälligkeit. Bedingt durch das negativ geladene Tensid an der Partikeloberfläche ist ein Chalkogenunterbefund zu verzeichnen, welcher mit steigendem solvodynamischem Radius geringer wird. Die Proben CdSSe\_270r\_30 und CdSTe\_270r\_30 zeigen in der ICP-MS Schwefelanteile von ca. 17 % bzw. 5 % bezogen auf den Gesamtchalkogenanteil. Diese Messwerte weisen im Fall der Verbindung mit Schwefel und Selen darauf hin, dass es entweder zur Mischkristallbildung bzw. zur Bildung von Kern-Schale-Partikeln gekommen ist oder, dass verschiedene Partikelarten nebeneinander vorliegen. Der hohe Untergrund im Diffraktogramm in Verbindung mit der durch die geringen KG verursachten Reflexverbreiterung lässt sichere Aussagen jedoch nicht zu. Bei der Herstellung von CdSTe\_270r\_30 sind schon während der Reaktion Partikel oder Agglomerate aus der Reaktionslösung ausgefallen, was dazu führte, dass nicht alle entstandenen Partikel gleichmäßig am Wachstumsprozess teilgenommen haben und deshalb kein aussagekräftiges Ergebnis erzielt werden konnte. Die Messung für CdSeTe\_270r\_30 weist im Selengehalt einen höheren Fehler als der Messwert selbst auf. Im Nickelsystem zeigen die Elementanalysen in Bezug auf Schwefel die gewohnten Erscheinungen eines Unterbefundes für NiS\_270r\_30. Das für NiSe\_270r\_30 gefundene molare Verhältnis von  $\text{Ni}_{1\pm 0.02}\text{Se}_{0.65\pm 0.01}$  spiegelt die entstandene Struktur  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  wider. NiTe\_270r\_30 zeigt für die  $\text{NiTe}_2$ -Struktur einen starken Tellurunterbefund, welcher in der Verfeinerung des Diffraktogrammes nicht zu erkennen ist. Die Elementaranalysen mittels ICP-MS zeigen für die gefundene  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ -Struktur von NiSSe\_270r\_30 einen sehr gut dazu passenden Metall-zu-Chalkogenid-Gehalt. Ein geringfügiger Prozentsatz von Schwefel ist laut Analysedaten auch hier in der Struktur vorzufinden, aber aus zuvor beschriebenem Grund nicht aussagekräftig (vgl. CdSSe\_270r\_30). NiSTe\_270r\_30 zeigt einen starken Tellurunterbefund und keinen messbaren Gehalt an Schwefel.  $\text{Ni}_{1\pm 0.11}\text{Se}_{0.01\pm 0.01}\text{Te}_{0.89\pm 0.44}$  zeigt einen vernachlässigbar kleinen Gehalt an Selen an. Für die Versuche mit DPP ergeben sich in beiden Fällen ebenfalls sehr geringe Werte an Schwefel. CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S zeigte dahingegen einen hohen Chalkogenüberschuss mit  $\text{Cd}_{1\pm 0.02}\text{S}_{1.18\pm 0.30}\text{Te}_{2.71\pm 0.01}$ , welcher bedingt durch hohe Partikelgrößen nicht genau begründet werden kann. Ein möglicher Ansatz wäre die bei Chalkogeniden oft beobachtete dimere oder sogar polymere Hantel- bzw. Kettenbildung unter Redoxreaktion.

Das Hauptproblem der Partikelsynthesen nach der metallreichen Route ist, dass bis auf wenige Ausnahmen (CdS, CdSe und CdSSe) bereits während der Synthese zu große Partikel bzw. Agglomerate aus dem Reaktionsgemisch ausfallen und diese nicht mehr gleichmäßig wachsen. Des Weiteren muss bei dieser Variante in Erwägung gezogen werden, dass der reaktivere Präkursor (derjenige mit dem höheren Chalkogen) zuerst vollständig abreagiert und dann erst der weniger reaktive Präkursor umgesetzt wird. Dies würde dazu führen, dass sich keine Mischkristalle, sondern Kern-Schale-Partikel bilden, welche in einer ICP-MS-Analytik nicht voneinander unterschieden werden können. Aus diesen Gründen kann in den in diesem Kapitel beschriebenen Systemen nicht davon ausgegangen werden, dass es zur Bildung von Mischkristallen gekommen ist.

**Tab. 12:** Übersicht über die DLS- und ICP-MS-Analysen der metallreichen Synthesen.

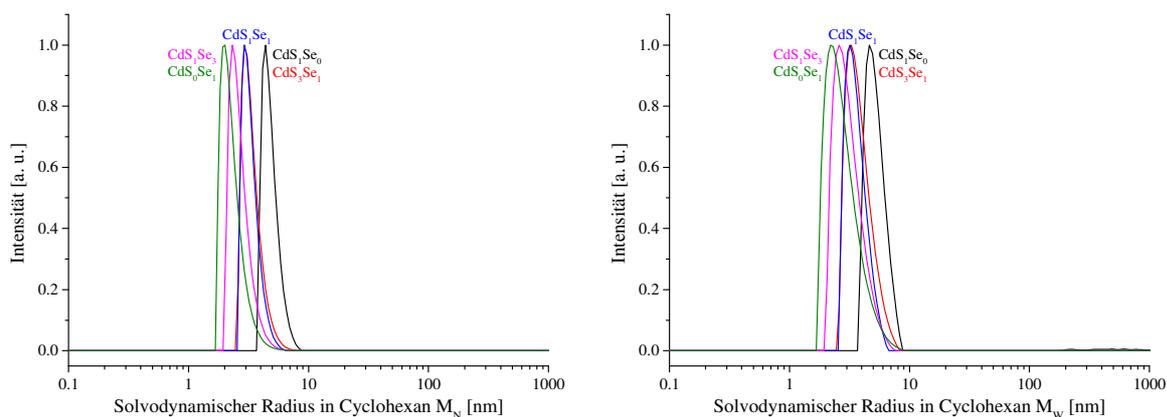
Ansatz	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_N$ [nm]	
CdS_270r_30	$5.95 \pm 0.12$	$6.24 \pm 0.13$	$Cd_{1 \pm 0.01}S_{0.70 \pm 0.05}$
CdSe_270r_30	$15.6 \pm 0.24$	$23.1 \pm 0.56$	$Cd_{1 \pm 0.01}Se_{0.79 \pm 0.04}$
CdTe_270r_30	$154 \pm 0.48$	$355 \pm 0.55$	$Cd_{1 \pm 0.66}Te_{0.95 \pm 0.86}$
CdSSe_270r_30	$3.73 \pm 0.14$	$3.98 \pm 0.16$	$Cd_{1 \pm 0.01}S_{0.15 \pm 0.01}Se_{0.73 \pm 0.01}$
CdSTe_270r_30	n. d.	n. d.	$Cd_{1 \pm 0.01}S_{0.04 \pm 0.01}Te_{0.85 \pm 0.01}$
CdSeTe_270r_30	$307 \pm 0.45$	$960 \pm 0.64$	$Cd_{1 \pm 0.01}Se_{0.06 \pm 0.56}Te_{0.91 \pm 0.02}$
NiS_270r_30	$177 \pm 0.10$	$182 \pm 0.10$	$Ni_{1 \pm 0.02}S_{0.30 \pm 0.01}$
NiSe_270r_30	$386 \pm 0.59$	$1091 \pm 0.50$	$Ni_{1 \pm 0.02}Se_{0.65 \pm 0.01}$
NiTe_270r_30	$870 \pm 0.09$	$894 \pm 0.10$	$Ni_{1 \pm 0.02}Te_{1.44 \pm 0.11}$
NiSSe_270r_30	$336 \pm 0.12$	$352 \pm 0.12$	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.04 \pm 0.01}Se_{0.61 \pm 0.01}$
NiSTe_270r_30	$226 \pm 0.22$	$603 \pm 0.96$	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.00 \pm 0.00}Te_{0.58 \pm 0.01}$
NiSeTe_270r_30	$251 \pm 0.32$	$460 \pm 0.54$	$Ni_{1 \pm 0.11}Se_{0.01 \pm 0.01}Te_{0.89 \pm 0.44}$
NiSTe_270r_10_DPP_V	$65.0 \pm 0.42$	$302 \pm 0.66$	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.02 \pm 0.01}Te_{0.75 \pm 0.01}$
NiSTe_200r_10_DPP_I	Nicht auswertbar	Nicht auswertbar	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.01 \pm 0.01}Te_{0.64 \pm 0.01}$
CdSTe_160r_10_TMS <sub>2</sub> S	Nicht auswertbar	Nicht auswertbar	$Cd_{1 \pm 0.02}S_{1.18 \pm 0.30}Te_{2.71 \pm 0.01}$

Nach der Auswertung der metallreichen Synthesen und den nur bedingt zufriedenstellenden Ergebnissen wurde auf eine andere Strategie zurückgegriffen. Wenn der Reaktivitätsunterschied der Chalkogenpräkursoren ausschlaggebend für die Bildung von Mischkristallsystemen ist, dann sollte eine Reduktion an Reaktionspartner, also der Metallkomponente, dazu führen, dass aufgrund des lokal nicht vorhandenen Reaktionspartners auch das weniger reaktive Chalkogen umgesetzt wird. Basierend auf den Ergebnissen wurden Synthesen mit Unterschuss an Metallkomponente zur Klärung dieser Annahme durchgeführt.

### 2.5.3 Metallarme Synthesen

Zum Abgleich der bisher erhaltenen Synthesergebnisse wurde die Stoffmenge an Chalkogen von 5.50 mmol beibehalten und die des  $\text{MeOL}_2$  auf 600  $\mu\text{mol}$  verringert. Diese Wahl gründet auf dem Gedanken, dass die unterschiedliche Reaktivität der Phosphinchalkogenide bedingt durch das geringe Angebot an Metallpräkursor unterdrückt wird. Wenn wegen der geringen Konzentration an Metallpräkursor kein Reaktionspartner für das reaktivere Phosphinchalkogenid zur Verfügung steht, so kann dieses auch nicht bevorzugt abreagieren, so die Beschreibung nach Nie *et al.*<sup>[234]</sup> Des Weiteren wurden auch Änderungen in den Zusammensetzungen der PLs durchgeführt. Neben den drei reinen Phosphinchalkogeniden TOPS, TOPSe und TOPTe wurden drei Mischungen von TOPS/TOPSe und drei Mischungen von TOPSe/TOPTe in den molaren Verhältnissen 3:1, 1:1 und 1:3 eingesetzt. Tab. 13, 14 und 15 geben einen Überblick über alle Synthesen dieser Kategorie und deren Ergebnisse. Die Mischreihen  $\text{CdS}_x\text{Se}_y\text{-270a}_30$  und  $\text{CdSe}_x\text{Te}_y\text{-250a}_20$  führten nicht zu während der Reaktion vollständig dispergierten Partikeln und werden deshalb an dieser Stelle nicht näher beschrieben.

Die DLS-Kurven für die Reihe  $\text{CdS}_x\text{Se}_y\text{-250a}_20$  zeigen sowohl im Zahlen- als auch im Gewichtsmittel einen mit dem Präkursorverhältnis korrelierenden, konsistenten Verlauf und weisen ein leichtes Tailing auf, siehe Abb. 81. Die  $M_W$ -Radienverteilungen zeigen wie gewohnt einen breiteren Verlauf. Auffällig ist allerdings, dass mit steigendem Anteil an Selenpräkursor die Partikelradien ab- anstatt zunehmen, wovon auszugehen wäre, wenn ein Mischkristallsystem entstanden wäre. So ist  $\text{CdS}_0\text{Se}_1\text{-250a}_20$  mit einem solvodynamischen Radius von  $M_N = 1.77 \pm 0.21$  nm bzw.  $M_W = 2.19 \pm 0.33$  nm kleiner als  $\text{CdS}_1\text{Se}_0\text{-250a}_20$  mit  $M_N = 2.88 \pm 0.20$  nm bzw.  $M_W = 3.46 \pm 0.31$  nm. Die drei Mischchalkogenide liegen dabei mit ihrer Größe zwischen den Werten der reinen Chalkogenide.

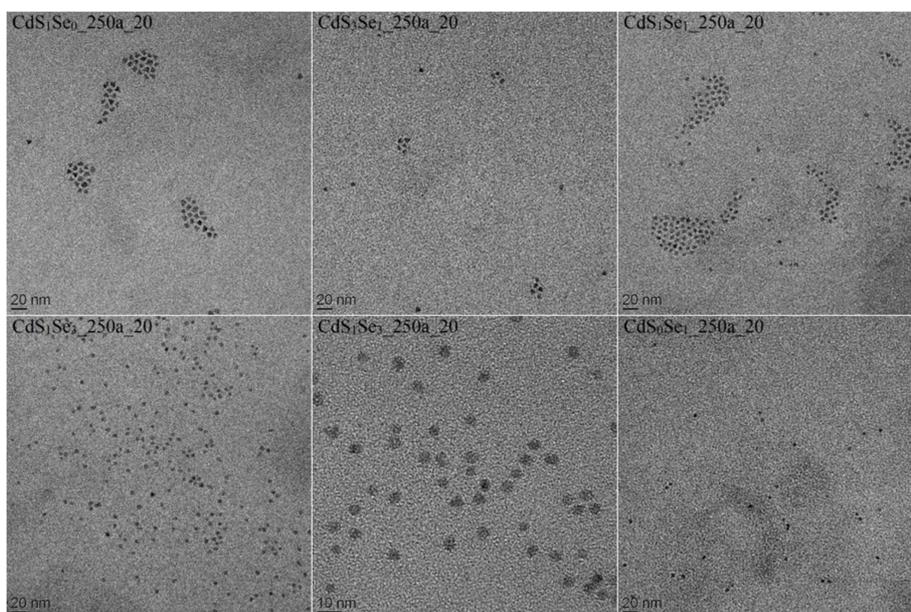


**Abb. 81:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der Metallmischchalkogenidreihe  $\text{CdS}_x\text{Se}_y\text{-250a}_20$  mit  $\text{CdS}_1\text{Se}_0\text{-250a}_20$  (schwarz),  $\text{CdS}_3\text{Se}_1\text{-250a}_20$  (rot),  $\text{CdS}_1\text{Se}_1\text{-250a}_20$  (blau),  $\text{CdS}_1\text{Se}_3\text{-250a}_20$  (rosa) und  $\text{CdS}_0\text{Se}_1\text{-250a}_20$  (olivgrün), gemessen in Cyclohexan.

**Tab. 13: Übersicht über die Reaktionsparameter der Metallmischchalkogenidreihe  $\text{CdS}_x\text{Se}_y$ \_250a\_20 und Ergebnisse der DLS-Analyse.**

Chalkogenid	Verhältnis TOPS/TOPSe	Reaktions- T [°C]/t [min]	Solvodynamischer Radius	
			$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]
$\text{CdS}_1\text{Se}_0$ _250a_20	1:0	250/20	$2.88 \pm 0.20$	$3.46 \pm 0.31$
$\text{CdS}_3\text{Se}_1$ _250a_20	3:1	250/20	$2.49 \pm 0.20$	$2.95 \pm 0.29$
$\text{CdS}_1\text{Se}_1$ _250a_20	1:1	250/20	$1.96 \pm 0.20$	$2.38 \pm 0.31$
$\text{CdS}_1\text{Se}_3$ _250a_20	1:3	250/20	$1.92 \pm 0.20$	$2.27 \pm 0.28$
$\text{CdS}_0\text{Se}_1$ _250a_20	0:1	250/20	$1.77 \pm 0.21$	$2.19 \pm 0.33$

Mit Betrachtung der TEM-Aufnahmen in Abb. 82 kann dieser Sachverhalt bestätigt werden. Während sich in den Aufnahmen von  $\text{CdS}_1\text{Se}_0$ \_250a\_20 (oben links) Partikel mit einem Radius von ca. 2.50 nm abzeichnen, sind bei  $\text{CdS}_0\text{Se}_1$ \_250a\_20 (unten rechts) leicht kleinere Partikel von ca. 2.00 nm Radius zu erkennen. Die Mischchalkogenide liegen in der DLS gemäß den Erwartungen zwischen den Grenzen von reinem CdS und CdSe, können aber im TEM aufgrund ihrer sehr ähnlichen Größe kaum voneinander unterschieden werden. Die Aufnahme mit höherer Vergrößerung von  $\text{CdS}_1\text{Se}_3$ \_250a\_20 (unten Mitte) zeigt, dass nahezu sphärische Partikel entstanden sind, wohingegen bei  $\text{CdS}_1\text{Se}_0$ \_250a\_20 auch kantige Partikel zu erkennen sind. TEM- und DLS-Aufnahmen liefern bei Berücksichtigung auf den ÖS-Mantel auf der Partikeloberfläche gut miteinander vereinbare Ergebnisse.

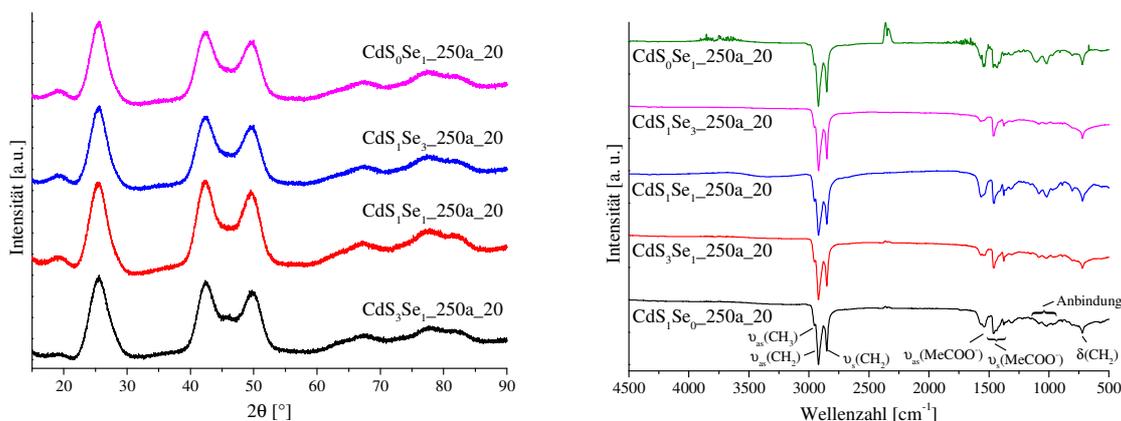


**Abb. 82: TEM-Aufnahmen der Metallmischchalkogenidreihe  $\text{CdS}_x\text{Se}_y$ \_250a\_20, oben links:  $\text{CdS}_1\text{Se}_0$ \_250a\_20, oben Mitte:  $\text{CdS}_3\text{Se}_1$ \_250a\_20, oben rechts:  $\text{CdS}_1\text{Se}_1$ \_250a\_20, unten links und unten Mitte:  $\text{CdS}_1\text{Se}_3$ \_250a\_20, unten rechts:  $\text{CdS}_0\text{Se}_1$ \_250a\_20.**

Die XRD-Aufnahmen der Mischreihe, in Abb. 83 (links) dargestellt, zeigen, dass große Anteile an kubischen Strukturelementen des CdSe entstanden sind. Aus den ICP-MS-Daten geht hervor, dass nur bei Verbindung  $\text{CdS}_3\text{Se}_1$ \_250a\_20 davon ausgegangen werden kann, dass Schwefel in die Struktur eingebaut wurde, vgl. Tab. 14. Hier liegt der Gehalt bei 13.4 %

(Anteil am kompletten Anionengehalt). Bei allen anderen Verbindungen dieser Reihe, in denen Schwefel und Selen in den Präkursoren vorhanden waren, ist der Messfehler im Schwefelgehalt größer als der Messwert selbst und kann deshalb nicht als Diskussionsgrundlage für die Mischkristallbildung berücksichtigt werden. Die Menge an Probe von reinem  $\text{CdS}_1\text{Se}_{0,250a,20}$  war zu gering, um sie in einem normalen Probenhalter zu vermessen, und auch die Messung auf Si-Einkristallträgern führte nur zu nicht aussagekräftigen Signalen im Diffraktogramm. Die Anfertigung von Rietveldverfeinerungen zu diesen Diffraktogrammen gestaltete sich sehr schwierig und die erhaltenen Anpassungen konnten aufgrund der schlechten Übereinstimmungen mit den Messungen nicht aussagekräftig ausgewertet werden. Wie in Kapitel 2.3 „*Proof of Principle*“ beschrieben, wurden bedingt durch das Fehlen eines geeigneten Modells die kubische und die hexagonale Phase zusammen zur Verfeinerung genutzt. Das größte Problem dabei lag in der Verfeinerung der Besetzung des in die Struktur eingebauten Schwefels auf den Selenplätzen. Wenn ein minimal und maximal zulässiger Wert für die Besetzung der Selenpositionen durch Schwefel vorgegeben werden und diese als Randbedingung zu 1 addiert werden, so läuft in allen Verfeinerungen der Verbindungen  $\text{CdS}_3\text{Se}_{1,250a,20}$ ,  $\text{CdS}_1\text{Se}_{1,250a,20}$  und  $\text{CdS}_1\text{Se}_{3,250a,20}$  dieser Wert stets gegen den maximalen Grenzwert. Wird die Besetzung von Schwefel und Selen auf den Anionenpositionen nicht miteinander verknüpft, so sinkt die Besetzung der Selenpositionen durch Selen auf einen Wert nahe Null und die Besetzung der Schwefelpositionen steigt auf einen sehr hohen Wert von ca. 4 an. Auch für  $\text{CdS}_0\text{Se}_{1,250a,20}$  konnte keine verlässliche Anpassung erfolgen. Rein optisch unterscheiden sich die vier Messungen nur sehr wenig und es scheint bei  $2\Theta$ -Werten von ca.  $46^\circ$  mit steigendem Anteil an TOPS an den Chalkogenpräkursoren, welche zur Synthese genutzt wurden, ein Reflex deutlicher herauszutreten. Die breiten Reflexe und der hohe Untergrund in den Messungen sind der kleinen KG, der damit verbundenen Nanoverbreiterung und dem hohen Gehalt an ÖS geschuldet. Die Ergebnisse der ICP-MS-Messung von  $\text{CdS}_3\text{Se}_{1,250a,20}$  (Schwefelgehalt von 13.4 %) in Verbindung mit den TEM-Aufnahmen (nahezu einheitliche Größe der Partikel), den DLS-Messungen (schmale Verteilungen ohne Agglomerate) und den Beobachtungen während der Synthese (klare Dispersion ohne Niederschlag als Produktlösung) deuten darauf hin, dass es nach dieser Methode zur Bildung eines Mischkristallsystems gekommen ist. Die ATR-IR-Spektren, in Abb. 83 (rechts) gezeigt, weisen die für mit ÖS belegten Nanopartikel typischen Schwingungen auf. Von Bedeutung sind die im Bereich von  $2970\text{ cm}^{-1}$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennenden symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Kohlenwasserstoffkette. Die breiten Banden zwischen  $1620\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1475\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$  entstehen durch die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppen bei Anbindung an die Cadmiumionen der Partikeloberfläche. Das Carbonylschwingungssignal der ÖS bei  $1708\text{ cm}^{-1}$  ist verschwunden, was darauf hindeutet, dass kein oder nur ein zu

vernachlässigender Teil an monodentater Bindung zwischen den ÖS-Molekülen und den Nanochalkogenidpartikeln besteht.



**Abb. 83:** Links: Normierte Auftragung der Diffraktogramme der Metallmischchalkogenidreihe  $CdS_xSe_{1-y}_{250a_{20}}$  mit  $CdS_3Se_1_{250a_{20}}$  (schwarz),  $CdS_1Se_1_{250a_{20}}$  (rot),  $CdS_1Se_3_{250a_{20}}$  (blau) und  $CdS_0Se_1_{250a_{20}}$  (rosa).

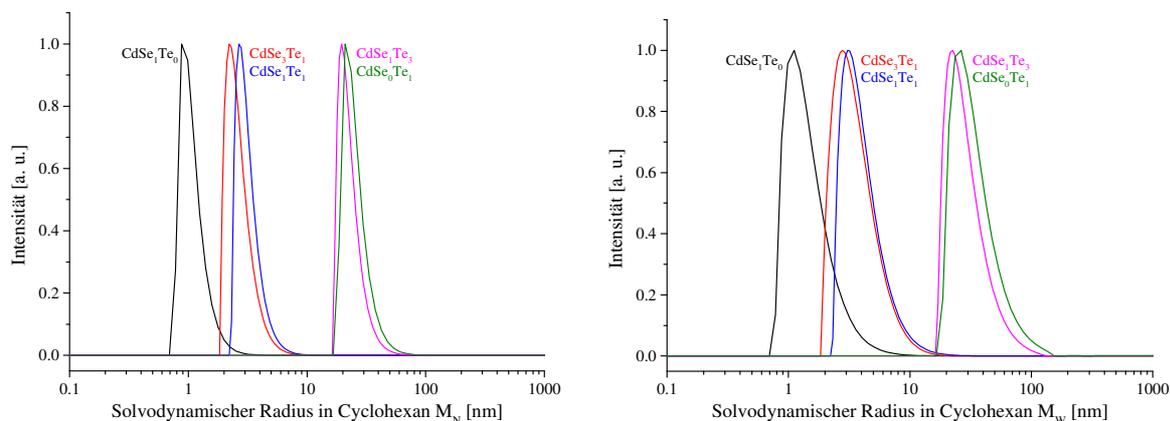
Rechts: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der Metallmischchalkogenidreihe  $CdS_xSe_{1-y}_{250a_{20}}$  mit  $CdS_1Se_0_{250a_{20}}$  (schwarz),  $CdS_3Se_1_{250a_{20}}$  (rot),  $CdS_1Se_1_{250a_{20}}$  (blau),  $CdS_1Se_3_{250a_{20}}$  (rosa) und  $CdS_0Se_1_{250a_{20}}$  (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

**Tab. 14:** Ergebnisse der Elementanalyse mittels ICP-MS der Metallmischchalkogenidreihen  $CdS_xSe_y_{250a_{20}}$  und  $CdSe_xTe_y_{200a_{20}}$ .

$CdS_xSe_y_{250a_{20}}$	Elementzusammensetzung ICP-MS	$CdSe_xTe_y_{200a_{20}}$	Elementzusammensetzung ICP-MS
$CdS_1Se_0$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.65\pm 0.01}$	$CdSe_1Te_0$	$Cd_{1\pm 0.02}Se_{0.55\pm 0.24}$
$CdS_3Se_1$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.11\pm 0.01}Se_{0.71\pm 0.01}$	$CdSe_3Te_1$	$Cd_{1\pm 0.01}Se_{0.01\pm 0.01}Te_{1.64\pm 0.01}$
$CdS_1Se_1$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.10\pm 0.13}Se_{0.73\pm 0.01}$	$CdSe_1Te_1$	$Cd_{1\pm 0.01}Se_{0.01\pm 0.01}Te_{1.57\pm 0.01}$
$CdS_1Se_3$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.04\pm 0.08}Se_{0.86\pm 0.01}$	$CdSe_1Te_3$	$Cd_{1\pm 0.06}Se_{0.02\pm 16.8}Te_{2.50\pm 0.02}$
$CdS_0Se_1$	$Cd_{1\pm 0.01}Se_{0.76\pm 0.01}$	$CdSe_0Te_1$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{1.83\pm 0.01}$

Mischkristallbildungsversuche zur Reihe  $CdSe_xTe_y_{200a_{20}}$  zeigen in der DLS sowohl in der zahlen- als auch gewichtsgemittelten Auswertung Kurven mit starkem Tailing, vgl. Abb. 84. Beide Verteilungsarten zeigen das erwartete Verhalten in Bezug auf die erhaltenen Partikelgrößen. Versuche mit höherem Gehalt an Tellurpräkursor zeigen größere solvodynamische Radien als jene mit niedrigerem Tellurgehalt. So resultiert für  $CdSe_1Te_0_{200a_{20}}$  ein solvodynamischer Radius von  $M_N = 1.07 \pm 0.23$  nm bzw.  $M_W = 1.43 \pm 0.43$  nm, während reines  $CdSe_0Te_1_{200a_{20}}$  bei Werten von  $M_N = 25.1 \pm 0.23$  nm bzw.  $M_W = 32.9 \pm 0.38$  nm zu finden ist. Wohingegen  $CdSe_3Te_1_{200a_{20}}$  und  $CdSe_1Te_1_{200a_{20}}$  deutlich innerhalb dieser Grenzwerte liegen, findet sich  $CdSe_1Te_3_{200a_{20}}$  mit  $M_N = 22.7 \pm 0.21$  nm bzw.  $M_W = 28.5 \pm 0.35$  nm nahe beim Radius der reinen Tellurverbindung. Wie gewöhnlich sind die massengewichteten Kurven zu größeren Partikelradien hin verschoben und haben im Falle dieser

Metallmischchalkogenidreihe stark verbreiterte Banden. Tab. 15 gibt einen Überblick über die Ansätze der CdSe<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>\_200a\_20-Reihe.



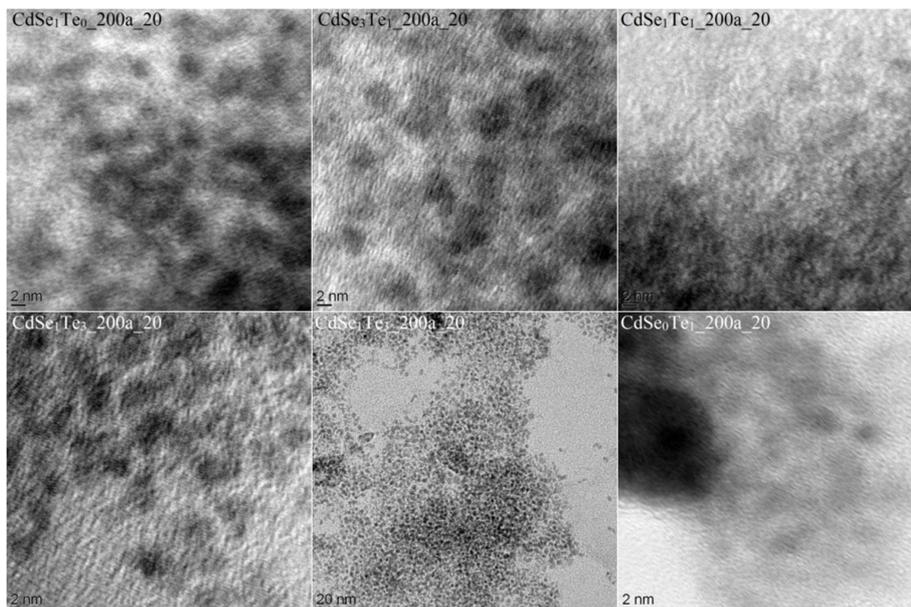
**Abb. 84:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der Metallmischchalkogenidreihe CdSe<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>\_200a\_20 mit CdSe<sub>1</sub>Te<sub>0</sub>\_250a\_20 (schwarz), CdSe<sub>3</sub>Te<sub>1</sub>\_250a\_20 (rot), CdSe<sub>1</sub>Te<sub>1</sub>\_250a\_20 (blau), CdSe<sub>1</sub>Te<sub>3</sub>\_250a\_20 (rosa) und CdSe<sub>0</sub>Te<sub>1</sub>\_250a\_20 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan.

**Tab. 15:** Übersicht über die Reaktionsparameter der Metallmischchalkogenidreihe CdSe<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>\_200a\_20 und Ergebnisse der DLS-Analyse.

Chalkogenid	Verhältnis TOPSe/TOPTe	Reaktions- T [°C]/t [min]	Solvodynamischer Radius	
			M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>0</sub> _200a_20	1:0	200/20	1.07 ± 0.23	1.43 ± 0.43
CdSe <sub>3</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	3:1	200/20	2.64 ± 0.24	3.49 ± 0.38
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	1:1	200/20	3.15 ± 0.22	4.10 ± 0.52
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>3</sub> _200a_20	1:3	200/20	22.7 ± 0.21	28.5 ± 0.35
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>0</sub> _200a_20	0:1	200/20	25.1 ± 0.23	32.9 ± 0.38

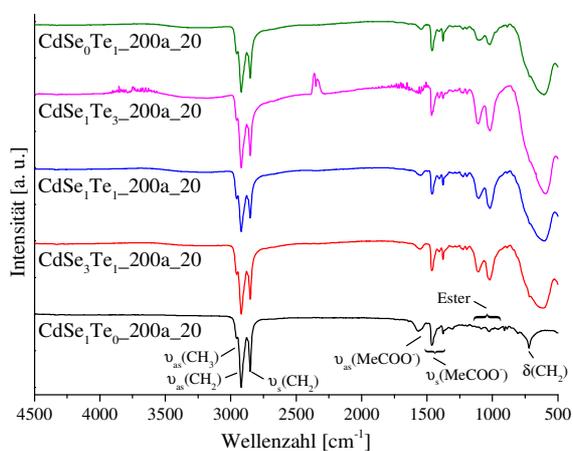
Die TEM-Aufnahmen in Abb. 85 zeigen für CdSe<sub>1</sub>Te<sub>0</sub>\_200a\_20 (links oben) mit der DLS vergleichbare Radien von ungefähr 1.00 nm. Die in der DLS allerdings wesentlich größer erscheinenden CdSe<sub>0</sub>Te<sub>1</sub>\_200a\_20-Partikel (rechts unten) sind im TEM hinsichtlich ihres Partikeldurchmessers nicht genau zu evaluieren, liegen aber deutlich unter den solvodynamischen Radien. Der dunklere Bereich links im Bild entsteht durch die Anordnung von Partikeln übereinander und stellt ein Agglomerat dar. Ein möglicher Grund für diese Erscheinung (ÖS-Rest in Verbindung mit Agglomeration) ist im Kapitel 2.3.3 „Cadmiumtelluridstandards“ beschrieben. Alle Mischpartikel der Probenreihe liegen in den Grenzen der Reinsubstanzen. Die Aufnahmen sind ebenfalls aufgrund der geringen Partikelradien und des hohen Gehaltes an ÖS mit einer gewissen Unschärfe behaftet, welche es nur schwer zulässt, die Netzebenen der kristallinen Partikel zu erkennen. Von CdSe<sub>1</sub>Te<sub>3</sub>\_200a\_20 (unten Mitte) ist eine auch für alle anderen Präparate der Reihe repräsentative Aufnahme bei geringerer Spannung gezeigt, um eine Übersicht über die Erscheinung einer Vielzahl an Partikeln zu schaffen. Angesichts der Qualität der Aufnahmen

kann davon ausgegangen werden, dass ausschließlich Partikel mit sphärischer Geometrie entstanden sind.



**Abb. 85:** TEM-Aufnahmen der Metallmischchalkogenidreihe  $CdSe_xTe_y_{200a_{20}}$ , oben links:  $CdSe_1Te_0_{200a_{20}}$ , oben Mitte:  $CdSe_3Te_1_{200a_{20}}$ , oben rechts  $CdSe_1Te_1_{200a_{20}}$ , unten links und unten Mitte:  $CdSe_1Te_3_{200a_{20}}$ , unten rechts:  $CdSe_0Te_1_{200a_{20}}$ .

In der ATR-IR-Spektroskopie, siehe Abb. 86, zeigen alle tellurhaltigen Proben nahezu identisches Schwingungsverhalten. Einzig das Spektrum von  $CdSe_1Te_0_{200a_{20}}$  weicht von den anderen ab.



**Abb. 86:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der Metallmischchalkogenidreihe  $CdSe_xTe_y_{200a_{20}}$  mit  $CdSe_1Te_0_{200a_{20}}$  (schwarz),  $CdSe_3Te_1_{200a_{20}}$  (rot),  $CdSe_1Te_1_{200a_{20}}$  (blau),  $CdSe_1Te_3_{200a_{20}}$  (rosa) und  $CdSe_0Te_1_{200a_{20}}$  (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Während die Signale für sowohl die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Methylengruppen als auch die der Carboxylgruppe nahezu unverändert auftreten, so sind die Doppelbanden zwischen  $1150\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$  bei den Tellurverbindungen deutlich ausgeprägter. Diese Banden treten in der Metallmischchalkogenidreihe  $CdS_xSe_y_{250a_{20}}$  ebenfalls auf, jedoch mit sehr stark

abgeschwächter Intensität, und weisen auf eine Veränderung der Bindung zur Oberfläche hin. Anhand der Literatur werden diese Banden der C-O-Einfachbindung in Estern und Lactonen zugeordnet und würden hier somit in erster Näherung schlussfolgern lassen, dass die ÖS einen gewissen monodentaten Bindungszustand hat. Allerdings führt das Ausbleiben des Signals für die Carbonylschwingung bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  zu einer anderen Überlegung. Einerseits könnte die Mesomerie verloren gegangen sein und es könnte zur überbrückenden Bindung an verschiedene Metallzentren gekommen sein; oder die noch bestehende Carbonylgruppe wechselwirkt als solche mit einem oder mehreren anderen Cadmium- oder sogar Telluratomen der Nanooberfläche.<sup>[333]</sup> Aus den ICP-MS-Daten, dargestellt in Tab. 15, geht hervor, dass sehr wahrscheinlich kein Einbau von Selen in die CdTe-Struktur stattgefunden hat und es nicht zur Bildung von Mischkristallen gekommen ist. Die gefundenen Selengehalte liegen in allen Fällen höchstens bei 0.02. Auffällig ist hingegen ein in allen tellurhaltigen Proben außergewöhnlich hoher Gehalt an Tellur von 1.57 für CdSe<sub>3</sub>Te<sub>1\_200a\_20</sub> bis hin zu 2.50 für CdSe<sub>1</sub>Te<sub>3\_200a\_20</sub>. Die reine Tellurverbindung liegt ebenfalls bei einem sehr hohen Wert von 1.83. Aus den Röntgendiffraktogrammen der Verbindungen kann bedingt durch den starken Untergrund infolge des hohen Gehalts an ÖS keinerlei aussagekräftige Information gewonnen werden.

Werden die metallarmen Synthesen im Bereich der Metallmischchalkogenide betrachtet, so zeigt sich, dass es in den Systemen mit Schwefel und Selen bei dem Ansatz CdS<sub>3</sub>Se<sub>1\_250a\_20</sub> sehr wahrscheinlich zur Bildung eines Mischkristallsystems gekommen ist. Die beiden Ansätze mit geringerem Schwefelgehalt konnten aufgrund der hohen Messfehler in der ICP-MS-Analyse nicht aussagekräftig begutachtet werden. Ebenso konnten aus der Röntgendiffraktometrie auch keine genauen Ergebnisse erhalten werden. Das Se-Te-System liefert keine Hinweise darauf, dass es zur Mischkristallbildung innerhalb dieser Versuchsreihe gekommen ist.

## 2.6 Mischmetallsulfide

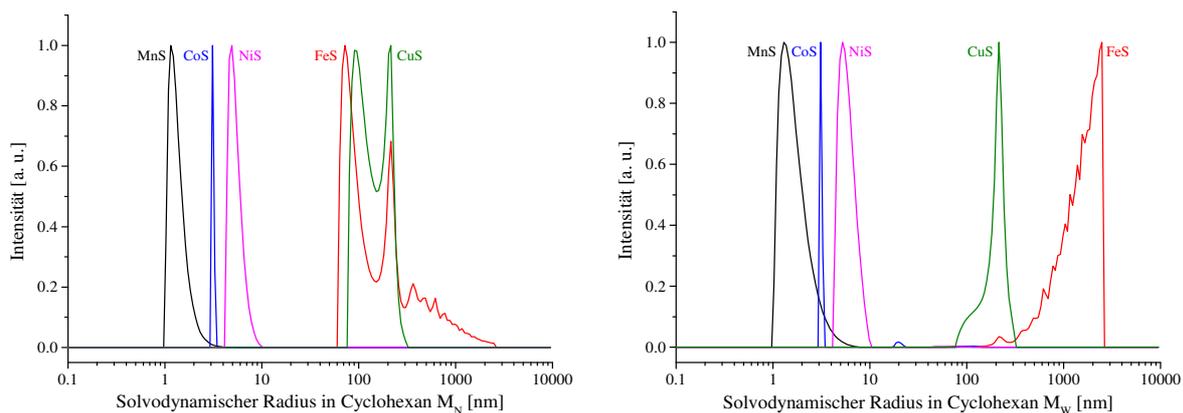
### 2.6.1 Mischmetallsulfide: Allgemeines

Nachdem alle MeOL<sub>2</sub>-Präkursoren von Mn, Fe, Co, Ni und Cu hergestellt werden konnten und die Phosphine genauestens auf ihre Tauglichkeit in den verschiedenen Partikelsynthesen untersucht worden waren, konnte die entwickelte Route auf ihre Eignung für einen kombinatorischen Ansatz getestet werden. Die ersten Versuche bestanden darin, die binären Sulfide aller Metalle darzustellen, um einen Ausgangspunkt für weitere Auswertungen der Synthesergebnisse zu schaffen und eventuelle Zusammenhänge in Wachstumsgeschwindigkeit und Zusammensetzung erkennen zu können. Basierend auf den bis dato gesammelten Erfahrungen wurden eine Reaktionstemperatur von 260 °C und eine Heizdauer von 25 min gewählt. Um eine Aussage über die relativen Reaktivitäten der MeOL<sub>2</sub>s

zueinander machen zu können und einen Überblick über das gesamte System zu erhalten, wurde während allen Mischmetallsulfidsynthesen ein Metallpräkursorverhältnis von jeweils 1 und eine Molmenge von 600  $\mu\text{mol}$  eingehalten. Der Chalkogenpräkursor liegt hierbei, wie gewohnt für die metallarme Route, mit 5.50 mmol im Überschuss vor. Nahezu allen Ansätzen des Kapitels 2.6 „Mischmetallsulfide“ (außer CuS) gemein ist, dass die Röntgenpulverdiffraktogramme fast ausschließlich nicht auswertbare Daten liefern, welche bedingt durch den hohen Untergrund (erzeugt durch die großen ÖS-Moleküle an der Partikeloberfläche) und die auftretende Verbreiterung der Reflexe (bedingt durch die geringen KGs) keine zuverlässigen Aussagen ermöglichen. In diesem Kapitel wird im Fließtext aufgrund der Übersichtlichkeit die Angabe von Temperatur und Reaktionszeit in der Probenbezeichnung weggelassen. Zur Herstellung der Mischmetallsulfide wurde das Reaktionsgemisch auf 260 °C erhitzt und nach Injektion der MeOL<sub>2</sub>-PL für 25 min auf Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Heizquelle entfernt und die Dispersion wurde durch die natürliche Konvektion auf RT abkühlen gelassen.

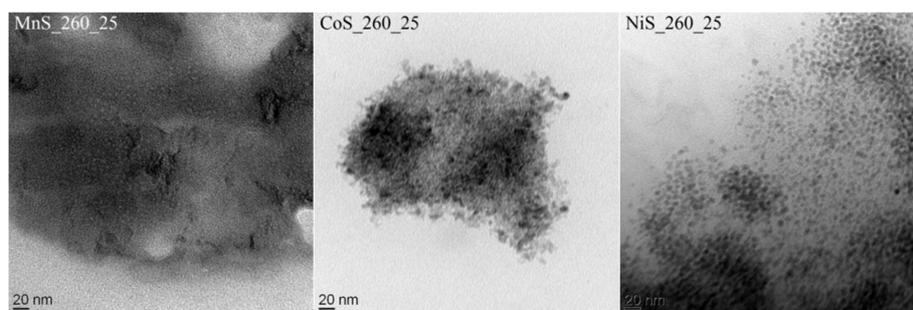
## 2.6.2 Binäre Metallsulfide

Die solvodynamischen Radienverteilungen in Cyclohexan, bestimmt in den DLS-Messungen, sind in Abb. 87 aufgetragen und ihre genauen Ergebnisse in Tab. 16 dargestellt. MnS, CoS und NiS liegen bei Radienwerten unter 10 nm und zeigen in den zahlengewichteten Kurven keine Agglomerate an, wohingegen in den massengewichteten im Fall der Mn- und Ni-Verbindung mit einem sehr geringen Anteil Signale bei ca. 20 nm bzw. bei ca.100 nm zu erkennen sind. Auffällig ist auch, dass allein die Verteilung für CoS kein Tailing aufweist. Vollkommen unterschiedlich dagegen verhalten sich die Messungen für CuS und FeS. Für diese Fälle sind in beiden Auftragungen zum einen sehr große Partikel mit solvodynamischen Durchmessern von über 270 nm und zum anderen keine einheitliche Verteilung der Dimensionen innerhalb der Proben zu erkennen. Mit Radien  $M_N$  bzw.  $M_W$  von  $1.34 \pm 0.20$  nm bzw.  $1.65 \pm 0.32$  nm führt die Synthese von MnS zu den kleinsten Teilchen, wohingegen FeS mit  $162 \pm 0.02$  nm bzw.  $1372 \pm 0.53$  nm, zumindest in der DLS, zu den größten erhaltenen Diametern führt.



**Abb. 87:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der fünf binären ÜMCs\_260\_25 mit MnS (schwarz), FeS (rot), CoS (blau), NiS (rosa) und CuS (olivgrün), gemessen in Cyclohexan.

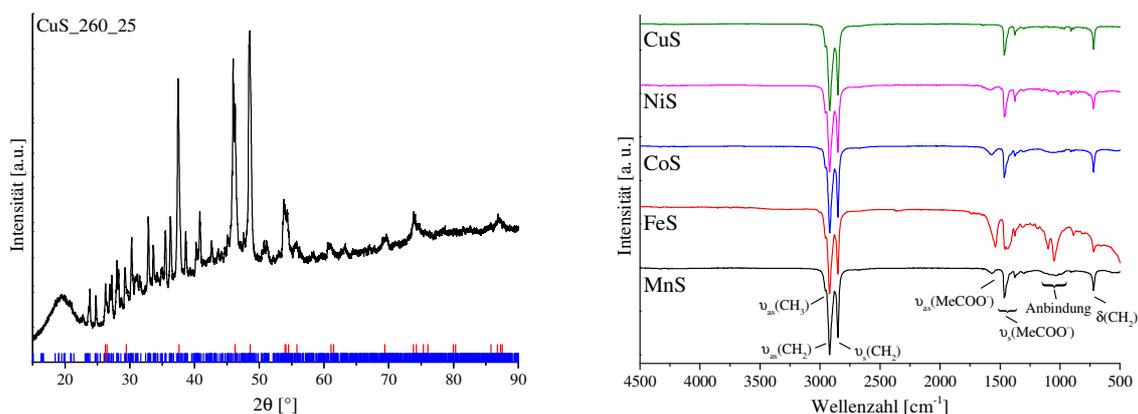
Diese Ergebnisse korrelieren nur bedingt mit den Beobachtungen der Partikel in den anderen Analyseverfahren. Auf TEM-Aufnahmen von CuS wurde wegen dessen Partikelgröße verzichtet und die Versuche, FeS im Elektronenstrahl zu beobachten, schlugen fehl. Die Aufnahmen der anderen Metallsulfide sind in Abb. 88 gezeigt. MnS zeigt wahrscheinlich aufgrund der geringen Teilchengröße und des damit verbundenen hohen Anteils an Organik nur kleine, schwarze Bereiche, welche vermutlich Partikelagglomerate darstellen. CoS zeigt ebenfalls größere Zusammenlagerungen von ca. 4-5 nm großen, sphärischen Teilchen, welche eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DLS liefern. Die NiS-Partikel zeigen im Elektronenmikroskop Größen zwischen ca. 5.5 nm und 7 nm und stehen damit auch in Vergleichbarkeit mit der DLS.



**Abb. 88:** TEM-Aufnahmen der binären ÜMCs\_260\_25, links: MnS, Mitte: CoS, rechts: NiS.

Aus dem Röntgendiffraktogramm von CuS ist ersichtlich, dass sich  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Chalcosit) in der hexagonalen Hoch- (rot) und in der monoklinen Tieftemperaturmodifikation (blau) gebildet hat, vgl. Abb. 89. Bei genauer Betrachtung der Referenzreflexlagen der beiden Phasen zeigt sich, dass wahrscheinlich eine nicht identifizierte Nebenphase entstanden ist. Zu bemerken ist, dass der in der Reaktion eingesetzte Präkursor  $\text{CuOL}_2$  während der Synthese reduziert wurde. Die Beobachtung, dass sich mindestens zwei unterschiedliche Phasen gebildet haben, welche möglicherweise getrennt voneinander vorliegen und unterschiedliche KGs aufweisen, könnte in Zusammenhang mit den Ergebnissen der DLS stehen, welche eine bimodale Partikelgrößenverteilung aufweist. Für die anderen binären ÜMCs konnten keine auswertbaren Diffraktogramme aufgenommen werden. Dementgegen steht die in der DLS

erhaltene Größe des solvodynamischen Radius von FeS. Daraus lässt sich schließen, dass entweder keine kristallinen Produkte während der Synthese gebildet worden sind oder dass das Signal in der DLS von riesigen Agglomeraten aus sehr kleinen Partikeln herrührt. Bedingt durch das trotz mehrfacher Aufreinigung sehr viskose Auftreten und nach langer Trocknung noch „feuchte“ Erscheinungsbild der erhaltenen FeS-Probe ist davon auszugehen, dass die gebildeten Partikel schon während der Reaktion agglomerieren.



**Abb. 89:** Links: Röntgendiffraktogramm von CuS\_260\_25 (schwarz) mit den Referenzen Cu<sub>2</sub>S\_ht (*P6<sub>3</sub>/mmc*) ICSD# 53329 (rot) und CuS\_lt (*P12<sub>1</sub>/c1*) ICSD# 23596 (blau). Rechts: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der binären ÜMCs\_260\_25 mit MnS (schwarz), FeS (rot), CoS (blau), NiS (rosa) und CuS (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Die ATR-IR-Spektren der binären Metallsulfide sind in Abb. 89 (rechts) dargestellt und weisen bis auf Eisen keine unerwarteten Signale auf. Deutlich sind bei hohen Wellenzahlen die Schwingungen der langen Kohlenstoffkette der ÖS und von ca. 1650-1350 cm<sup>-1</sup> die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppe zu erkennen. Für CuS (olivgrün) ist auffällig, dass die Signalintensität der ÖS an der Partikeloberfläche trotz deutlich geringerem Gesamtanteil nahezu vergleichbar intensiv ist wie die der anderen, wesentlich kleineren Partikel der binären Chalkogenide (dieser Sachverhalt ist in der hier aufgetragenen normierten Form nicht zu erkennen, aus den unbearbeiteten Rohdaten jedoch deutlich ersichtlich). Bei FeS (rot) ist eine starke Intensitätserhöhung für die Bande der asymmetrischen Carboxylvalenzschwingung und eine neu entstandene Bande bei 1140-980 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Diese ist laut Literatur typisch für die C-O-Valenzschwingung von Estergruppen in linearen oder zyklischen Verbindungen. Das veränderte Schwingungsbild lässt sich wahrscheinlich auf unterschiedliche Bindungsmodi an die Partikeloberfläche zurückführen. Die deutliche Erhöhung des asymmetrischen Anteils in Verbindung mit den neu auftretenden Esterschwingungen weist auf eine monodentate Bindung hin, durch die eben die Symmetrie der Carboxylgruppe erniedrigt wird und die Geometrie eines klassischen Esters geformt wird. Die Elementanalyse mittels ICP-MS zeigt für Mn, Co, Ni und Cu mit sinkender Größe der Partikel auch einen höheren Metallgehalt,

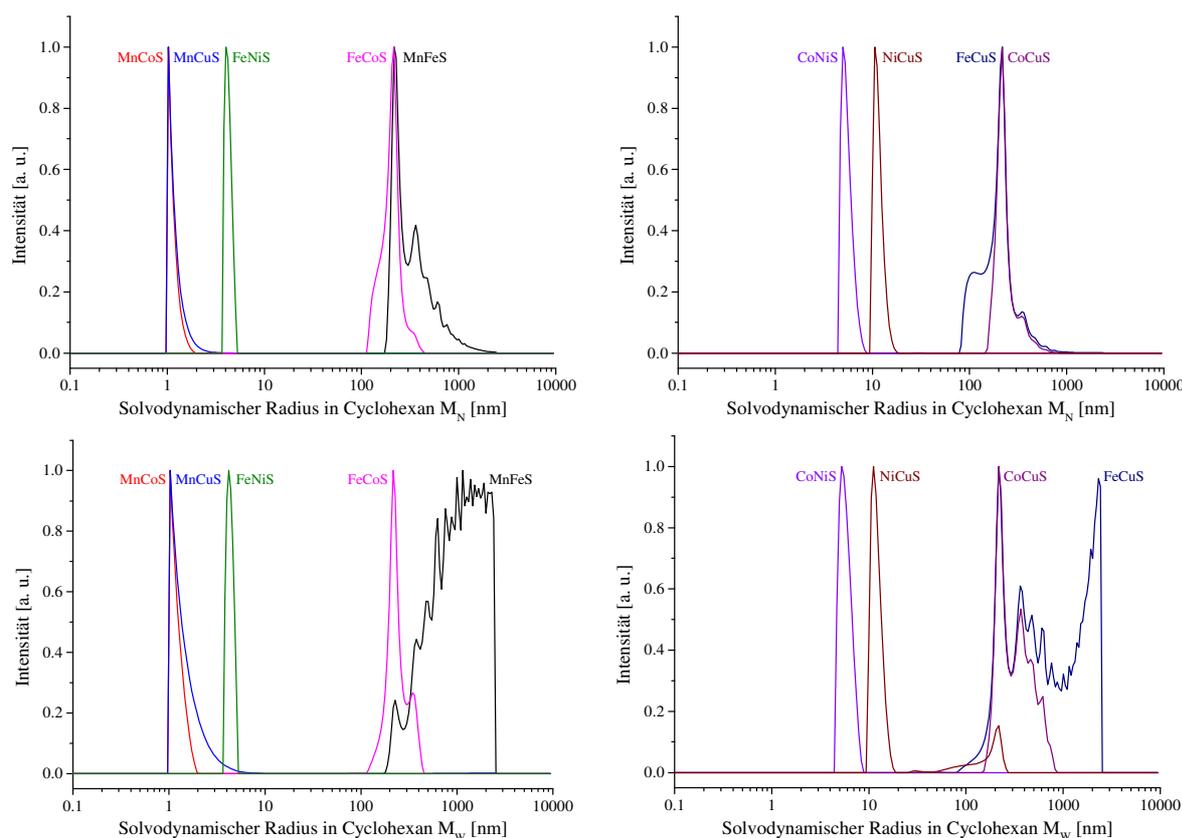
vgl. Tab. 16 und Tab. 34. Diese Erscheinung ist auf den anionischen Charakter des Tensids zurückzuführen und in ähnlicher Weise bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[317,318]</sup> In den Messungen von MnS, FeS und CoS liegen die in Kapitel 2.4 „*Verschiedene Methoden der Elementanalytik*“ diskutierten hohen Fehlerwerte vor. Für NiS und CuS ergeben sich Schwefelgehalte von 0.53 bzw. 0.73, welche mit sehr geringen Fehlerwerten belastet sind. Die hohen Fehlerwerte im Schwefelgehalt von MnS, FeS und MnS lassen Spielraum für die Interpretation der Ergebnisse. Einerseits kann der reale Schwefelgehalt damit an der unteren Grenze liegen, was in allen Fällen bedeuten würde, dass sich kein Schwefel in der Verbindung befindet. Andererseits kann der reale Gehalt an der oberen Grenze liegen, was bedeuten würde, dass sich in allen Fällen Nanochalkogenide gebildet haben. Würde sich kein Schwefel in den Strukturen befinden, so bestünden die Möglichkeiten, dass sich entweder metallische oder oxidische Strukturen gebildet haben. Aufgrund des Verhaltens der Proben in der ATR-IR-Spektroskopie ist nicht davon auszugehen, dass sich metallische Strukturen gebildet haben, denn diese würden große Teile der IR-Strahlung absorbieren, vgl. Kapitel 2.5.2 „*Metallreiche Synthesen*“. Oxidische Strukturen würden das gleiche Verhalten wie die sulfidischen Halbleiterpartikel in der IR-Spektroskopie zeigen. Allerdings wurden die Verbindungen MnS und CoS im Laufe von Vorversuchen auch bei 290 °C hergestellt und die Elementanalysen dieser Ansätze zeigen deutlich höhere Schwefelwerte mit kleinen relativen Fehlern. Die einzigen Sauerstoffatome, die zur Bildung von Oxiden führen können, befinden sich in Form von ÖS in den PLs der Metalle. Bei diesem Gedanken muss die Reaktion des Metallpräkursors als SSP zur Bildung von Oxiden der Reaktion zwischen Metallpräkursor und Phosphinsulfid gegenübergestellt werden. Hier zeigt sich ganz deutlich, dass die Zersetzung des MeOL<sub>2</sub> als SSP nur unter Zersetzung des ÖS-Restes stattfinden kann, und diese tritt erst bei sehr hohen Temperaturen ein. Aus diesem Grund sollte bei 290 °C die Bildung von Oxiden leichter ablaufen als bei 260 °C. Die ICP-MS-Analyse zeigt bei 290 °C einen deutlich größeren Schwefelanteil als bei 260 °C. Daraus lässt sich schließen, dass es sehr wahrscheinlich nicht zur Bildung von Nanooxiden gekommen ist. Zusammenfassend ist auch hier zu sagen, dass eine andere Analysemethode, welche sich besser zur Bestimmung von Schwefel eignet, gefunden werden muss, um eindeutig verifizierbare Aussagen über die Zusammensetzung der erhaltenen Nanopartikelsysteme treffen zu können.

**Tab. 16:** Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der binären ÜMCs\_260\_25 mit MnS, FeS, CoS, NiS, und CuS.

Probe_260_25	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]	
MnS	1.34 ± 0.20	1.65 ± 0.32	Mn <sub>1±0.01</sub> S <sub>x</sub>
FeS	162 ± 0.02	1372 ± 0.53	Fe <sub>1±0.01</sub> S <sub>x</sub>
CoS	3.13 ± 0.02	3.85 ± 0.06	Co <sub>1±0.08</sub> S <sub>x</sub>
NiS	5.36 ± 0.15	5.84 ± 0.18	Ni <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.53±0.01</sub>
CuS	137 ± 0.35	189 ± 0.27	Cu <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.73±0.01</sub>

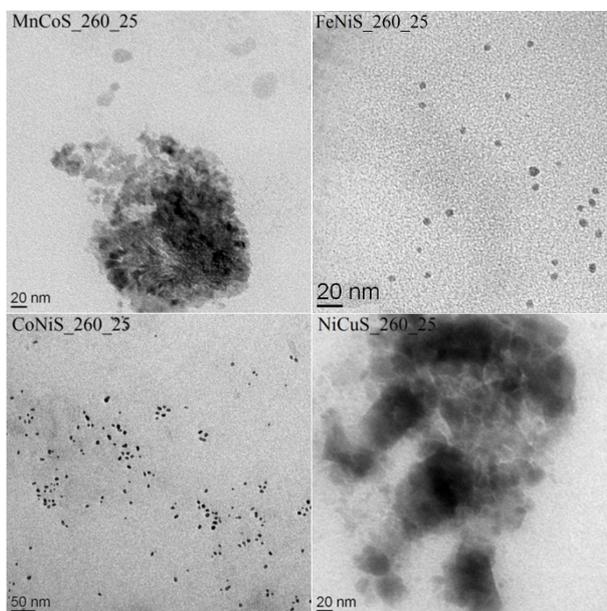
## 2.6.3 Ternäre Metallsulfide

Aus den fünf verwendeten Übergangsmetallen können in Verbindung mit Schwefel als Anion zehn ternäre Mischmetallchalkogenidsysteme mit einem Metallpräkursorverhältnis von 1:1:1 synthetisiert werden. Von den erhaltenen Produkten konnte nur MnNiS aufgrund der nicht vorhandenen Dispergierbarkeit in Cyclohexan nicht in der DLS vermessen werden. Die Ergebnisse, dokumentiert in Tab. 17 und dargestellt in Abb. 90, weisen sowohl fünf enge Verteilungen als auch fünf sehr breite und von Agglomeraten zeugende Verteilungen in beiden unterschiedlich gewichteten Auswertungen auf. Allen Kurven, mit Ausnahme von FeNiS, ist ein unterschiedlich starkes Tailing gemein. Die Proben mit den kleinsten solvodynamischen Radien MnCoS und MnCuS liegen bei Werten von  $M_N = 1.14 \pm 0.12$  nm bzw.  $1.19 \pm 0.18$  nm und  $M_W = 1.20 \pm 0.14$  nm bzw.  $1.44 \pm 0.33$  nm. Im Bereich zwischen 4 nm und 12 nm Radius befinden sich FeNiS, CoNiS und NiCuS mit  $M_N = 4.25 \pm 0.08$  nm,  $5.45 \pm 0.12$  nm und  $11.5 \pm 0.12$  nm bzw.  $M_W = 4.33 \pm 0.08$  nm,  $5.73 \pm 0.14$  nm und  $11.9 \pm 0.12$  nm und engen Größenverteilungen. Weit über 100 nm und somit nicht mehr im Nanobereich liegen sowohl die zahlen- als auch gewichtsgemittelten Kurven von MnFeS, FeCoS, FeCuS und CoCuS mit mehreren Maxima.



**Abb. 90:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (oben) und massengewichtete (unten) solvodynamische Radienverteilungen der ternären ÜMCs<sub>260\_25</sub>: MnFeS (schwarz), MnCoS (rot), MnCuS (blau), FeCoS (rosa), FeNiS (olivgrün), FeCuS (marineblau), CoNiS (violett), CoCuS (lila) und NiCuS (braun), gemessen in Cyclohexan.

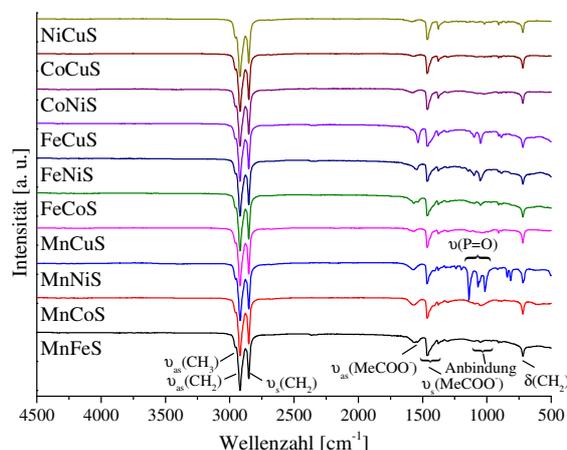
TEM-Aufnahmen, dargestellt in Abb. 91, konnten von vier der zehn Mischmetallchalkogeniden angefertigt werden, deren Radienverteilungen schmal waren und aufgrund ihrer Größe eine hohe Wahrscheinlichkeit aufwiesen, aussagekräftige Ergebnisse zu erzeugen. MnCoS (links oben) zeigt Partikel mit Durchmessern von ca. 6 nm bis hin zu Partikeln in der Größenordnung von ca. 30 nm. Alle Partikelgeometrien sind dabei rund bis oval. FeNiS (rechts oben) zeigt einzelne Partikel, deren Dimensionen zwischen ca. 2 nm und 8 nm liegen. CoNiS (links unten) zeigt keine Verunreinigungen und befindet sich in der gleichen Größenordnung. Beide Aufnahmen zeigen nahezu sphärische Partikel. NiCuS (rechts unten) zeigt Partikelradien, welche über einen sehr großen Bereich von ca. 6-50 nm variieren und sowohl runde als auch kantige Geometrien aufweisen. Eine Übereinstimmung mit den DLS-Messungen ist nur bei FeNiS und CoNiS zu finden. In den anderen Lichtstreuungsmessungen wurden, auch mit Berücksichtigung des ÖS-Restes, durchgängig kleinere solvodynamische Radien erhalten als die dazugehörigen Teilchengrößen in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen. Zu beachten ist auch in dieser Versuchsreihe, dass trotz gleicher Vorbereitungsschritte sehr stark variierende Gehalte an Verschmutzung gefunden werden. Allen im TEM untersuchten Proben ist gemein, dass eindeutig nanostrukturierte Teilchensysteme entstanden sind. Die Verschmutzungen konnten mit den in der Arbeitsgruppe zur Verfügung stehenden Mitteln nicht beseitigt werden. Zur besseren Aufreinigung der Partikelsysteme wäre beispielsweise ein Cross-Flow-Filtrationssystem geeignet.



**Abb. 91:** TEM-Aufnahmen der ternären ÜMCs<sub>260\_25</sub>, oben links: MnCoS, oben rechts: FeNiS, unten links: CoNiS, unten rechts: NiCuS.

Alle ternären Verbindungen wurden auch in der IR-Spektroskopie untersucht, um für spätere Verwendungszwecke sicherzustellen, dass eine möglichst einheitliche Oberfläche gebildet wurde, welche zum größten Teil aus ÖS besteht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 92 präsentiert. Auch in dieser Spektrenreihe sind wieder unterschiedliche

verhältnismäßige Intensitäten der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylgruppe zu erkennen. So zeigen FeNiS und FeCuS sowohl starke Banden in diesem Wellenzahlbereich ( $1650\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) als auch in dem Bereich der verschiedenen Anbindungsmodi um  $1140\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ . Heraus sticht aus allen ternären Strukturen MnNiS, bei dessen Spektrum zusätzlich zu der Doppelbande noch ein weiteres Signal bei  $1135\text{ cm}^{-1}$  auftritt, welches sehr wahrscheinlich durch eine P=O-Valenzschwingung verursacht wird. Diese kann auf der Partikeloberfläche in Erscheinung treten, wenn das während der Reaktion entstandene TOPO daran bindet. Hinzu kommt ein Doppelsignal bei  $850\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ , welches laut Literatur ebenfalls auf besagte Valenzschwingung zurückzuführen ist. Warum gerade bei der Kombination von Mangan und Nickel dieses Phänomen auftritt, bleibt dabei allerdings ungeklärt. Daneben sind die bekannten Schwingungen der Kohlenstoffkette bei hohen Wellenzahlen und die Out-of-plane-Deformationsschwingung der Methylengruppen bei ca.  $723\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.



**Abb. 92:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der ternären ÜMCs\_260\_25 mit MnFeS (schwarz), MnCoS (rot), MnNiS (blau), MnCuS (rosa), FeCoS (olivgrün), FeNiS (marineblau), FeCuS (violett), CoNiS (lila), CoCuS (braun) und NiCuS (dunkelgelb). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Die Ergebnisse der ICP-MS-Messungen sind in Tab. 17 zusammengefasst. Werden die Ergebnisse aus DLS, TEM und ICP-MS zusammen betrachtet, so lassen sich teilweise Zusammenhänge von Partikelgröße und Zusammensetzung in Relation zu den Reaktivitäten der Präkursoren in den binären Systemen erkennen. Einerseits ist dafür ein entscheidender Faktor die relativ gesehene Konzentrationserniedrigung des einzelnen Metallpräkursors durch die Mischung mit einem anderen, andererseits können die Metalle bei gegenseitigem Kontakt miteinander aufgrund ihres unterschiedlichen Redoxpotentials in manchen Fällen (wie z. B. bei Mangan, Eisen und Cobalt) sehr einfach ihre Oxidationsstufen ändern und somit die gebildeten Oleatkomplexe entweder stärker oder weniger stark stabilisieren. Eine tiefere Berücksichtigung der Redoxpotentiale würde zu keinem aussagekräftigen Ergebnis führen, da diese standardmäßig in Wasser unter Normalbedingungen definiert sind und mit sehr großer Wahrscheinlichkeit bei MeOL<sub>2</sub>S in ODE bei 260 °C keine vergleichbaren

Werte aufweisen. Die dadurch bedingte Destabilisierung oder Stabilisierung führt zu einer veränderten Zersetzungsgeschwindigkeit des Komplexes. Aus diesen Tatsachen heraus kann es zu den scheinbar nur schwierig miteinander in Einklang zu bringenden Wachstumsvorgängen gekommen sein. Bei genauer Betrachtung der Ergebnisse können jedoch folgende Zusammenhänge gesehen werden: Auffällig ist zum Beispiel, dass bei der Verwendung von NiOL<sub>2</sub> als Vorstufe, gleich in welcher Kombination mit einem anderen Metall, stets auch ein Überschuss von diesem Element in den ICP-MS-Analysen der gebildeten Partikel zu sehen ist. Somit ist davon auszugehen, dass NiOL<sub>2</sub> in Verbindung mit anderen MeOL<sub>2</sub>s stets die höchste Reaktivität aufweist. Hinzu kommt, dass Nickel (außer im Falle von MnNiS) mit dafür verantwortlich ist, dass die Partikel im Bereich von unter 30 nm liegen. Die Komponente mit der zweithöchsten Reaktivität stellt FeOL<sub>2</sub> dar. Es ist in allen Verbindungen, außer in denen zusammen mit Nickel, ebenfalls immer das mengenmäßig stärker vertretene Element. Des Weiteren scheint FeOL<sub>2</sub> dazu beizutragen, dass die solvodynamischen Radien sehr deutlich zu größeren Durchmessern hin verschoben sind. Weiterhin zeigt sich, dass das im Periodensystem zu Eisen benachbarte Element Cobalt in all seinen ternären Verbindungen stets einen Unterschuss im Vergleich mit den anderen enthaltenen Metallen zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass Cobalt im Bereich der ternären Verbindungen das am wenigsten reaktive MeOL<sub>2</sub> bildet. Für Mangan und Kupfer ist zu diesem Zeitpunkt kein Zusammenhang ersichtlich.

**Tab. 17: Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der ternären ÜMCs\_260\_25 mit MnFeS, MnCoS, MnNiS, MnCuS, FeCoS, FeNiS, FeCuS, CoNiS, CoCuS und NiCuS.**

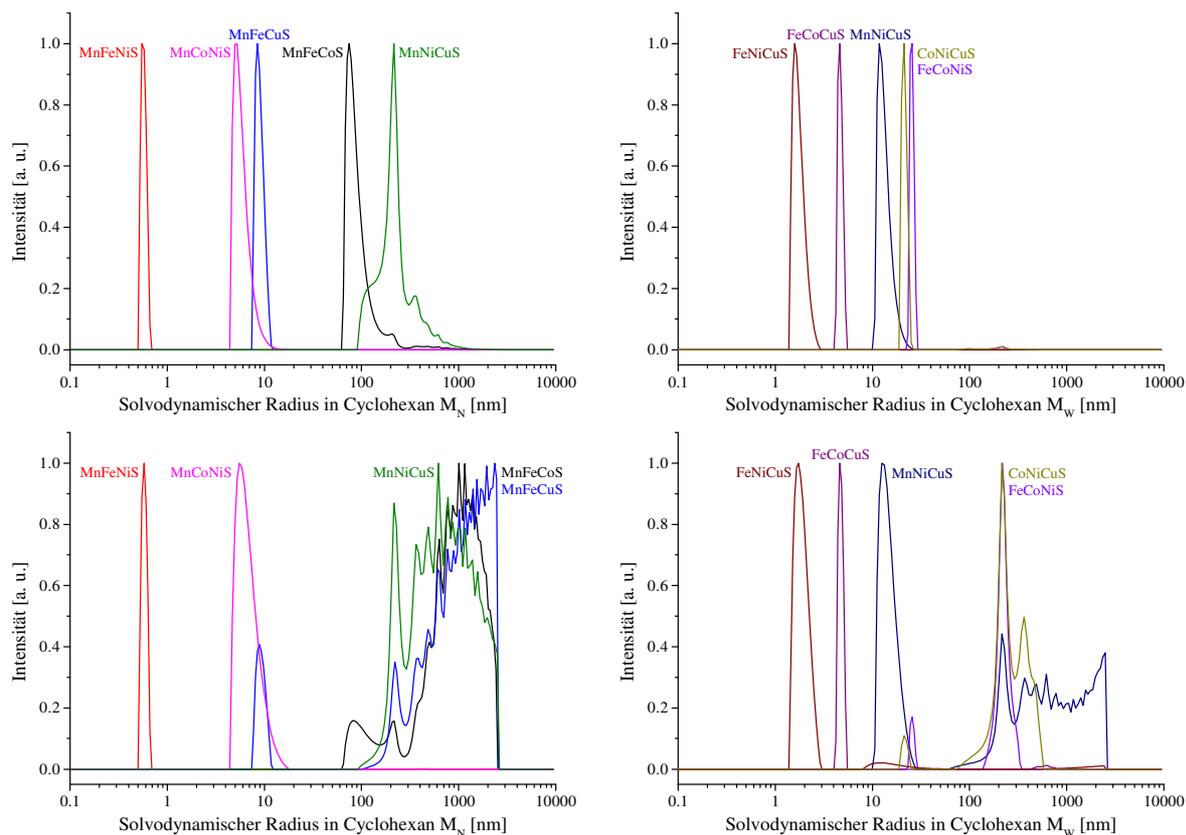
Probe_260_25	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]	
MnFeS	326 ± 0.45	954 ± 0.62	Mn <sub>0.12±0.01</sub> Fe <sub>0.88±0.01</sub> S <sub>x</sub>
MnCoS	1.14 ± 0.12	1.20 ± 0.14	Mn <sub>0.60±0.06</sub> Co <sub>0.40±0.05</sub> S <sub>x</sub>
MnNiS	n. d.	n. d.	Mn <sub>0.47±0.18</sub> Ni <sub>0.53±0.18</sub> S <sub>x</sub>
MnCuS	1.19 ± 0.18	1.44 ± 0.33	Mn <sub>0.99±0.18</sub> Cu <sub>0.01±0.25</sub> S <sub>x</sub>
FeCoS	199 ± 0.23	235 ± 0.25	Fe <sub>0.35±0.06</sub> Co <sub>0.65±0.06</sub> S <sub>x</sub>
FeNiS	4.25 ± 0.08	4.33 ± 0.08	Fe <sub>0.41±0.01</sub> Ni <sub>0.59±0.02</sub> S <sub>1±0.19</sub>
FeCuS	191 ± 0.23	235 ± 0.25	Fe <sub>0.99±0.04</sub> Cu <sub>0.01±0.07</sub> S <sub>x</sub>
CoNiS	5.45 ± 0.12	5.73 ± 0.14	Co <sub>0.18±0.15</sub> Ni <sub>0.82±0.10</sub> S <sub>x</sub>
CoCuS	232 ± 0.24	332 ± 0.38	Co <sub>0.23±0.01</sub> Cu <sub>0.77±0.01</sub> S <sub>1±0.16</sub>
NiCuS	11.5 ± 0.12	11.9 ± 0.12	Ni <sub>0.94±0.12</sub> Cu <sub>0.06±0.07</sub> S <sub>1±0.24</sub>

## 2.6.4 Quaternäre Metallsulfide

Die DLS-Kurven der quaternären Mischmetallchalkogenide sind in Abb. 93 gezeigt. Die zahlengemittelten Kurven weisen dabei mehrheitlich enge Größenverteilungen auf, bei welchen unterschiedlich starkes Tailing zu beobachten ist. MnFeCoS (schwarz) und MnCoCuS (olivgrün) zeigen auch in der zahlengemittelten Form große solvodynamische Radien mit Agglomeraten an. In der gewichtsgemittelten Verteilung stellen sich dagegen lediglich MnFeNiS (rot), MnCoNiS (rosa), MnNiCuS (marineblau) und FeCoCuS (lila) ohne Signale bei höheren Werten dar. Mit dem kleinsten Radius zeigt sich ohne Tailing und mit sehr enger Halbwertsbreite MnFeNiS (rot) mit  $M_N = 0.57 \pm 0.06$  nm bzw.  $M_W = 0.58 \pm 0.06$  nm. Ebenfalls von sehr geringer Größe ist FeNiCuS (braun) mit solvodynamischen Durchmessern von  $M_N = 3.50 \pm 0.28$  nm bzw.  $M_W = 3.74 \pm 0.32$  nm mit prozentual unbedeutenden Agglomeraten (ca. 6 %). Bei vergleichbaren Werten, aber unterschiedlich breiten Signalen, zeigen sich FeCoCuS (lila, kein Tailing, schmal, geringer Anteil an Agglomeraten von ca. 2 % in  $M_W$ ) und MnCoNiS (rosa, starkes Tailing, breit) bei  $M_N = 4.68 \pm 0.06$  nm bzw.  $M_W = 4.72 \pm 0.06$  nm und  $M_N = 5.79 \pm 0.18$  nm bzw.  $M_W = 6.67 \pm 0.25$  nm. Bei ca. 20 nm befinden sich MnFeCuS (blau) und MnNiCuS (marineblau) mit schmalen Zahlenmittelverteilungen bei  $M_N = 9.00 \pm 0.10$  nm und  $M_N = 13.3 \pm 0.15$  nm. Während die Verteilung von MnNiCuS im Gewichtsmittel lediglich ein wenig breiter bei  $M_W = 14.5 \pm 0.19$  nm erscheint, so ist bei der Kurve für MnFeCuS nur ein kleiner Anteil von ca. 7 % bei  $9.21 \pm 0.10$  nm vertreten. Der Hauptanteil liegt hier mit einer sehr breiten Aufweitung und mehreren lokalen Maxima bei  $M_W = 953 \pm 0.68$  nm. Die beiden engsten Verteilungen im Zahlenmittel weisen CoNiCuS (dunkelgelb) und FeCoNiS (violett) mit  $M_N = 21.4 \pm 0.06$  nm und  $M_N = 25.6 \pm 0.04$  nm auf. Auch in diesen beiden Fällen zeigen sich nur geringe Anteile bei gleichen Werten wie im  $M_N$  und große Agglomerate mit 92 % bzw. 96 % bei  $M_W = 221 \pm 0.15$  nm bzw.  $M_W = 262 \pm 0.36$  nm. Die beiden Partikelarten mit den größten solvodynamischen Radien MnFeCoS und MnCoCuS zeigen breite Verteilungen, welche sich sowohl im Zahlen- als auch im Gewichtsmittel mit berechneten Werten von  $M_N = 92.9 \pm 0.38$  nm bzw.  $M_W = 800 \pm 0.81$  nm und  $M_N = 217 \pm 0.43$  nm bzw.  $M_W = 658 \pm 0.13$  nm über 100-1000 nm erstrecken.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich erkennen, dass auch in den quaternären Verbindungen alle Versuche, in denen NiOL<sub>2</sub> als Metallpräkursor verwendet wurde, Partikelgrößenverteilungen im Bereich unter 30 nm ergeben. Dieses Verhalten spricht, wie schon bei der Versuchsreihe „Ternäre Metallsulfide“ (siehe Kapitel 2.6.3), dafür, dass NiOL<sub>2</sub> diejenige Vorstufe ist, welche den größten Einfluss auf die Durchmesser der gebildeten Partikel hat. Im Allgemeinen ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die solvodynamischen Radien als auch die Partikelgrößen aus den TEM-Messungen mit höherer Vielfalt in den Metallpräkursoren geringere Werte aufweisen. Dies ist ebenfalls wieder auf die geringe Konzentration an Einzelpräkursor zurückzuführen. Hinzu kommt, dass aufgrund der Keimbildung und der

damit verbundenen rapiden Abnahme der Metallpräkursorkonzentration wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt ist und somit in der gleichen Reaktionszeit Partikel mit einer verhältnismäßig geringeren Größe entstehen. Auffällig ist auch, dass alle Partikel, in denen Eisen enthalten ist, aber kein Nickel, zur Agglomeration neigen. Diese Beobachtung lässt sich sehr leicht daran festmachen, dass in den massengewichteten solvodynamischen Radienverteilungen stets auch Signale bei höheren Werten auftreten, vgl. Tab. 18. Im folgenden Abschnitt werden die Verteilungen der solvodynamischen Radien in Beziehung zu den TEM-Aufnahmen gesetzt und diskutiert.

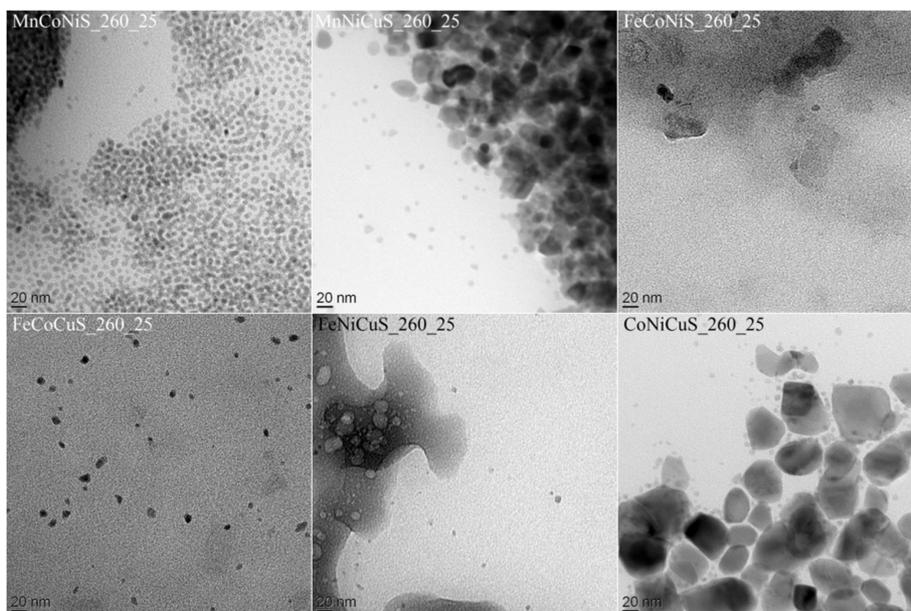


**Abb. 93:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (oben) und massengewichtete (unten) solvodynamische Radienverteilungen der quaternären ÜMCs\_260\_25: MnFeCoS (schwarz), MnFeNiS (rot), MnFeCuS (blau), MnCoNiS (rosa), MnCoCuS (olivgrün), MnNiCuS (marineblau), FeCoNiS (violett), FeCoCuS (lila), FeNiCuS (braun) und CoNiCuS (dunkelgelb), gemessen in Cyclohexan.

Auch wenn acht der zehn in der DLS beobachteten Kurvenverläufe in den Größenbereichen liegen, welche ideal für eine Untersuchung im TEM geeignet sind, so konnten dennoch nur von sechs auswertbare Aufnahmen gemacht werden, welche in Abb. 94 dargestellt sind. MnCoNiS (oben links) zeigt eine enge Partikelgrößenverteilung von nahezu sphärischen Partikeln mit Durchmessern zwischen ca. 5 nm und 7 nm. MnNiCuS (oben Mitte) hingegen weist von kleinen runden bis hin zu ovalen und kantigen Teilchen alle Dimensionen zwischen ca. 3 nm und 16 nm auf. Während die DLS-Kurven, abzüglich der ÖS, sehr gute Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen von MnCoNiS zeigen, so ist für MnNiCuS deutlich zu erkennen, dass der erhaltene Wert ein Median der tatsächlich entstandenen

Partikel darstellt. FeCoNiS (oben rechts) lässt im Elektronenstrahl neben starken Verschmutzungen nur vier Partikel erkennen, zwei einzelne mit einer Größe von ca. 10 nm und zwei aneinander liegende mit ca. 13 nm, welche nicht den in der Lichtstreuung erhaltenen Werten entsprechen. An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass das TEM im Gegensatz zur DLS keinen Überblick über die Gesamtheit der Probe gibt.

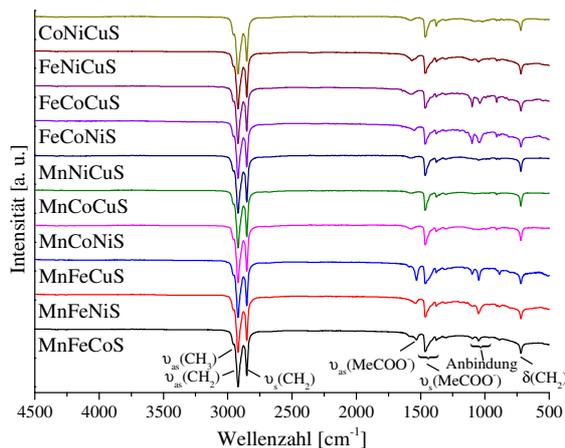
FeCoCuS (unten links) zeigt relativ einheitliche Teilchen mit kantigen Strukturen, welche in ihren Dimensionen jedoch mit Radien zwischen ca. 2 nm und 7 nm stark variieren und den beiden unterschiedlich gewichteten Radienmitteln den DLS-Ergebnissen gleichkommen. FeNiCuS (unten Mitte) ist am stärksten von den organischen Verschmutzungen des Synthesegemischs betroffen. Während sich außerhalb der Kontamination kleine, sphärische Teilchen in der Größe von ca. 4 nm bis 8 nm zeigen, so sind in der Verschmutzung wie bereits bei der ternären Verbindung MnCuS (vgl. Kapitel 2.6.3 „Ternäre Metallsulfide“) heller erscheinende Bereiche in unterschiedlichen Größen zu erkennen. Auch hier zeigt die DLS eine nur mäßige Übereinstimmung. CoNiCuS zeigt deutlich zwei verschiedene Sorten an entstandenen Partikeln an: zum einen runde, zwischen ca. 3 nm und 8 nm große Teilchen und zum anderen bis zu 70 nm reichende, plattenartige Gebilde. Die berechneten Radienverteilungen zeigen dabei ähnlich wie für MnNiCuS Werte, welche aus einer Mittelung über die verschiedenen Dimensionen entstanden sind. Aus den Aufnahmen geht eindeutig hervor, dass bei der Versuchsreihe der quaternären Verbindungen viele Partikelsysteme im Nanomaßstab entstanden sind.



**Abb. 94:** TEM-Aufnahmen der quaternären ÜMCs<sub>260\_25</sub>, oben links: MnCoNiS, oben Mitte: MnNiCuS, oben rechts: FeCoNiS, unten links: FeCoCuS, unten Mitte: FeNiCuS und unten rechts: CoNiCuS.

Die ATR-IR-Spektren der quaternären Verbindungen sind in Abb. 95 aufgetragen und zeigen keinerlei Besonderheiten in Bezug auf die aktiven Spezies an der Partikeloberfläche. Wie erwartet zeigen sich die Schwingungen der Kohlenstoffkettenelemente bei hohen

Wellenzahlen zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Am stärksten ausgeprägt ist der asymmetrische Teil der Carboxylvalenzschwingungen bei MnFeCuS (blau). Die Schwingungen der verschiedenen Anbindungsmodi sind deutlich bei  $1140\text{--}980\text{ cm}^{-1}$  für MnFeNiS (rot), MnFeCuS (blau), FeCoNiS (violett) und FeCoCuS (lila) zu erkennen. Das Maximum der symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppe ist bei ca.  $1460\text{ cm}^{-1}$  und die Out-of-plane-Deformationsschwingung der Methylengruppen bei ca.  $723\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich.



**Abb. 95:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der quaternären ÜMCs\_260\_25 mit MnFeCoS (schwarz), MnFeNiS (rot), MnFeCuS (blau), MnCoNiS (rosa), MnCoCuS (olivgrün), MnNiCuS (marineblau), FeCoNiS (violett), FeCoCuS (lila), FeNiCuS (braun) und CoNiCuS (dunkelgelb). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Ein Überblick über die aus den ICP-MS-Messungen errechneten Zusammensetzungen der quaternären Mischmetallsulfide ist in Tab. 18 gegeben. Beim Vergleich der erhaltenen Ergebnisse aus der DLS, der TEM und der Elementzusammensetzung aus der ICP-MS zeichnen sich wiederum die gleichen Zusammenhänge ab. NiOL<sub>2</sub> scheint einerseits die Partikelgrößen stärker in kleinere Nanometergrößenbereiche zu lenken und ist andererseits, sofern als Präkursor verwendet, auch stets mit dem höchsten Anteil an der Produktzusammensetzung beteiligt. Für FeOL<sub>2</sub> ergibt sich ebenfalls der gleiche Sachverhalt wie in den ternären Mischmetallsulfidsystemen. In Verbindung mit Nickel ist es in der Zusammensetzung der jeweiligen Partikel stets als zweithäufigstes Element vertreten und wenn es nicht in Kombination mit einem NiOL<sub>2</sub> als Präkursor verwendet wird, ist es das mengenmäßig häufigste Element im Produkt. Während es in den ternären Systemen (ohne Beisein von Nickel) sehr hohe solvodynamische Radien lieferte, so zeigen sich in den quaternären Systemen immer Agglomerate in den massengewichteten Auftragungen. Während Cobalt in den ternären Systemen das Metall darstellte, welches stets den geringsten Anteil an der Zusammensetzung der Partikel aufwies, so weist in den quaternären Systemen stets Mangan einen Überschuss auf. Cobalt und Kupfer zeigen hier keine erkennbaren Zusammenhänge.

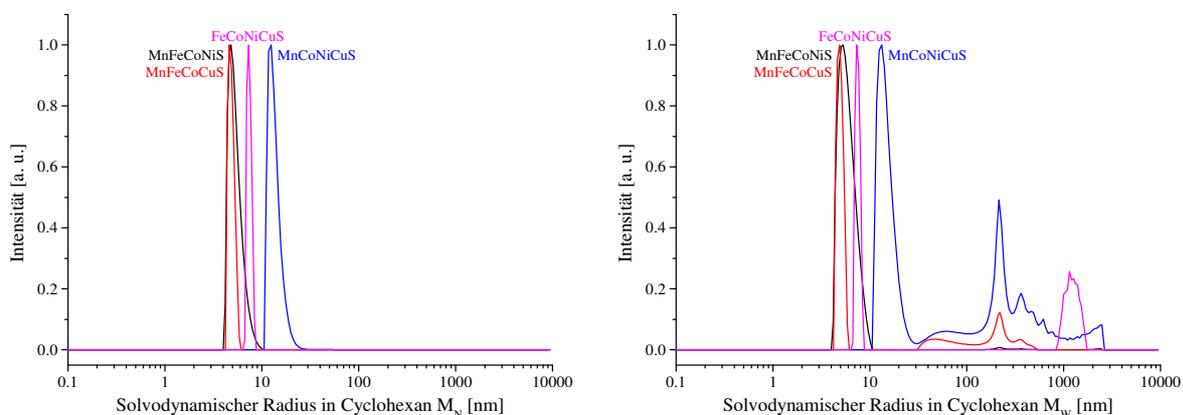
**Tab. 18: Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der quaternären ÜMCs\_260\_25 mit MnFeCoS, MnFeNiS, MnFeCuS, MnCoNiS, MnCoCuS, MnNiCuS, FeCoNiS, FeCoCuS, FeNiCuS und CoNiCuS.**

Standard	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]	
MnFeCoS	$92.9 \pm 0.38$	$800 \pm 0.81$	$Mn_{0.20 \pm 0.03}Fe_{0.19 \pm 0.03}Co_{0.61 \pm 0.63}S_x$
MnFeNiS	$0.57 \pm 0.06$	$0.58 \pm 0.06$	$Mn_{0.08 \pm 0.03}Fe_{0.43 \pm 0.02}Ni_{0.49 \pm 0.02}S_x$
MnFeCuS	$9.00 \pm 0.10$	$9.21 \pm 0.10$ (7 %) $953 \pm 0.68$ (93 %)	$Mn_{0.21 \pm 0.06}Fe_{0.47 \pm 0.10}Cu_{0.32 \pm 0.04}S_x$
MnCoNiS	$5.79 \pm 0.18$	$6.67 \pm 0.25$	$Mn_{0.05 \pm 0.13}Co_{0.07 \pm 0.20}Ni_{0.87 \pm 0.17}S_x$
MnCoCuS	$217 \pm 0.43$	$658 \pm 0.13$	$Mn_{0.12 \pm 0.35}Co_{0.12 \pm 0.11}Cu_{0.77 \pm 0.17}S_x$
MnNiCuS	$13.3 \pm 0.15$	$14.5 \pm 0.19$	$Mn_{0.09 \pm 0.19}Ni_{0.81 \pm 0.12}Cu_{0.10 \pm 0.14}S_x$
FeCoNiS	$25.6 \pm 0.04$ (98 %) $207 \pm 0.15$ (2 %)	$25.7 \pm 0.05$ (8 %) $221 \pm 0.15$ (92 %)	$Fe_{0.37 \pm 0.03}Co_{0.14 \pm 0.03}Ni_{0.49 \pm 0.02}S_{0.35 \pm 0.04}$
FeCoCuS	$4.68 \pm 0.06$	$4.72 \pm 0.06$ (98 %) $589 \pm 0.14$ (2 %)	$Fe_{0.71 \pm 0.01}Co_{0.25 \pm 0.01}Cu_{0.04 \pm 0.02}S_x$
FeNiCuS	$1.75 \pm 0.14$	$94\% 1.87 \pm 0.16$ (94 %) $15.3 \pm 0.40$ (4 %) $1563 \pm 0.34$ (2 %)	$Fe_{0.37 \pm 0.00}Ni_{0.62 \pm 0.01}Cu_{0.01 \pm 0.00}S_{0.37 \pm 0.00}$
CoNiCuS	$21.4 \pm 0.06$	$21.6 \pm 0.06$	$Co_{0.34 \pm 0.04}Ni_{0.66 \pm 0.02}Cu_{0.01 \pm 0.02}S_x$

## 2.6.5 Quinäre Metallsulfide

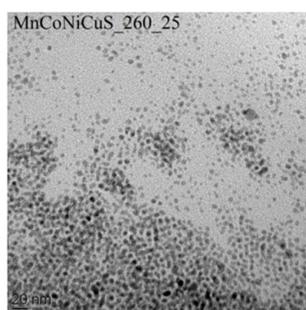
Die Ergebnisse der DLS-Messungen der quinären Mischmetallchalkogenidsysteme sind in Abb. 96 dargestellt. Während die zahlengewichteten Verteilungen bei allen dispergierbaren Partikeln augenscheinlich keine Agglomerate und jeweils nur einem Maximum zwischen ca. 4 nm und 14 nm aufweisen, so zeigen die gewichtsgemittelten Verteilungen auch größere Zusammenlagerungen an. Die gewichtsgemittelten Kurven ergeben zusätzlich zu den leicht zu höheren Werten verschobenen Hauptmaxima weitere Signale von Agglomeraten oberhalb von 200 nm. Von dieser Reihe, in der vier Metallpräkursoren zusammen eingesetzt wurden, konnte nur eine Verbindung, bedingt durch ihre mangelhafte Dispergierbarkeit, nicht in Lichtstreuexperimenten vermessen werden. Das Produkt mit dem kleinsten solvodynamischen Radius in beiden berechneten Kurven ist MnFeCoCuS (rot). Mit einem  $M_N = 4.87 \pm 0.07$  nm und einem  $M_W = 4.95 \pm 0.07$  nm für das Hauptsignal mit 70 % Anteil und einem  $M_W = 138 \pm 0.75$  nm mit 30 % für das Nebensignal tritt in der zahlengewichteten Verteilung kein Tailing auf. MnFeCoNiS (schwarz) ist das einzige Produkt, welches auch in der gewichtsgemittelten Verteilung keine Agglomeration zeigt. Es weist ein leichtes Tailing auf und ist mit Radien von  $M_N = 5.33 \pm 0.16$  nm bzw.  $M_W = 5.84 \pm 0.19$  nm in den Messungen zu erkennen. Die geringste Halbwertsbreite mit  $M_N = 7.45 \pm 0.05$  nm wird bei FeCoNiCuS gefunden. Das  $M_W$  zeigt mit 60 %-iger Gewichtung  $7.50 \pm 0.05$  nm und mit 40 %-iger Gewichtung  $1221 \pm 0.16$  nm. MnCoNiCuS zeigt in der DLS die größten solvodynamischen Radien. Mit einem  $M_N$  von  $13.5 \pm 0.17$  nm und einem von der Auswertesoftware

angegebenen  $M_w$  von  $60.6 \pm 1.63$  nm zeigen sich in der massengewichteten Auftragung ein lokales Maximum bei 12.5 nm für den Hauptanteil der Verteilung und weitere lokale Maxima zwischen ca. 20-3000 nm.



**Abb. 96:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der quinären ÜMCs\_260\_25: MnFeCoNiS (schwarz), MnFeCoCuS (rot), MnCoNiCuS (blau) und FeCoNiCuS (rosa), gemessen in Cyclohexan.

Obwohl alle Ansätze in der DLS Partikel in Größenordnungen aufwiesen, welche sich zur Analyse im TEM bestens eignen, konnte aufgrund der zu starken Verschmutzung auf den Cu-Grids lediglich eines der erhaltenen Produkte sichtbar gemacht werden. Eine Aufnahme von MnCoNiCuS ist in Abb. 97 dargestellt und zeigt sphärische Partikel mit Größen zwischen ca. 3 nm und 5 nm, welche vorwiegend direkt nebeneinander angeordnet sind. Auch wenn der in der DLS bestimmte solvodynamische Radius sogar unter Berücksichtigung des ÖS-Restes nicht mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen übereinstimmt, so ist jedoch deutlich ersichtlich, dass im Rahmen der Messgenauigkeit sehr einheitliche Partikel entstanden sind, welche ganz klar Größen im Nanometerbereich aufweisen.



**Abb. 97:** TEM-Aufnahmen des quinären ÜMCs MnCoNiCuS\_260\_25.

Die Elementanalysen mittels ICP-MS sind in Tab. 19 zusammengefasst und zeigen im Vergleich zu den ternären und quaternären Mischmetallchalkogenidsystemen durchgängig einen deutlich geringeren Metallüberschuss in den Verbindungen an. Dieser liegt mit dem höchsten Verhältnis von Metall zu Chalkogen bei MnFeCoCuS mit der Summenformel  $Mn_{0.03 \pm 0.02}Fe_{0.92 \pm 0.10}Co_{0.04 \pm 0.01}Cu_{0.01 \pm 0.03}S_x$  vor. Das kleinste Verhältnis mit der Zusammensetzung  $Fe_{0.31 \pm 0.10}Co_{0.11 \pm 0.09}Ni_{0.56 \pm 0.15}Cu_{0.02 \pm 0.15}S_x$  wird in FeCoNiCuS gefunden, vgl. Kapitel 3.3.7 „Mischmetallsulfide“, Tab. 37. In MnFeCoNiS mit der Verhältnisformel

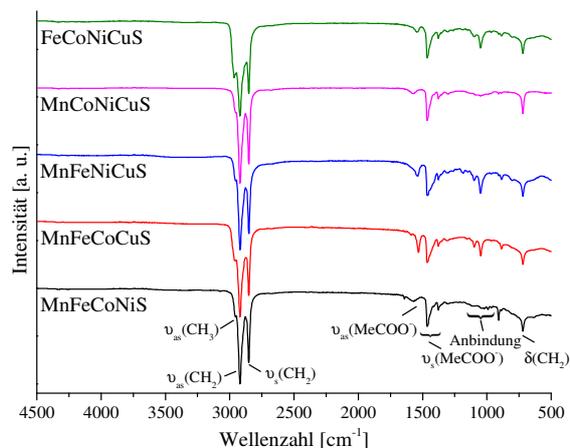
$\text{Mn}_{0.04\pm 0.01}\text{Fe}_{0.31\pm 0.00}\text{Co}_{0.05\pm 0.01}\text{Ni}_{0.61\pm 0.01}\text{S}_{0.42\pm 0.03}$  ist auch wie in den quaternären Verbindungen Nickel als Hauptbestandteil enthalten. Das nicht dispergierbare  $\text{MnFeNiCuS}$  weist mit der Komposition  $\text{Mn}_{0.03\pm 0.01}\text{Fe}_{0.27\pm 0.01}\text{Ni}_{0.67\pm 0.01}\text{Cu}_{0.03\pm 0.01}\text{S}_{0.43\pm 0.03}$  ebenfalls Nickel im Überschuss auf.  $\text{MnCoNiCuS}$  schließt sich diesem Verhalten mit folgender Zusammensetzung an:  $\text{Mn}_{0.21\pm 0.02}\text{Co}_{0.14\pm 0.01}\text{Ni}_{0.58\pm 0.00}\text{Cu}_{0.07\pm 0.00}\text{S}_{0.41\pm 0.02}$ .

**Tab. 19: Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der quinären ÜMCs\_260\_25 mit  $\text{MnFeCoNiS}$ ,  $\text{MnFeCoCuS}$ ,  $\text{MnCoNiCuS}$  und  $\text{FeCoNiCuS}$ .**

Partikel	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]	
$\text{MnFeCoNiS}$	$5.33 \pm 0.16$	$5.84 \pm 0.19$	$\text{Mn}_{0.04\pm 0.01}\text{Fe}_{0.31\pm 0.00}\text{Co}_{0.05\pm 0.01}\text{Ni}_{0.61\pm 0.01}\text{S}_{0.42\pm 0.03}$
$\text{MnFeCoCuS}$	$4.87 \pm 0.07$	$4.95 \pm 0.07$ (70 %) $138 \pm 0.75$ (30 %)	$\text{Mn}_{0.03\pm 0.02}\text{Fe}_{0.92\pm 0.10}\text{Co}_{0.04\pm 0.01}\text{Cu}_{0.01\pm 0.03}\text{S}_x$
$\text{MnFeNiCuS}$	n. d.	n. d.	$\text{Mn}_{0.03\pm 0.01}\text{Fe}_{0.27\pm 0.01}\text{Ni}_{0.67\pm 0.01}\text{Cu}_{0.03\pm 0.01}\text{S}_{0.43\pm 0.03}$
$\text{MnCoNiCuS}$	$13.5 \pm 0.17$	$60.6 \pm 1.63$	$\text{Mn}_{0.21\pm 0.02}\text{Co}_{0.14\pm 0.01}\text{Ni}_{0.58\pm 0.00}\text{Cu}_{0.07\pm 0.00}\text{S}_{0.41\pm 0.02}$
$\text{FeCoNiCuS}$	$7.45 \pm 0.05$	$7.50 \pm 0.05$ (60 %) $1221 \pm 0.16$ (40 %)	$\text{Fe}_{0.31\pm 0.10}\text{Co}_{0.11\pm 0.09}\text{Ni}_{0.56\pm 0.15}\text{Cu}_{0.02\pm 0.15}\text{S}_x$

Wiederum werden, mit der Ausnahme von  $\text{MnFeNiCuS}$ , nur Strukturelemente im Nanometerbereich in der DLS gefunden. Die TEM-Aufnahmen können diesen Sachverhalt aufgrund von starker organischer Interferenz nur im Fall von  $\text{MnCoNiCuS}$  verifizieren. Auch mit höherer Diversität in den Metallpräkursoren zeigt sich, dass Nickel, sofern es mit in der Vorstufenlösung enthalten war, auch bei den Synthesen der quinären Verbindungen immer den Hauptteil des Metallbestandes ausmacht. Ebenfalls ist ersichtlich, dass in der einzigen Probe ohne Nickel wiederum Eisen am häufigsten vertreten ist. In den Ansätzen, in welchen beide Metalle vorhanden sind, ist stets Eisen am zweithäufigsten vertreten. Wie bei den ternären bzw. quaternären Mischchalkogensystemen mit Cobalt bzw. Mangan, so zeigt sich hier in den quinären immer Kupfer als das Metall mit dem geringsten Gesamtanteil. Mögliche Erklärungsansätze für diese Sachverhalte sind in den vorherigen Abschnitten des Kapitels 2.6 „*Mischmetallsulfide*“ beschrieben. Die IR-spektroskopischen Messungen sind in Abb. 98 gezeigt. Wie schon bei den quaternären Mischmetallchalkogeniden sind auch hier keinerlei Auffälligkeiten zu erkennen. Im hohen Wellenzahlenbereich von  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  finden sich sowohl die symmetrischen als auch die asymmetrischen Valenzschwingungen der Kettenmethylengruppen und bei tiefen Wellenzahlen von ca.  $723\text{ cm}^{-1}$  die Out-of-Plane-Deformationsschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Die unterschiedlich starken asymmetrischen und die symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppe finden sich im erwarteten Bereich von  $1650\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ . Intensiv sind im  $\text{MnFeCoCuS}$ -,  $\text{MnFeNiCuS}$ - und im  $\text{FeCoNiCuS}$ -System die Doppelbanden der verschiedenen Anbindungsmodi zu sehen. Im Vergleich zu den zuvor diskutierten ATR-IR-Spektren sticht in der hier gezeigten,

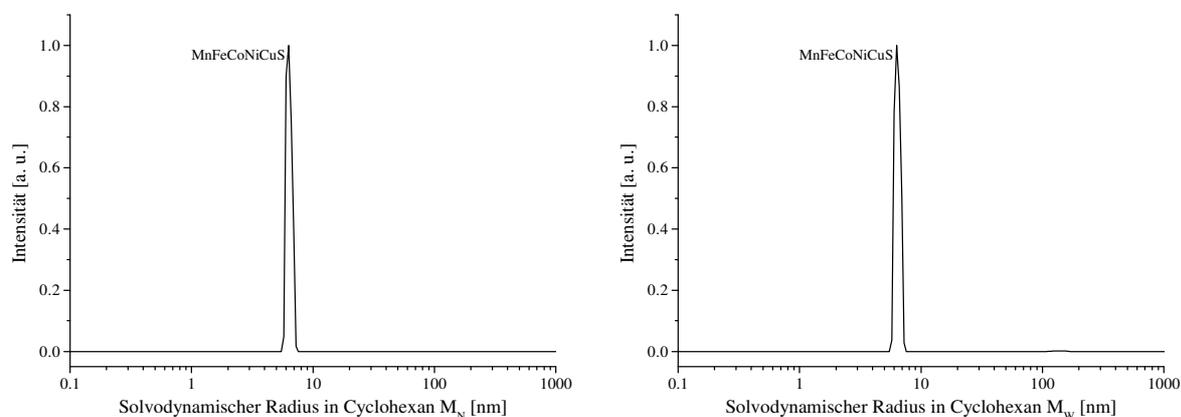
vergrößerten Auftragung bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische C-H-Out-of-Plane-Deformations-schwingung der Methylgruppen heraus, welche in jedem Spektrum vorhanden ist.



**Abb. 98:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der quinären ÜMCs\_260\_25 mit MnFeCoNiS (schwarz), MnFeCoCuS (rot), MnFeNiCuS (blau), MnCoNiCuS (rosa) und FeCoNiCuS (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

## 2.6.6 Senäres Metallsulfid

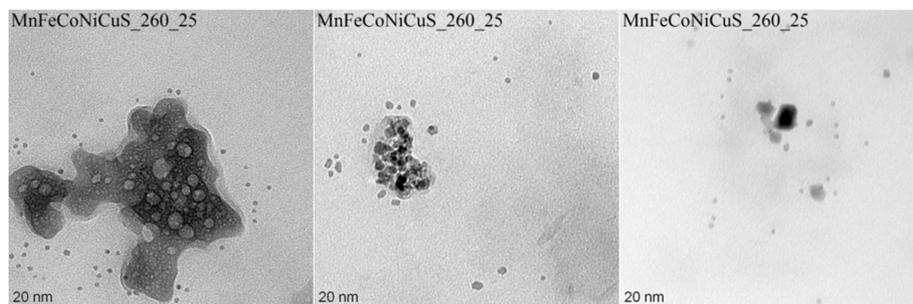
Die durch die DLS bestimmte Radienverteilung ist in Abb. 99 gezeigt. Sowohl die zahlengewichtete (links) als auch die gewichtsgemittelte (rechts) Auftragung zeigen sehr schmale Halbwertsbreiten ohne Tailing. Es ergibt sich ein  $M_N$  von  $6.37 \pm 0.05\text{ nm}$  und ein  $M_W$  von  $6.41 \pm 0.05\text{ nm}$ .



**Abb. 99:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen des senären ÜMC MnFeCoNiCuS\_260\_25, gemessen in Cyclohexan.

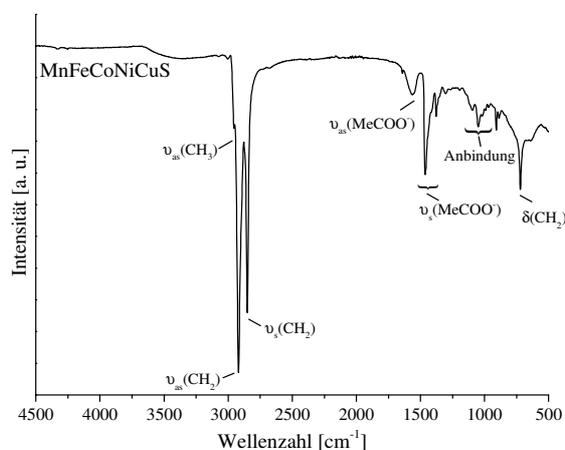
Detaillierte TEM-Aufnahmen der Verbindung, dargestellt in Abb. 100, zeigen, dass auch im Fall des senären Systems starke Verschmutzungen auf den Cu-Grids zu finden sind. Außerhalb dieser Verschmutzungen sind auf allen Aufnahmen nahezu sphärische Partikel zu erkennen. Während größtenteils Partikel mit einem Durchmesser von 5 nm und Agglomerate von diesen entstanden sind (linke und rechte Aufnahme), so sind auch in geringen Anteilen Partikel mit deutlich größeren Dimensionen von bis zu ca. 13 nm (Mitte) entstanden. Mit

Rücksichtnahme auf die an die Oberfläche gebundene ÖS und der dadurch verursachten Dimensionszunahme in der DLS, können die Ergebnisse der beiden größtenbestimmenden Verfahren gut miteinander in Einklang gebracht werden.



**Abb. 100:** TEM-Aufnahmen des senären ÜMC MnFeCoNiCuS\_260\_25.

Die aus den ICP-MS-Messungen berechnete Summenformel lautet  $Mn_{0.03\pm 0.00}Fe_{0.37\pm 0.01}Co_{0.04\pm 0.00}Ni_{0.55\pm 0.01}Cu_{0.01\pm 0.00}S_{0.44\pm 0.00}$  und verifiziert, aufgrund der sehr kleinen Messfehler, dass alle als Präkursor verwendeten Metalle auch in den Partikeln enthalten sind. Wie erwartet zeigt sich, dass wiederum Nickel, gefolgt von Eisen, den metallischen Hauptanteil ausmacht. Die anderen Metalle sind in gewohnt geringen Mengen mit an der Produktbildung beteiligt. Das ATR-IR-Spektrum der senären Verbindung, Abb. 101, zeigt die gleichen Signale wie auch die anderen Versuchsreihen mit weniger Komponenten.



**Abb. 101:** ATR-IR-Spektrum des senären ÜMC MnFeCoNiCuS\_260\_25. Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  zeichnen sich die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der  $CH_2$ -Gruppen und bei ca.  $723\text{ cm}^{-1}$  die Out-of-Plane-Deformationsschwingung der Methylengruppen der ÖS-Kohlenwasserstoffkette ab. Zwischen  $1650\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  liegen mit einem geringen Anteil die asymmetrische und mit einem intensiven Anteil die symmetrische Valenzschwingung der Carboxylgruppen. Die wenig ausgeprägte Doppelbande der verschiedenen Anbindungsmodi findet sich im bekannten Wellenzahlbereich von  $1140\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der relativ gesehen größeren y-Achse zeigt sich bei der Auftragung ebenfalls wieder die in allen Spektren vorhandene symmetrische

C-H-Out-of-Plane-Deformationsschwingung der Methylgruppe bei ca.  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Das Signal bei  $906\text{ cm}^{-1}$  stammt sehr wahrscheinlich auch hier vom Lösemittel ODE.

Zusammenfassend wird aus den in diesem Kapitel „*Mischmetallsulfide*“ beschriebenen Synthesen und deren Analysen schlussgefolgert, dass die getestete Rezeptur des erdachten HT-Verfahrens in Bezug auf die Wahl der Metall- und Chalkogenpräkursoren bei den ausgesuchten Reaktionstemperaturen und Heizdauern für einen kombinatorischen Ansatz eine hervorragende Tauglichkeit aufweist. Beginnend bei den binären Sulfiden werden durchgängig bis zum senären System mehrheitlich nanopartikuläre Produkte erhalten. Die in der DLS beobachteten Radienverteilungen treffen dabei allerdings aufgrund der Auflösung und der Agglomeratbildung nur in wenigen Fällen zu. TEM-Messungen können, bedingt durch den oft auftretenden Grad an organischer Verschmutzung, nicht in allen Fällen mit aussagekräftigen Ergebnissen durchgeführt werden. Die Elementanalytik mittels ICP-MS in Kombination mit den anderen Analysemethoden zeigt, dass sich sehr wahrscheinlich Mischkristallsysteme gebildet haben, in welchen meist alle als Präkursor verwendeten Metalle enthalten sind. Die ATR-IR-Spektroskopie belegt die Anbindung des verwendeten Tensids ÖS an die Partikeloberfläche und weist darauf hin, dass der Anbindungsmodus der Carboxylgruppe je nach Zusammensetzung des Produktes variieren kann.

### **2.6.7 Kritische Betrachtung der Mischmetallsulfidsysteme**

Obleich die Ergebnisse im Bereich der Mischmetallsulfide die Funktionalität der neu entwickelten Route zur Herstellung von Mischkristallsystemen ohne Zweifel bestätigen, so soll zu diesem Zeitpunkt noch einmal kritisch begutachtet werden, welche Hürden es noch zu überwinden gilt. Ein von Grund auf wichtiges, wenn auch leicht zu beseitigendes Problem stellt die in diversen Proben auftretende organische Verunreinigung dar. Die Kontaminierung beruht wahrscheinlich auf der geringen Reinheit des verwendeten Lösemittels ODE und des Tensids ÖS. Beide wurden für die Erarbeitung der Route bisher aus Kostengründen lediglich mit der Reinheit „*technical grade*“ erworben und eingesetzt. Ein weiterer bedeutender Schritt in Richtung Produktaufreinigung, vor allem zu analytischen Zwecken, wäre der Einsatz eines Cross-Flow-Filtrationssystems. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde zu diesen Zwecken in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Wenz getestet, erwies sich aber für die vorliegende Aufgabenstellung als nicht geeignet.

Die DLS-Messungen zeigen, dass mit steigender Zahl an eingesetzten Präkursoren die entstehenden Partikel zunehmend schmalere Verteilungen aufweisen, welche sich bei geringen solvodynamischen Radien zeigen. Allerdings bestehen die zur Analyse eingesetzten Dispersionen auch teilweise aus Agglomeraten, welche das Messergebnis verfälschen können. Diese Agglomerate zu beseitigen, stellt eine sehr schwierige Aufgabe dar. Eine Möglichkeit wäre es, direkt nach der Synthese eine DLS-Messung durchzuführen, bevor die natürlich

eintretende Agglomeration stattgefunden hat. Bisher wurden die Proben standardmäßig im Ultraschallbad dispergiert. Wurde in den Messungen festgestellt, dass sich sehr große Agglomerate bildeten, wurde zusätzlich versucht, diese Vereinigungen mit einem Ultraschallsonde zu beseitigen. Um verlässlichere Aussagen über die solvodynamischen Radienverteilungen zu erhalten, wäre es für weiterführende Arbeiten von Vorteil, einen direkten Zugang zu einer DLS-Apparatur und den zur optimalen Messungen notwendigen Hilfsmitteln zu haben. Bisher wurden diese Messungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Kickelbick durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Birringer durchgeführt. Hier ist eines der Probleme die bereits beschriebene Verunreinigung. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Probenvorbereitung. Zum einen müssen die Partikel zumindest teilweise dispergiert vorliegen, um in geeigneter Weise auf das TEM-Grid aufgetragen werden zu können. Zum anderen müssen die eingesetzten Partikel zumindest in einer Dimension eine so geringe Ausdehnung haben, dass der Elektronenstrahl durchtreten und ein Abbild erzeugen kann. Hier kann nur wie bereits erläutert versucht werden, die Bildung von Agglomeraten weitestgehend zu unterdrücken. Auch wenn das TEM ein sehr leistungsfähiges Werkzeug im Bereich der Analytik von Nanostrukturen darstellt, so kann jedoch nur ein gewisses Volumen der Probe betrachtet werden und es kann nicht mit Sicherheit auf die gesamte Probe geschlossen werden.

Der wohl kritischste Punkt in der Betrachtung der Ergebnisse und deren Diskussion sind die ICP-MS-Messungen des Schwefels. Diese sind zumeist mit einem sehr hohen Fehler behaftet. Mit den zur Verfügung stehenden Methoden war es bisher nicht möglich, genauere Ergebnisse zu erhalten. Für die Schwefelanalytik mittels ICP-MS sollte zukünftig ein Modell mit mehreren Quadrupolen und mehreren Kollisionskammern gewählt werden, sodass die Sauerstoffdimere mit den Massen 33 u und 34 u gespalten werden können und diese Massen störungsfrei für die Analytik des Schwefels zur Verfügung stehen. Eine weitere geeignete Methode würde auch die ICP-OES darstellen. Bei Verwendung dieses Verfahrens muss dafür ein evakuierbarer Detektor zur Verfügung stehen, welcher es ermöglicht, die im UV-Bereich angesiedelten Emissionslinien des Schwefels zu detektieren (180.669 nm, 182.037 nm, 181.975 nm).

Zum jetzigen Zeitpunkt können nur zu den Proben, in welchen ein sehr geringer Messfehler auftritt diskutabile Annahmen über den Gehalt des Schwefels getroffen werden und dieser Sachverhalt muss während der Diskussion der Ergebnisse stets berücksichtigt werden. Warum einige Messwerte mit sehr geringen und andere mit sehr großen Fehlern belastet sind, obwohl alle Messungen im Kalibrierbereich liegen, bleibt dabei ungeklärt. Ein möglicher Erklärungsansatz ist der Effekt der Probenmatrix, welcher nur sehr schwer bestimmt und ausgeschlossen werden kann. Die Messung von Bulkchalkogeniden zeigt mit  $\text{Cd}_{1\pm 0.13}\text{S}_{1.07\pm 1.34}$  einen ebenfalls sehr großen Fehlerwert und beweist, dass die Fehler entweder nicht oder nicht ausschließlich mit den ursprünglichen Nanomaterialien zusammenhängen. Was die bisher

variierenden Schwefelwerte für die Bildung der Mischmetallsulfide bedeuten, ist in Kapitel 2.6.2 „Binäre Metallsulfide“ genau erläutert.

Um die bisher beschriebenen Zusammenhänge zwischen Produktzusammensetzung, Partikelwachstumsgeschwindigkeit und Präkursorverhältnis anhand von weiteren Versuchsreihen in kürzerer Zeit und mit verbesserter Reproduzierbarkeit verifizieren und erweitern zu können, wurde eine Hochtemperaturparallelreaktoranlage aufgebaut. Die Beschreibung der Vorgehensweise ist in den folgenden Kapiteln aufgezeigt.

## 2.7 Planung, Konstruktion und Aufbau eines LTM-Reaktors und einer Parallelreaktoreinheit zur Synthese von Übergangsmetallchalkogeniden

Um das gewählte Konzept der Low Thermal Mass-Reaktoren (Chan *et al.*) bestmöglich realisieren zu können, war es von fundamentaler Bedeutung, die wichtigsten Parameter für die Planung, die Konstruktion und den Bau des Synthesetups im Vorfeld zu identifizieren und zu evaluieren<sup>[1]</sup>: Kompaktheit, Genauigkeit, Stabilität, Geschwindigkeit. Reproduzierbarkeit ist generell eines der bedeutendsten Kriterien für HT-Syntheserouten und um diese von technischer Seite aus zu gewährleisten, müssen alle Einzelreaktoren nahezu identische Maße besitzen und gleiche Reaktionsbedingungen erzeugen können. Um reinste Produkte erhalten zu können, müssen alle Reaktorteile unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sowohl thermische und mechanische Stabilität als auch chemische Inertheit aufweisen. Um das höchste Maß an Kontrolle über das Wachstum von Chalkogenidnanopartikeln zu generieren, ist es unerlässlich, dass die Kühlung der Reaktionsgefäße in kürzester Zeit erfolgt, um die Zersetzungstemperatur der Präkursoren präzise zu unterschreiten und somit den Wachstumsprozess gezielt zu stoppen.

### **Kompaktheit:**

Die Problematik dieser Aufgabe lag einerseits darin, dass auf der Synthesepattform der Chemspeed ASW2000 nur eine sehr eingeschränkte Fläche zur Unterbringung der Rührereinheit, der Reaktoren und aller notwendigen Präkursoren zur Verfügung steht und andererseits darin, dass es die Konstruktion der Einzelreaktoren erlaubt, das Konzept der geringen thermischen Masse mit allen notwendigen acht Anschlussstellen zu kombinieren (Schutzgasein- und -ausgang, Druckluftein- und -ausgang, Thermoelementeingang, Injektionsseptum, Stromkabel für zwei Heizpatronen).

### **Genauigkeit:**

Um die Reproduzierbarkeit der Synthesebedingungen und der Reaktionsprodukte sicherzustellen, war es notwendig, alle verwendeten Bauteile identisch und passgenau

zueinander anzufertigen. Dieser Gedanke der Gleichheit jedes Einzelbausteins galt nicht nur den Reaktorbauteilen an sich, sondern auch allen am gesamten Setup beteiligten Komponenten, begonnen bei den Manifolds zur Druckluftkühlung und Schutzgasverteilung über die 1/4"-Teflonkapillaren und automatisierten Ventile bis hin zu den Temperaturregel- und Messelementen.

#### **Chemische und thermische Stabilität:**

Die Herausforderung gestaltet sich dabei in vielerlei Hinsicht schwierig. Während auf der chemischen Seite hochsiedende, apolare Reagenzien wie ODE, diverse Phosphine und ÖS für die verwendeten polyfluorierten Dichtungsmaterialien und den Reaktorkörper an sich eine sehr aggressive Reaktionsatmosphäre darstellen, so engen physikalische Parameter wie die hohen Reaktionstemperaturen und die mechanische Belastung sowohl beim Zusammenbau als auch während der Synthesen die Auswahl zusätzlich ein.

#### **Abkühlgeschwindigkeit:**

Um die schnellstmögliche Abkühlung der Reaktoren umsetzen zu können, musste versucht werden, die beste Kombination aus geringer thermischer Masse, hoher Wärmeleitfähigkeit und großer Wärmeaustauschfläche zu finden, ohne dabei die zur Automatisierung notwendigen Dimensionen zum Einbau in den Pipettierroboter zu überschreiten.

Sowohl alle technischen Zeichnungen als auch Volumenmodelle wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Diplom-Ingenieur Rudolf Richter entwickelt und von ihm graphisch realisiert.

### **2.7.1 Suche nach dem geeigneten Reaktormaterial**

Chan *et al.* verwendeten, wahrscheinlich aufgrund der hohen chemischen und thermischen Inertheit, Glasinlets als Reaktionsgefäße.<sup>[1]</sup> In unserem Fall kamen solche Inlets aus verschiedenen Gründen nicht infrage: Einerseits war uns nicht die Möglichkeit gegeben, die äußere Oberfläche der Glasvials in einem so hohen Maß zu glätten, dass für optimalen Kontakt zur Wärmeübertragung des Heizmantels gesorgt wäre, und andererseits ist die Wärmeleitfähigkeit von Borosilikat im Vergleich zu anderen Materialien zu gering, um ein schnelles Reagieren des gesamten Reaktorsystems auf thermische Änderungen sicherzustellen.<sup>[334,335]</sup> Klassische, standardmäßig in der Arbeitsgruppe zum Aufbau von Anlagen verwendete Materialien wie Kupfer, Messing oder Edelstahl konnten entweder wegen ihrer hohen Dichte oder ihrer Korrodierbarkeit nicht verwendet werden.<sup>[336–338]</sup>

Bei der Verwendung von Aluminiumlegierungen (AluLeg) muss auf die mechanische Bearbeitbarkeit und auf die hohe Anfälligkeit gegenüber chemischer Korrosion geachtet werden. Die Vorteile dieser Legierungen liegen dagegen in ihren geringen Dichten und ihren hohen Wärmeleitfähigkeiten verglichen mit Glas und Stahl. Mit dem Gedanken, eine chemisch und mechanisch resistente (hohe Rührgeschwindigkeit) Beschichtung zu finden,

welche auf den gesamten Reaktionsraum in einer dünnen Schicht aufgetragen werden könnte, fiel die Entscheidung nach ausgiebiger Recherche, welche Beschichtungen aufgrund ihrer unreaktiven Bestandteile in Bezug auf die Partikelsynthese und ihrer flächendeckenden und intensiven Haftung an Metalloberflächen überhaupt in Betracht gezogen werden konnten, auf folgende Produkte, siehe Tab. 20, ausgewählt:

**Tab. 20: Übersicht über die als Beschichtung für das Reaktormaterial getesteten Produkte.**

Beschichtung	Hersteller	Wichtige Inhaltsstoffe
HeBoCoat® 401E	Henze Boron Nitride Products GmbH	Hexagonales Bornitrid, Ethanol, anorganischer Binder (keine genauen Angaben)
HeBoCoat® 10WF	Henze Boron Nitride Products GmbH	Aluminiumphosphat (8-12%), hexagonales Bornitrid (21 %), Aluminiumoxid als anorganisches Bindemittel
Pyro-Paint 634-ZO	Kager Industrieprodukte GmbH	Zirkonoxid (50%), Silikonemulsion (10.0 %), Natriumsilikat (7.6 %), Aluminiumsilikat (6 %)
Duralco 254	Polytec PT GmbH Polymere Technologien	Auch auf Nachfrage keine genauen Angaben verfügbar. Basierend auf Silikon mit SiC als Füllstoff.
Aremco Coat 567	Kager Industrieprodukte GmbH	Silikonemulsion (20-30%), Fritten (5-10 %), Titandioxid (10-20 %), Glimmer (1-10 %)

Eine weitere Überlegung bestand darin, die große chemische Stabilität von Aluminiumoxid auszunutzen, indem mit Hilfe einer arbeitskreisinternen Route der gesamte Reaktorinnenraum elektrochemisch anodisch oxidiert werden könnte. Wichtig für dieses Vorhaben ist es, anzumerken, dass nur wenige AluLegs existieren, welche sowohl gut zu bearbeiten als auch einfach anodisch zu oxidieren sind. Die herstellungsbedingt sehr rauen Oberflächen der Aluminiumträger wurden vor der Verwendung mechanisch und chemisch gereinigt, um Staub und Öle zu entfernen. Nach zahlreichen, nicht dokumentierten Vorversuchen kam als Problemstellung hinzu, dass trotz Angaben der vertreibenden Hersteller die von ihnen angebotenen Produkte größtenteils eine nur sehr schlecht haftende und oft nicht homogene, vgl. Abb. 102, Schicht auf den Versuchspräparaten bildeten. Aufgrund dieser Tatsache wurden alle Präparate vor Behandlung mit den Beschichtungen ebenfalls mit dem Oberflächensilikatisierungsreagenz (OFS) NanoSil 05 der Firma Polytec PT vorbehandelt. Alle beschichteten Teststücke wurden, um sicherzustellen, dass sie den Reaktionsbedingungen während der Nanopartikelsynthesen dauerhaft standhalten, extremen Parametern (höhere Temperatur, längere Heizdauer) ausgesetzt. Die Standardtests der Beschichtungen bestanden aus drei einstündigen Hochtemperaturphasen (ca. 310 °C) unter Rückfluss in einem Gemisch aus ODE, ÖS und TOP, unterbrochen von drei dreißigminütigen Phasen bei RT unter Schutzgas. Das optische Erscheinungsbild der Materialmuster ist in Abb. 102 gezeigt. Dargestellt sind jeweils nur die Seiten der Präparate, auf welchen die homogensten und flächendeckendsten Schichten erhalten wurden, da diese im Gegensatz zu den optisch inhomogeneren Seiten das bestmöglich zu erreichende Ergebnis darstellen.

Ergebnisse und Diskussion

Beschichtung	OFS	Beschichtet	Nach Test	Beschichtung	OFS	Beschichtet	Nach Test
keine		Keine Beschichtung		HeBoCoat® 401E			
keine	ja	Keine Beschichtung		HeBoCoat® 401E	ja		
Duralco 254				Pyro-Paint 634-ZO			
Duralco 254	ja			Pyro-Paint 634-ZO	ja		
HeBoCoat® 10WF				Aremco Coat 567			
HeBoCoat® 10WF	ja		n. u.	Aremco Coat 567	ja		
			<b>10 min/6.4 A</b>	<b>30 min/1.0 A</b>			
Anodische Oxidation							

Abb. 102: Übersicht über die zur Reaktorbearbeitung getesteten Materialien inklusive der anodischen Oxidationsversuche. Bei den anodischen Oxidationsversuchen sind die Versuchsdauern und die verwendeten Stromstärken angegeben.

Die Tests an dem unbeschichteten Material wurden an einer AluLeg (EN AW 2007, ALCU4PBMGMN, T3, 754-2+3; Firma Eisen Schmitt) mit guter Eloxierbarkeit, aber schlechter mechanischer Bearbeitbarkeit (siehe Abb. 102, runde Muster) durchgeführt und führten sowohl im reinen wie auch im silikatisierten Zustand zur Zersetzung des Musters. Nach diesen Versuchen wurde eine Legierung verwendet, die sowohl Dreh- und Fräs- als auch Eloxierqualität aufwies (EN AW 7075 T6, ALZN5.5MGCU, 755-2+3, F54; Firma Eisen Schmitt). Aus diesem Rundmaterial wurden mit einer Metallsäge dünne Scheiben herausgeschnitten und es wurden, damit diese durch die Schliffe der Glaskolben geführt werden konnten, ihre Maße mit einer Metallschere verändert. Die Beschichtung Duralco 254 der Firma Polytec PT lieferte, sowohl silikatisiert wie auch unbehandelt, nach der Trocknungsphase bei RT und der Härtung bei 125 °C im Muffelofen eine weiße, raue, aber flächendeckende Schicht. Nach dem Stabilitätstest blieben in beiden Fällen dünne, schwarze, inhomogene Filme auf dem Aluminiumträger zurück. Beim Versuch die Werkstücke mit der Emulsion HeBoCoat<sup>®</sup> 10WF von Henze zu beschichten, wurde nach der kurzen Trocknung nur in dem nicht silikatisierten Fall eine dicke, hellgrüne, bröckelige Mud-Crack-Struktur erhalten, welche unter den harschen Reaktionsbedingungen zu einer porösen, schwarz-weißen, löchrigen Schicht zersetzt wurde. Die Haftung an dem silikatisierten Untergrund war dermaßen gering, dass auch bei wiederholten Versuchen die erstarrte Emulsion schon beim zaghaften Einbringen in den Testkolben absprang und deswegen keinen weiteren Tests ausgesetzt wurde. Das zweite Produkt der Firma Henze ergab nach der Sprühaufbringung einen optimalen, dichten, homogenen und flächendeckenden Film auf allen Seiten der beiden Aluminiumstücke. Nach dem Eignungstest waren auf der unbehandelten Oberfläche keinerlei Rückstände einer Beschichtung zu erkennen, während auf dem silikatisierten Träger ebenfalls eine schwarz-weiße inhomogene Schicht gebildet wurde. Der Pyro-Paint 634-ZO-Überzug der Firma Kager wurde aufgetragen, bei RT getrocknet und anschließend zwei Stunden bei 100 °C im Muffelofen gehärtet. Auf diese Weise konnten in beiden Fällen weiße, nahezu flächendeckende, höhendifferente Schichten erzeugt werden, welche aber nach Behandlung mit dem Reaktionsgemisch nur bei der nicht silikatisierten Oberfläche noch in Bruchstücken vorhanden waren. Wiederum bildete sich bei dem vorbehandelten Substrat eine schwarz-weiße, mit kleinen Resten der Beschichtung dekorierte, angegriffene Oberfläche aus. Aremco Coat 567, ebenfalls von Kager, lieferte nach zwei Stunden bei 90 °C, gefolgt von einer Stunde bei 200 °C im Muffelofen, nahezu identische Ergebnisse: einen flächendeckenden Film, eine korrodierte Oberfläche im silikatisierten Fall und eine komplett glänzende, rückstandsfreie im unbehandelten Fall. Im Laufe der Tests stellte sich heraus, dass diese AluLeg nicht nur in der in Betracht gezogenen anodisch oxidierten Form, sondern auch ohne anodische Oxidation, Silikatisierung und Beschichtung den Reaktionsbedingungen Stand halten konnte. Basierend auf dieser Tatsache und aufgrund der mangelhaften Stabilität der Beschichtungen wurde die Legierung EN AW 7075 T6, ALZN5.5MGCU, 755-2+3, F54 zum Reaktorbau verwendet.

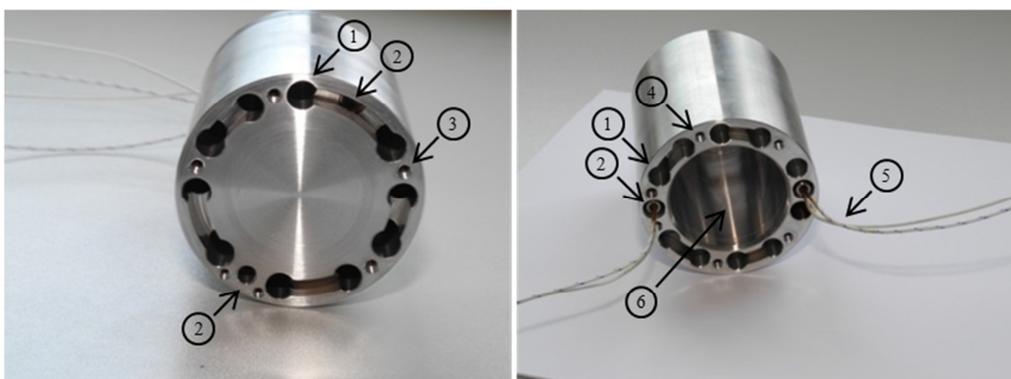
## 2.7.2 Reaktorplanung und Bau

Der gesamte Reaktor sollte aus einem einzelnen, nach außen nicht isolierten Block bestehen, in welchen die Reaktionskammer und eine Vielzahl dazu parallel verlaufender Kühlgänge eingebohrt sind, in Kombination mit einem Reaktordeckel und einem Reaktorboden bestehen. Als Heizung sollten zwei gegenüberliegende Heizpatronen dienen. Nach der Planung, dem Bau und der Testung eines Prototypes dieses Reaktorentwurfs wurden aus Platzgründen geringfügige Anpassungen in den Maßen der verschiedenen Teile durchgeführt. Es wurde beschlossen an Stelle von selbstgefertigten Aluminiumteilen zur Schutzgasführung käufliche Swagelock-Edelstahlverbindungen zu verbauen, welche auf der einen Seite den Platzbedarf auf dem Reaktordeckel steigern, aber gleichzeitig die Dichtigkeit und die Stabilität des Reaktors erhöhen. Hinzu kamen Verbesserungen des Dichtungsmaterials für die Einführung des Thermoelementes und der Injektionsnadel durch den Austausch von Silikonrollrand- auf crimpbare Gaschromatographieinjektionssepten und der damit verbundenen Änderung in der Aufsatzgeometrie. Im Folgenden ist die finale Version der Reaktorplanung und Konstruktion der Einzelreaktoren und der zum Aufbau der Mehrfachreaktoranlage notwendigen eigenentwickelten und zugekauften Bauteile sowie deren Verbindung untereinander beschrieben. Der Aufbau des Reaktors ist in drei verschiedene Komponenten aufgeteilt: Boden, Reaktormittelteil und Deckel. Genaue Bezeichnungen und Dimensionen der verwendeten Einzelteile sind, soweit nicht explizit erwähnt, Kapitel 7.3 „*Technische Zeichnungen*“ zu entnehmen. Um einen möglichst geringen Wärmeübertrag von Reaktor auf die Multirührplatte zu erhalten, wurde jeder Reaktor mit drei Standfüßen in Form von Gewindeschrauben (3) versehen, über die zudem über eine Lochmaske eine definierte Orientierung auf der Rührplatte erzielt werden konnte, vgl. Abb. 103. Im zweiten Kranz (2) ist zur Reduktion der thermischen Masse mittig ein 40.0 mm Loch ausgefräst. Zur Befestigung des Bodens am Reaktorkern dienen sechs Senkkopfschrauben, welche aufgrund der Lage der Kühlkanäle nicht in gleichmäßigem Abstand und mit gleicher Größe angebracht werden konnten.



Abb. 103: Reaktorboden mit Standschrauben. (1) Äußerer Kranz, (2) innerer Kranz und (3) Gewindeschrauben.

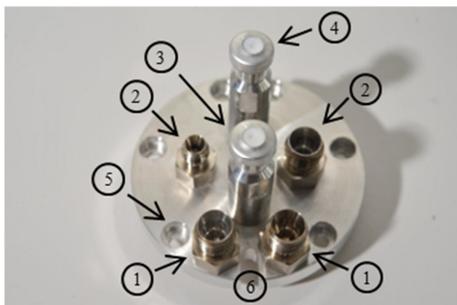
Der Reaktormittelteil besteht aus einem runden Aluminiumblock mit einem Durchmesser von 68 mm und einer Höhe von 80 mm. Abb. 104 (links) zeigt die Unterseite des Blockes, auf welcher die zehn 8.00 mm breiten Kühlkanäle (1) eingefräst und durch den Boden abgedichtet sind. Ebenfalls sind die sechs Gewinde zu dessen Befestigung zu erkennen (3). Zwischen den zwei kleineren Gewindegängen und um 180° versetzt dazu befinden sich zwei kleinere Bohrungen, welche eine Verbindung zu den Kanälen der Heizpatronen (2) darstellen, um diese aktiv mitzukühlen. In Abb. 104 (rechts) sind auf der oberen Hälfte des Reaktorkerns ebenfalls die zehn Kühlkanäle (1) zu sehen, welche auf dieser Seite vom Deckel verschlossen werden. Der Deckel kann daran mit sechs Schrauben, deren Ansatzpunkte welche ebenfalls aus Platzgründen nicht symmetrisch zueinander liegen, am Kern befestigt werden (Verschraubung in Gewinde (4)). Die Heizpatronen sind mit 6.00 mm dicken Kapillarendhülsen so fixiert, dass sie sich konstant am unteren Ende der dafür vorgesehenen Kanäle (2) befinden. Der Reaktorinnenraum (6) ist mittig mit einem Durchmesser von 44.0 mm, einer Tiefe von 76.0 mm und somit einem Volumen von ca. 104 mL, abzüglich des hereinragenden Deckels, eingefräst.



**Abb. 104:** Links: Reaktormittelteil von unten; zu sehen sind die Verläufe der Kühlkanäle (1), die Bohrungen für die Heizpatronen (2) und die Gewindegänge zur Anbringung des Bodens (3). Rechts: Reaktormittelteil von oben; zu sehen sind der Verlauf der Kühlgänge (1), die Bohrungen für die Heizpatronen (2) mit Abstandshaltern, die Gewindegänge zur Anbringung des Deckels (4), die Anschlüsse der Heizpatronen (5) und der Reaktorinnenraum (6).

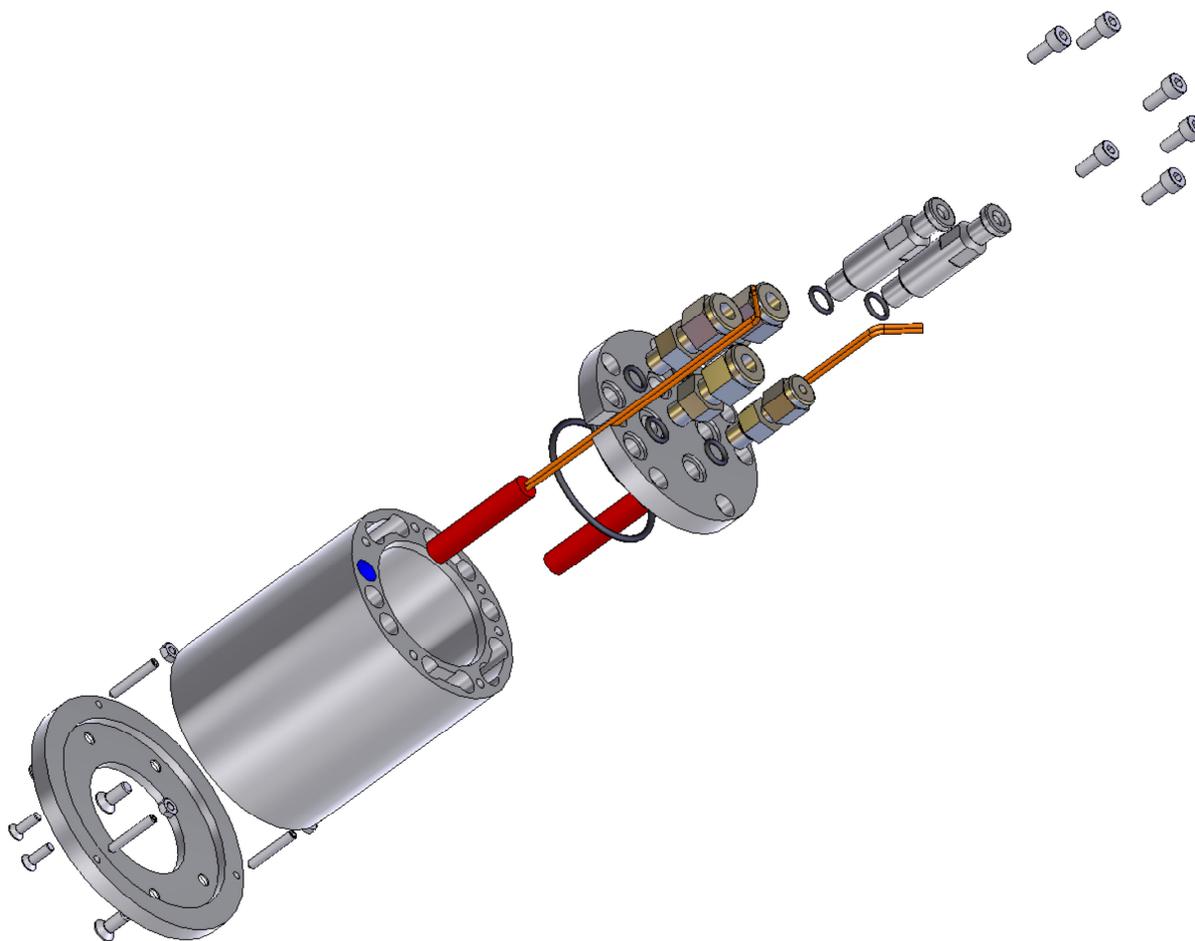
Der Reaktordeckel besteht ebenfalls aus einem Rundmaterial mit einem Durchmesser von 68.0 mm und einer Dicke von 8.00 mm, vgl. Abb. 105. Mit den gleichen Dimensionen wie der Reaktorraum befindet sich eine 8.00 mm breite Einfräsung, welche einen Einschnitt für einen den Innenraum abdichtenden O-Ring (Viton®) mit einer Tiefe von 1.50 mm aufweist. Die äußeren 1/4"-Swagelokverschraubungen sind als Eingang und Ausgang für die Kühlluft (1) vorgesehen, während die 1/8"- und die 1/4"-Anschlüsse in der Mitte des Reaktordeckels als Ein- und Ausgang für das Schutzgas (2) genutzt werden. Von den zwei selbst angefertigten Aluminiumzylindern mit Crimpseptum dient der in der Aufnahme vordere (3) zur Platzierung des Thermoelements im Reaktorinnenraum und der hintere (4) zur Injektion mit der Spritzen- bzw. Chemspeednadel. Die Löcher im äußeren Radius des Deckels (5) dienen zur Befestigung am Reaktormittelteil, die Einschnitte als Führung für die Stromkabel (6) der zwei

Heizpatronen. Alle Verschraubungen sind mit UNF-Gewinde daran befestigt und mit Viton<sup>®</sup>-O-Ringen abgedichtet.



**Abb. 105:** Reaktordeckel von oben; zu sehen sind der Kühlluft Ein- und Ausgang (1), der Ein- und Ausgang für das Inertgas (2), der Eingang für das Thermoelement (3), der Eingang für die Injektionsnadel (4), die Löcher für die Schrauben (5) und der Auslass des Stromkabels (6).

Um eine bessere Vorstellung über den genauen Aufbau und den Zusammenbau des LTM-Reaktors zu bekommen, ist in Abb. 106 eine Explosionszeichnung dargestellt.



**Abb. 106:** Explosionszeichnung eines selbst konstruierten LTM-Reaktors.

Die drei höhenverstellbaren Standfüße des Reaktors werden mit einem Innensechskantschlüssel beim gewünschten Abstand befestigt. Anschließend wird der Boden möglichst diagonal mit sechs Kreuzschlitzschrauben am Reaktorkern angebracht. Die

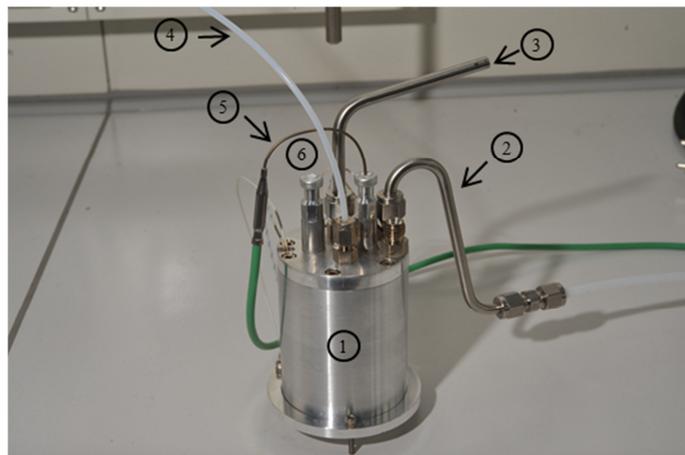
Heizpatronen werden eingesetzt und ihre Anschlusskabel durch die Kapillarenabstandshalter gefädelt. Der Viton<sup>®</sup>-O-Ring zum Abdichten des Innenraums wird vorsichtig in die Einfräsung des Deckels gedrückt und dieser mit sechs Innensechskantschrauben fest an den Reaktorkern aufgespresst. Die Swagelokverschraubungen werden nacheinander inklusive Dichtungsring von innen nach außen im Deckel verschraubt. Zum Schluss werden die Crimpseptonen und die Aluminiumzylinder inklusive Dichtungen befestigt.

Um die mechanischen Zugkräfte, welche durch die Vielzahl an Anschlüssen an den Reaktor entstehen, zu reduzieren und Platz nach oben hin in Richtung Roboterarm und Dosiereinheit des Roboters zu sparen, wird die Druckluft nicht direkt aus einer ¼"-Teflonkapillare an den Reaktor weitergegeben, sondern über eine, in Abb. 107 dargestellte, gebogene ¼"-Edelstahlkapillare (Biegewinkel 170° und 90°) geleitet. Um zu vermeiden, dass gasförmiges Lösemittel während der Reaktion bei hohen Temperaturen durch den Schutzgasstrom mitgerissen wird, in den Kapillaren kondensiert und als Flüssigkeitstropfen nach außen getragen wird, wurde eine als Rückflusskühler wirkende ¼"-Edelstahlkapillare gebogen (Biegewinkel 75°) und auf den Schutzgasauslass aufgebracht. Durch die Neigung in der Kapillare ist es dem Kondensat möglich, in den Reaktorraum zurückzufließen, sodass das Inertgas ungehindert nach außen dringen kann.



**Abb. 107:** Links: Gebogene ¼"-Edelstahlkapillare zur Befestigung der Kühldruckluftleitung am Reaktordeckel.  
Rechts: Gebogener Schutzgasauslass mit Rückflusskühlerwirkung zur Anbringung am Reaktordeckel.

Der gesamte, komplett zusammengebaute LTM-Reaktor inklusive aller Anschlüsse, bis auf das Netzkabel der Heizpatronen und der damit verbundenen Erdung, ist in Abb. 108 dargestellt. Die nach oben geführte Teflonkapillare dient der Schutzgasführung in den Reaktor, die L-förmige Edelstahlkapillare der Führung des Inertgases aus dem Reaktorinnenraum hinaus. Während das grüne Kabel das verwendete Thermoelement mit einem JUMO-Heizregler verbindet, so wird über die weiße ¼"-Teflonkapillare das Kühlgas transportiert.



**Abb. 108:** Vollständig zusammengebauter LTM-Reaktor mit geschlossenem Reaktor aus Boden, Mittelteil und Deckel (1), Kühllufteingang (2), Schutzgasausgang mit Rückflusskühlerwirkung (3), Schutzgaseingang (4), Thermoelement (5) und Injektionsseptum (6).

### 2.7.3 Aufbau der Mehrfacheinheit

Die Erstellung der Mehrfacheinheit erforderte neben der Entwicklung des LTM-Reaktors die Konstruktion und den Aufbau weiterer Elemente zur Parallelisierung der Durchmischung, der Automatisierung der Kühlung, der Regelung der Schutzgasatmosphäre und der Reaktionstemperatur. Um die Reaktoranlage zu betreiben, wurde ein 10-Stellen-Mehrfachrührer der Firma IKA genutzt. Zwingend notwendig für die Durchführung der Synthesen mit Hilfe der Chemspeed ASW2000 war es, eine Maske für den Rührer zu entwerfen, welche gewährleistet, dass sich jeder Reaktor während der gesamten Versuchsdauer auf einer genau definierten Position befindet, damit die Injektionsnadel das Septum an vordefinierten Positionen durchstechen kann. Abb. 109 zeigt die Edelstahlmaske, auf welcher alle zehn Reaktoren, jeweils fünf in einer Reihe, exakt gegenüber voneinander durch die Standschrauben über der Mitte der Rührflächen des Multirührers fixiert werden können. Um die Maske am Rührer platzieren zu können, wurden zwei Seiten des Blechs in einem 90°-Winkel abgekantet, damit die Maske passgenau auf den Rührer aufgeschoben werden.



**Abb. 109:** Maske für den 10-Stellen-Mehrfachrührer zur Platzierung der LTM-Reaktoren.

Um den zur Kühlung notwendigen Druckluft- und den zur Inertisierung verwendeten Argonvolumenstrom in exakt gleiche Volumenströme aufzuteilen, wurde ebenfalls ein Zehnfach-Manifoldsystem aus Aluminium entworfen und gebaut, vgl. Abb. 110.

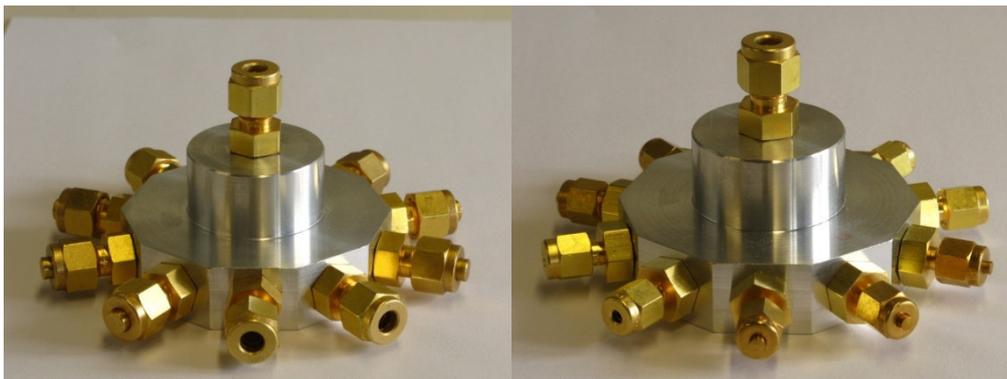


Abb. 110: **Links:** Zehnfach-Manifoldsystem zur Aufspaltung des Kühlmediumstroms.  
**Rechts:** Zehnfach-Manifoldsystem zur Aufspaltung des Inertgasstroms.

Zur Druckluftführung wurden  $\frac{1}{4}$ "-Swagelokverschraubungen mit UNF-Gewinde und zur Schutzgasführung  $\frac{1}{8}$ "-Ausführungen gewählt. An der senkrechten Verschraubung tritt jeweils der Hauptgasstrom ein, welcher im Manifold, bedingt durch die Symmetrie im Inneren, in zehn gleich große Volumenströme aufgeteilt wird und somit sicherstellt, dass alle Reaktoren mit gleichen Anteilen an Kühlgas und Schutzgas versorgt werden. Aufgrund des nicht vorhandenen Kontaktes mit dem aggressiven Reaktionsmedium konnte hier auf die preislich vorteilhafteren Messingvarianten zurückgegriffen werden. Während die Schutzgasleitungen von den Manifolds direkt in die Reaktoren führen, laufen die Druckluftleitungen zuerst durch zehn programmierbare Ventile, bevor sie in die Kühlkanäle der Reaktorwandung münden. Die Ventile wurden, wie in Abb. 111 (links) dargestellt, an einem Holzbrett fixiert und von dort aus mit einem Relais verbunden, um sie über ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes LabVIEW-Programm ansteuern zu können.

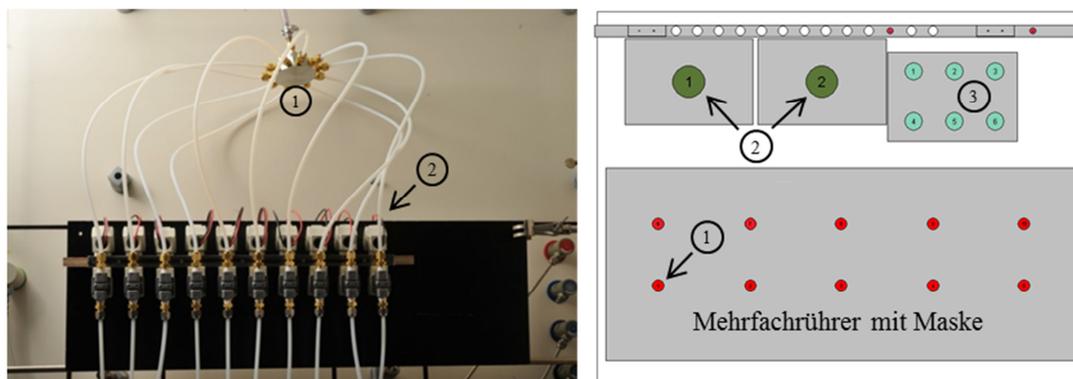


Abb. 111: **Links:** Zehnfach-Ventileinheit zur Steuerung des Druckluftkühlgasstroms mit Zehnfach-Manifoldsystem (1) und Ventilen (2).  
**Rechts:** Schematische Darstellung der Chemspeed ASW2000-Arbeitsplattform zur Durchführung von Parallelsynthesen der Nanochalkogenide mit Position der zehn Injektionssepten (1), den zwei 250 mL (2) und sechs 50 mL Vorratsgefäßen (3).

Abb. 111 (rechts) zeigt das Schema der geometrischen Anordnung von Vorrats- und Reaktionsgefäßen auf dem Mehrfachrührer. Das untere, graue Rechteck stellt die Maske des Mehrfachrührers dar und die roten Kreise (1) zeigen die Positionierung der Einstichsepten. Die dunkelgrünen Kreise markieren die Positionen für die 250 mL-Vorratsgefäße (2) der PLs für die jeweils größeren Volumina. Die sechs kleinen hellgrünen Kreise zeigen die Plätze für

die weiteren PLs (3). Abb. 112 zeigt die Platzierung aller zehn Reaktoren in der Chemspeedplattform aus verschiedenen Blickwinkeln. Auf dem linken Bild ist zusätzlich der Roboterarm, das Spritzenpumpensystem und das ODE-Vorratsgefäß zu erkennen. Auch der hohe Platzbedarf und -aufwand der zahlreichen Verkabelungen ist deutlich zu erkennen. Aus Platzgründen findet die Erdung der Reaktoren am Metallrahmen des Arbeitsbereiches der Chemspeed ASW2000 statt. Im Hintergrund sind die Plätze für die Vorlagebehälter der Präkursoren zu erkennen. Alle Injektionsstellen liegen in der Mitte der Plattform direkt gegenüber, sodass die Gefahr der Verschlingung der Roboternadel in den Verkabelungen und Kapillaren minimal ist.



**Abb. 112: Realer Aufbau aller zehn LTM-Reaktoren in der Arbeitsplattform der Chemspeed ASW2000. Zusätzlich zu sehen ist der Roboterarm (1), die Spritzenpumpeneinheit (2), das ODE-Vorratsgefäß (3), die Positionen für die 250 mL Vorratsflaschen (4), die Positionen für die 50 mL Vorratsflaschen (5) und die Erdung am Chemspeedgehäuse (6).**

In Abb. 113 ist das Fließschema des gesamten Aufbaus dargestellt. Die Druckluft kann über den Zehnfach-Manifold durch die elektronischen, von Steuerrechner PC2 gesteuerten 2-Wegeventile in die Reaktorwand strömen und dort zur Kühlung die Wärme abtransportieren. PC2 steuert zeitgleich mit den Ventilen auch die JUMO-Heizregler, von denen jeweils ein Thermoelement direkt in die Reaktorkammer und ein 220 V-Anschluss zu den zwei über Wago<sup>®</sup>-Klemmen befestigten Heizpatronen (2 x 200 W) in der Reaktorwand führt. Zur Verteilung des Inertgases Argon in die Reaktoren wird ebenfalls ein Zehnfach-Manifold verwendet. Zusätzlich dazu führt eine weitere Leitung unter die Plexiglasschutzhaube der Chemspeed ASW2000. Das die Reaktoren verlassende Schutzgas wird durch die angeschlossene Lüftung abtransportiert. Die Platzierungen der Reaktanten sind in dunkelgrün bzw. hellgrün und die des Lösemittels ODE in hellblau dargestellt. PC1 stellt den Steuerrechner der Chemspeed ASW 2000 dar und regelt die Bewegung des Roboterarms und den Schrittmotor der Spritzenpumpe, um die genutzten Volumina an Edukt pipettieren zu können.

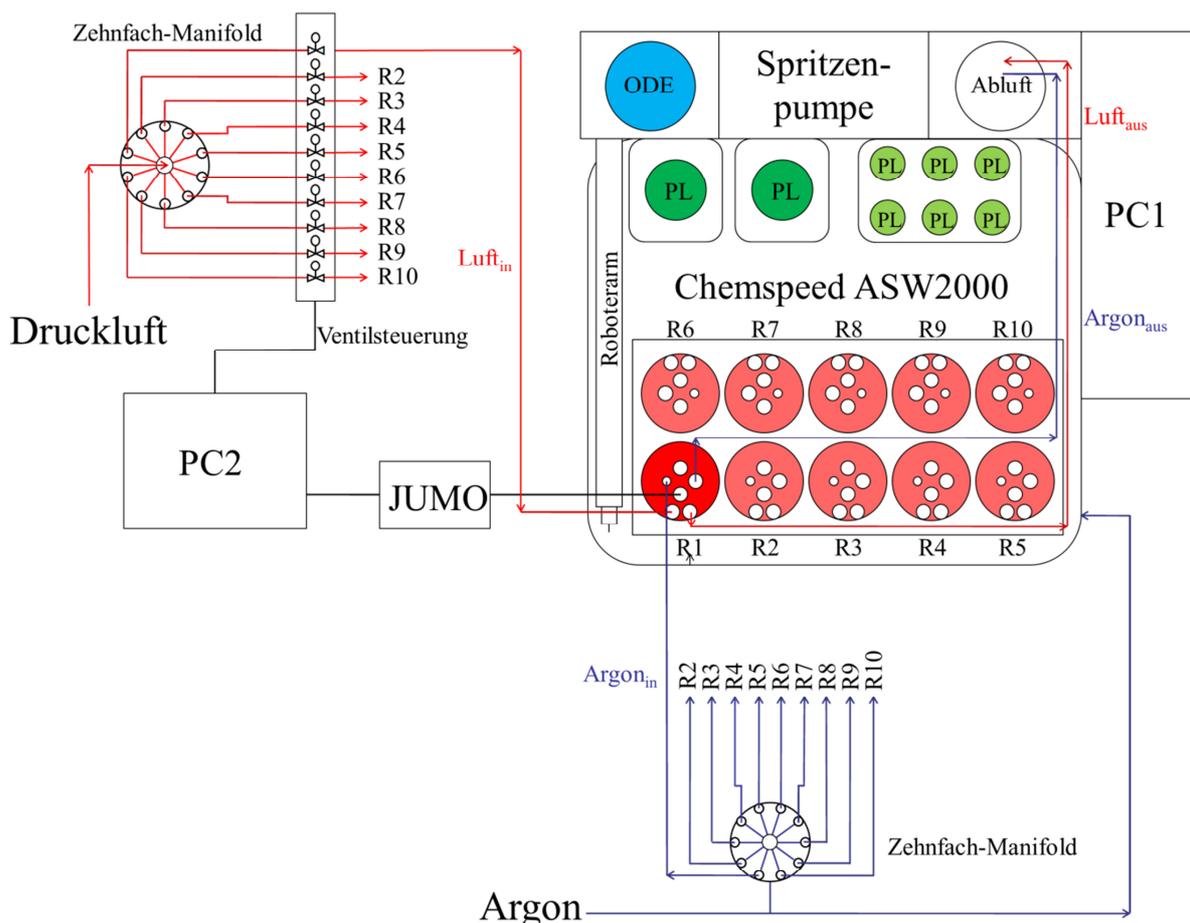


Abb. 113: Fließschema der Reaktoranlage.

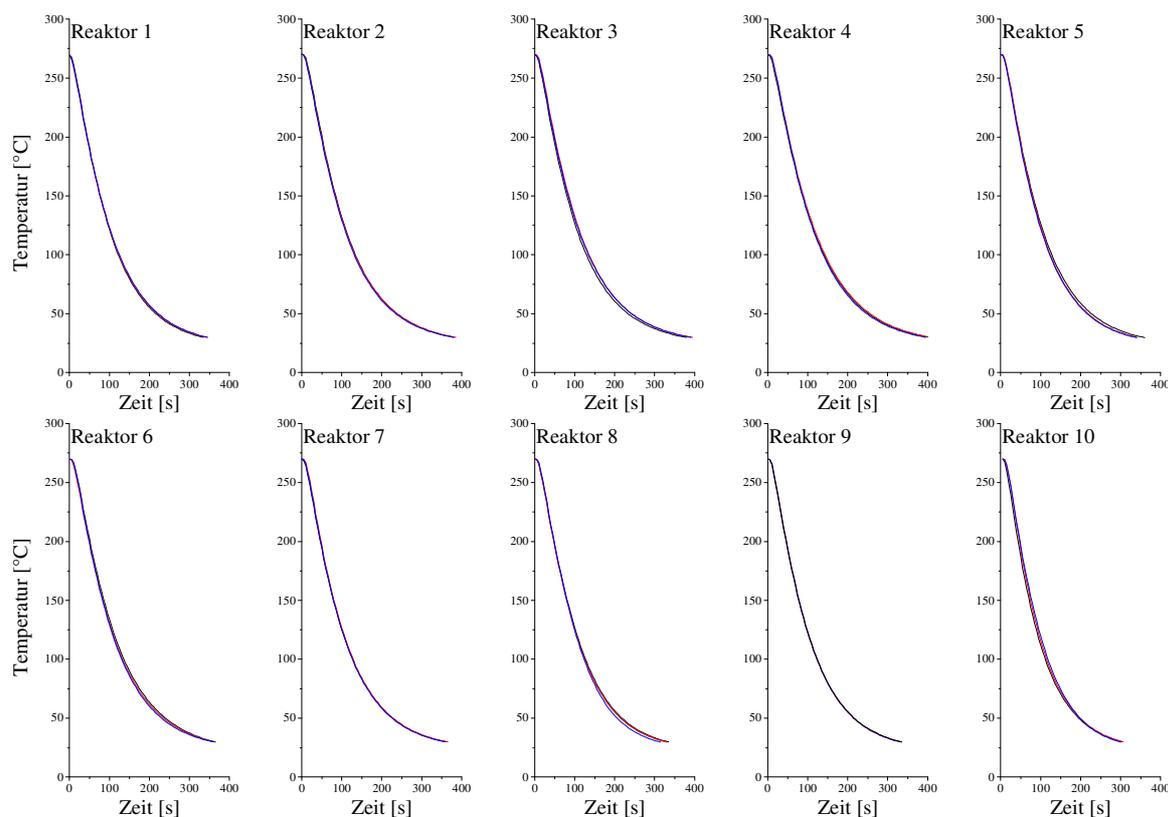
## 2.7.4 Reaktortest-Stabilität

Alle Reaktoren wurden nach ihrer Fertigstellung, noch bevor sie letztendlich zur Synthese genutzt werden konnten einem finalen Test unterzogen, in dem vor allem die verwendeten Dichtungsmaterialien wie O-Ringe und Septen auf Dichtigkeit getestet werden sollten. Als Testbedingungen wurde zum einen die höchste Temperatur (290 °C), welche bei der Herstellung der Nanopartikel bisher genutzt wurde, gewählt und zum anderen eine um Faktor 2 erhöhte Reaktionsdauer (60 min). Als Testmedium wurde die Standardreaktionsmischung aus ODE, ÖS und TOP nachgestellt und als Inertgas wurde ebenfalls Argon verwendet. Alle Reaktoren und alle verwendeten O-Ringe behielten ihre Dichtigkeit, waren aber nach dem Ausbau sichtlich in Mitleidenschaft gezogen, sodass aus Sicherheitsgründen vor dem nächsten Einsatz ein Wechsel vollzogen wurde.

## 2.7.5 Reaktortest-Aufheizen und Abkühlen

### 2.7.5.1 Abkühlkurven Einzelreaktoren

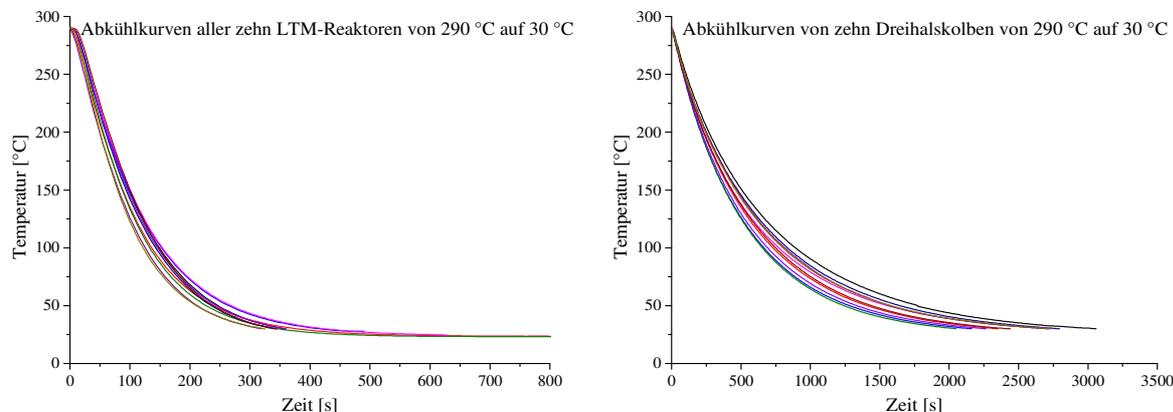
Um die Kühlleistungen der Reaktoren sowie die Reproduzierbarkeit der Abkühlkurven bestimmen und einen Vergleich der Reaktoren untereinander ziehen zu können wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Auf der einen Seite wurde, um die Reproduzierbarkeit der Abkühlung jedes einzelnen zu bestimmen, die metallreiche Standardreaktionslösung (14.0 mL ÖS-ODE-Gemisch, 5.00 mL TOP und 35.0 mL ODE, vgl. Kapitel 3.3.10 „Überprüfung der Genauigkeit“) in jedem Reaktor unter Aufnahme von Heiz- und Kühlverlauf dreimal auf 270 °C aufgeheizt und anschließend mit Druckluft wieder auf 30 °C gekühlt. Auf der anderen Seite wurde zum Vergleich der Reaktoren untereinander die Aufheizung und Abkühlung von 30 °C auf 290 °C bzw. von 290 °C auf 30 °C dokumentiert und ausgewertet. Abb. 114 zeigt dabei jeweils drei aufeinanderfolgende Einzelkühlungen aller zehn LTM-Reaktoren. Bei Betrachtung der Grafiken ist klar ersichtlich, dass die Newton'sches Abkühlverhalten zeigenden Temperaturkurven der Abkühlvorgänge jedes einzelnen Reaktors nahezu identisch sind, woraus hervorgeht, dass das thermische Stoppen der Reaktionen sehr genau reproduzierbar ist.



**Abb. 114:** Vergleich der Abkühlkurven aller zehn LTM-Reaktoren von 270 °C auf 30 °C bei 5 bar Druck, mit Kühlung 1 (schwarz), Kühlung 2 (rot) und Kühlung 3 (blau).

Der anfangs rasche Abfall zu Anfang und das immer flachere Auslaufen der Kühlkurven sind der stetig sinkenden Differenz von Reaktor- und Kühlmediumstemperatur (Luft, Druck ca.

5 bar, RT) geschuldet. Zum direkten Vergleich der Reaktoren untereinander und zusätzlich zum Vergleich der aktiven Druckluftkühlung mit der gewöhnlichen Konvektionskühlung im Glasdrehhalskolben sind in Abb. 115 die Kühlkurven der Standardlösungen in den Reaktoren und in den Kolben von 290 °C auf 30 °C gezeigt.



**Abb. 115:** Links: Abkühlkurven aller zehn LTM-Reaktoren von 290 °C auf 30 °C bei 5 bar Druck, mit R1 (schwarz), R2 (rot), R3 (blau), R4 (rosa), R5 (olivgrün), R6 (marineblau), R7 (violett), R8 (lila), R9 (braun) und R10 (dunkelgelb). Rechts: Abkühlkurven von zehn Drehhalskolbensynthesen von 290 °C auf 30 °C durch natürliche Abkühlung.

Die Reaktionen in den Glasdrehhalskolben wurden dabei in der für alle manuellen Synthesen genutzten Dreifachvariante durchgeführt und die Position sowie Anzahl der geheizten Kolben wurden dabei zur besseren Nachbildung der alltäglichen Gegebenheiten durchvariiert, vgl. Abb. 116.



**Abb. 116:** Standardmäßig genutzter Dreifachaufbau zur manuellen Synthese der Chalkogenidnanopartikel.

Aus den Auftragungen in Abb. 117 geht hervor, dass die zum Erreichen von 30 °C benötigte Zeit im Fall der Kolben mit einem Durchschnitt von ca. 2523 s ungefähr sieben Mal so lang ist wie die der Reaktoren mit durchschnittlich ca. 354 s. Des Weiteren tritt, wie Tab. 21 zeigt, im Verlauf der Kühlprozesse zusätzlich eine Vergrößerung der STWs der Kolbenreaktionen im Vergleich zu den Reaktorreaktionen ein. Während die STW im Abkühlverhalten der Kolben von ca. 7.20 % bei 270 °C auf 12.8 % bei 30 °C ansteigt, so bleibt die der Reaktoren

konstant bei Werten zwischen 7 % und 8 % im Temperaturbereich bis 50 °C. Diese Änderung ist darauf zurückzuführen, dass praktisch die gesamte Kühlleistung durch die mit konstanter Geschwindigkeit durch die Reaktorwandung geführte Druckluft verursacht wird und somit nur ein kleiner Teil der Hitze nach „außen“ abgegeben wird. Bei der Kühlung der Kolben wird keine genau definierte, sondern eine durch die Gegebenheiten im Labor erzeugte, Konvektion genutzt, welche im Wesentlichen von der direkten Umgebung der Glasapparatur abhängig ist.

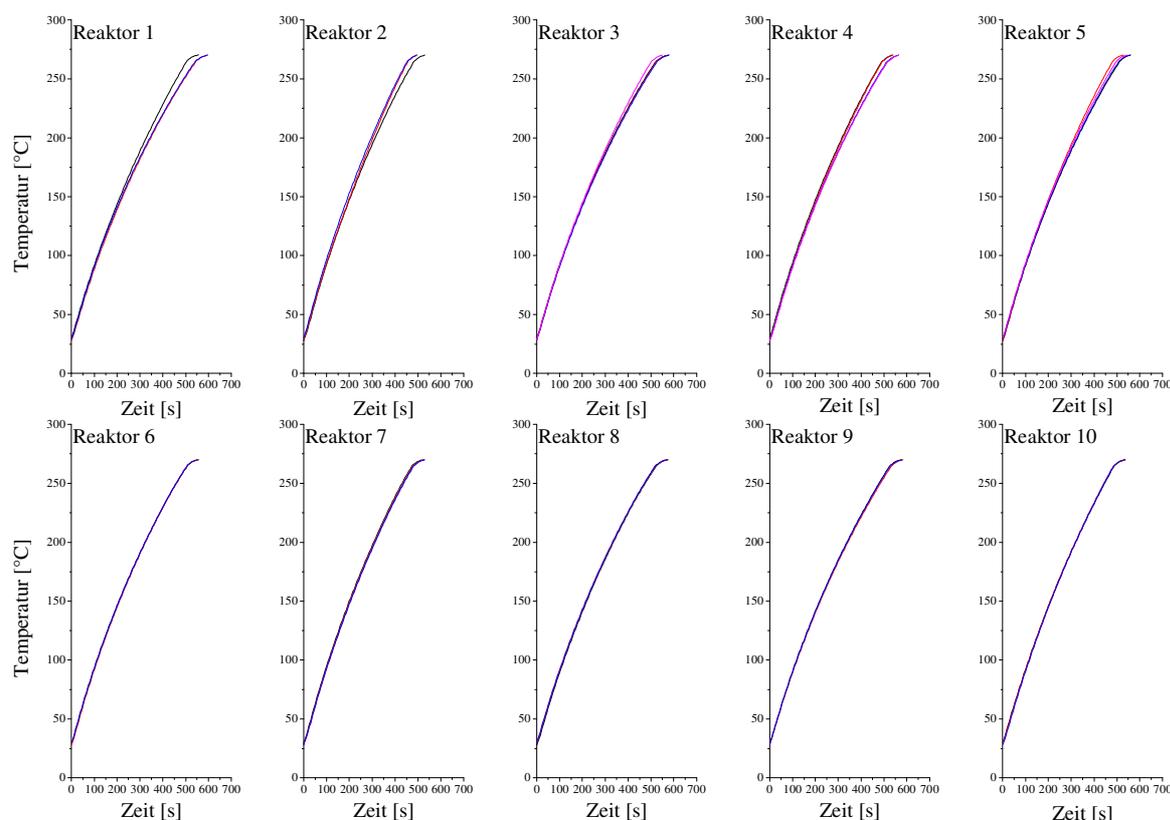
**Tab. 21: Vergleich der durchschnittlichen Kühlleistungen der LTM-Reaktoren mit den standardmäßig zur Synthese verwendeten Glasdrehalskolben. Alle Werte, die in Bezug zu jeglichen Kühlkurven stehen, wurden explizit aus den aufgetragenen Graphen heraus abgelesen. Aus technischen Gründen wurden die Werte von 289 °C an berechnet („Rundungsfehler“ im Nachkommabereich des JUMO-Reglers).**

Temperatur [°C]	Mittelwert Kolbenkühlung [s]	STW [s]	STW [%]	Mittelwert Reaktorkühlung [s]	STW [s]	STW [%]
270	41.6	2.99	7.20	14.5	1.06	7.34
260	63.5	4.54	7.15	20.1	1.10	7.17
250	87.1	6.53	7.50	25.0	1.75	7.06
200	231	19.9	8.62	52.5	3.84	7.31
170	344	31.9	9.28	71.9	5.29	7.35
150	434	41.4	9,53	86.6	6.40	7.38
100	756	78.3	10.4	135	10.1	7.45
70	1093	123	11.2	182	13.8	7.57
50	1479	171	11.6	233	18.3	7.86
30	2523	324	12.8	354	35.0	9.89

### 2.7.5.2 Aufheizkurven Einzelreaktoren

Ebenso wie die Kühlvorgänge wurden, auch wenn lediglich von geringfügiger Bedeutung für die Reproduzierbarkeit der Syntheseergebnisse, die Aufheizvorgänge mehrfach wiederholt und dokumentiert, vgl. Abb. 117. Das Testverfahren wurde auf gleiche Art und Weise wie die Abkühlvorgänge durchgeführt: dreifache Wiederholung bei Heizen auf 270 °C zum Vergleich der Reproduzierbarkeit jedes einzelnen Reaktors und Heizen auf 290 °C zum Vergleich der Reaktoren untereinander. Aus den nachfolgenden Graphen und der Tab. 22 geht hervor, dass der Heizvorgang im Allgemeinen sehr gut reproduzierbar ist. Auch wenn jeweils bei Reaktor R1 und Reaktor R2 beim ersten Heizvorgang ein stark abweichender Zeitwert zu verzeichnen war, so pendelten sich beide im weiteren Verlauf der Tests ein. Gründe für die Abweichungen im Aufheizvorgang sind wahrscheinlich darin zu finden, dass einerseits nicht jede Heizpatrone gleich auf die Signalgebung des JUMO-Reglers reagiert und andererseits nicht jede Heizpatrone, bedingt durch die geringfügige Fertigungstoleranz und die damit

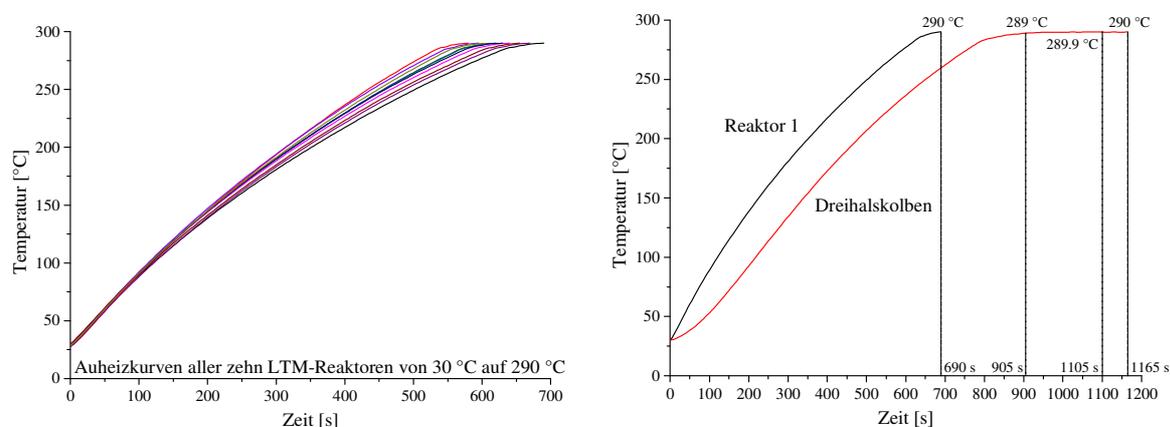
verbundenen, leicht unterschiedlichen Dimensionen der Bohrung im Reaktormittelteil, den gleichen flächendeckenden Kontakt hat, um die entstehende Wärme auf den Reaktor zu übertragen. Auf Wärmeleitpaste wurde mit dem Gedanken, dass diese von der zum Kühlen verwendeten Druckluft nach außen gepresst würde, bewusst verzichtet. Zudem bestand die Vermutung, dass die Heizpatronen nach einmaligem Aufheizen, also schon beim Tunen des gesamten Heizregelsystems, aufgrund der Verformung bei hoher Temperatur fest mit dem Reaktor verbunden sind, um die Bohrungen vollkommen zu verschließen und die Kontaktfläche somit zu maximieren. Die ab dem zweiten Aufheizen zum Erreichen der Zieltemperatur von 270 °C benötigten Zeiten liegen dabei zwischen 495 s für Reaktor R2 und 595 s für Reaktor R1.



**Abb. 117: Aufheizkurven von drei aufeinanderfolgenden, einzelnen Aufheizvorgängen der zehn LTM-Reaktoren von 30 °C auf 270 °C.**

Abb. 118 (links) zeigt die Aufheizkurven auf 290 °C aller Reaktoren im Vergleich. Die Aufheizzeiten liegen in diesem Temperaturbereich bei ca. 580 s (R2) bis ca. 690 s (R1). Dieser Unterschied rührt sehr wahrscheinlich daher, dass sich der Kontakt der Heizpatronen zum Reaktor unterscheidet. Dieser Sachverhalt wird dadurch bestätigt, dass sich manche Heizpatronen einfach wieder aus den Bohrungen im Reaktormittelteil herausziehen lassen und andere vollkommen unbeweglich sind. Ebenfalls könnte eine Schwankung in der Leistung der Heizpatronen eine Rolle spielen. Um auch im Aufheizverhalten den Vorteil der entwickelten Reaktoren deutlich zu machen, ist in Abb. 118 (rechts) ein Vergleich zwischen dem Aufheizvorgang des Reaktors mit der geringsten Aufheizrate und einem Glaskolben mit

Heizhaube gezeigt. Der schnellere Temperaturanstieg beim Aluminiumreaktor ist auf die deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit der Legierung im Vergleich zu Borosilikatglas und auf den Wärmeübergang vom Heizpilz zum Borosilikatglas hin zurückzuführen. Hinzu kommt die höhere Leistung der Heizpatronen von 2 x 200 W im Vergleich zum Heizpilz mit 110 W. Mit kurzer Verzögerung beginnt auch die Temperatur im Glaskolben zu steigen. Während nach ca. 690 s bei R1 zum ersten Mal 290 °C erreicht wurden, benötigt das Reaktionsgemisch im Kolben eine sehr lange Gleichgewichtsphase, bedingt durch den undefinierteren Wärmeübergang und -austausch mit Heizhaube, dem gesamten Glasaufbau und der Umgebungsluft, bis es sich eingestellt hat. Während die Wärme im Reaktor umgehend von den Heizpatronen durch die dünne, dichte 2.00 mm Aluminiumwand direkt in das Reaktionsgemisch übertragen wird, muss sie beim Heizpilz vom Widerstandsdraht auf den gehäkelten, inhomogenen Glasseidenmantel, vom Mantel auf den schlecht wärmeleitenden Glaskolben und von dort erst in die Reaktionsmischung gelangen. Selbst wenn die in der Abb. 118 (rechts) markierte, lange Gleichgewichtsphase nicht berücksichtigt und die Aufheizung nur bis 289 °C betrachtet würde, wäre die Aufheizdauer von ca. 900 s immer noch mehr als 200 s ( $\approx 29\%$ ) über der des Reaktors R10. Dies beweist, dass die gesamte Reaktorkonstruktion auch bezüglich der Aufheizgeschwindigkeit und -genauigkeit einen Vorteil für die Nanopartikelsynthesen bezüglich einer Erhöhung der Synthesefrequenz bringt. Eine Übersicht über die Aufheizzeiten der einzelnen Reaktoren ist in Tab. 22 gegeben.



**Abb. 118:** Links: Aufheizkurven aller zehn LTM-Reaktoren von 30 °C auf 290 °C mit R1 (schwarz), R2 (rot), R3 (blau), R4 (rosa), R5 (olivgrün), R6 (marineblau), R7 (violett), R8 (lila), R9 (braun) und R10 (dunkelgelb). Rechts: Vergleich der Aufheizkurven von Reaktor R1 (schwarz) mit einer Aufheizung eines standardmäßig verwendeten Glasdrehalskolbens (rot).

**Tab. 22:** Überblick über die Aufheizzeiten aller zehn LTM-Reaktoren von 30 °C bis 270 °C bzw. 290 °C (letzter aufgezeichneter Temperaturwert > 30 °C und erster aufgezeichneter Wert > 270 °C bzw. 290 °C).

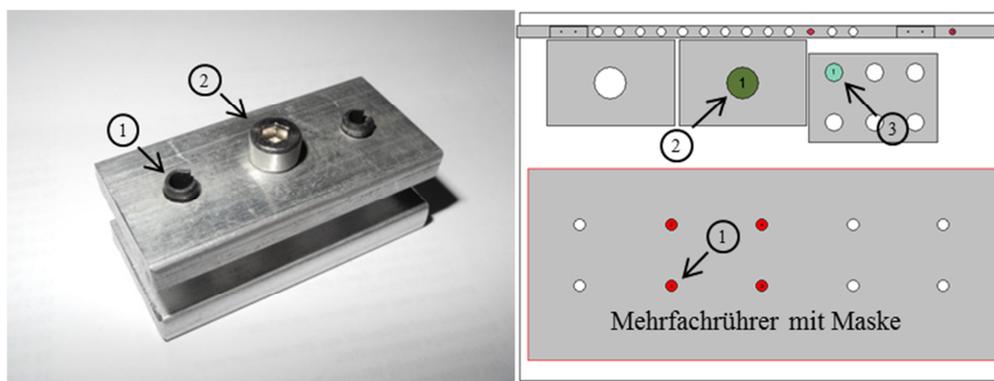
Reaktor	Aufheizdauer 1 Lauf 30 °C-270 °C	Aufheizdauer 2 Lauf 30 °C-270 °C	Aufheizdauer 3 Lauf 30 °C-270 °C	Aufheizdauer 30 °C-290 °C
R1	555 s	595 s	595 s	690 s
R2	530 s	495 s	495 s	580 s
R3	575 s	575 s	580 s	615 s
R4	535 s	540 s	565 s	640 s
R5	560 s	530 s	555 s	620 s
R6	555 s	555 s	550 s	630 s
R7	525 s	525 s	530 s	595 s
R8	575 s	570 s	570 s	670 s
R9	575 s	585 s	580 s	655 s
R10	535 s	535 s	535 s	605 s
Dreihals -glas- kolben	-	-	-	1165 s

---

### 2.7.5.3 Abkühlkurven Parallelreaktoren

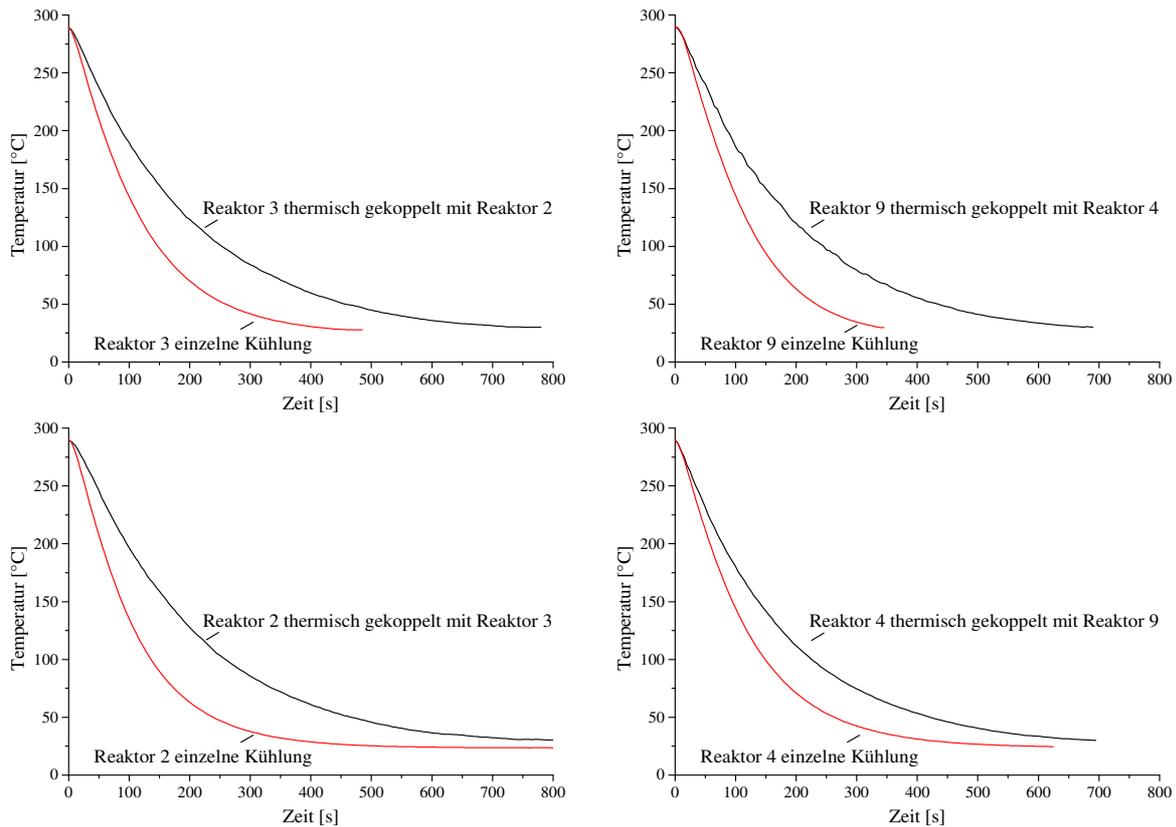
Nach der Testung aller Reaktoren im Einzelnen wurde ihre Prüfung als kollektive Einheit vorgenommen. Aufgrund der Tatsache, dass bisher weder die dafür notwendigen zehn Heizregler noch die zur Automatisierung notwendigen Ventile zur Verfügung standen, konnten nur vier der Reaktoren zur Paralleltestung verwendet werden. Um die Ventile zu simulieren, wurden vier Zweiwegehähne in den Verlauf der Kühlgasleitungen eingebaut und von Hand betätigt. Die Auswahl wurde nach dem Zufallsprinzip getroffen und fiel dabei auf die Reaktoren R2, R3, R4 und R9. Ein Problem beim Einbau in die Reaktorplattform war, dass bedingt durch die zahlreichen Anschlüsse aller notwendigen Elemente so große mechanische Zugkräfte auf die Reaktoren wirkten, dass diese nicht ohne zusätzliche Befestigung in ihrer idealen Position zu fixieren waren. Abhilfe wurde geschaffen durch eine kleine, in Abb. 119 (links) gezeigte Aluminiumkopplung, welche jeweils am gegenüberliegenden Reaktor befestigt wurde und somit zwei Reaktoren gleichzeitig optimal positionierte. Das Aluminiumbauteil wurde sehr einfach gehalten und bestand lediglich aus zwei Aluminiumscheiben, welche über zwei Haltestäbe (1) und eine Stellschraube (2) miteinander verbunden sind. Durch diese Kopplungsstücke konnten die Reaktoren nur direkt gegenüber in Zweierpaarungen angeordnet werden. Abb. 119 (rechts) zeigt die schematische Darstellung der genutzten Arbeitsplattform der Chemspeed ASW2000 zur Durchführung der Parallelreaktorabkühltests. Welcher Reaktor dabei welchen Platz einnahm, wurde ebenfalls zufällig bestimmt. Für diese Versuche gelten nachfolgende Begrifflichkeiten: Wird von einer

Parallelkühlung gesprochen, so werden immer mehrere Reaktoren gleichzeitig von Reaktionstemperatur heruntergekühlt, wobei zu beachten ist, dass der Volumenstrom des Kühlmediums aufgeteilt wird. Wird von serieller Kühlung gesprochen, so wird nur ein Reaktor, welcher thermisch mit einem zweiten Reaktor gekoppelt ist, gekühlt, und zwar mit dem unter Standardvoraussetzungen (5 bar, RT) maximal möglichen Volumenstrom. Einzelkühlung bezeichnet die Kühlung eines Reaktors ohne Kopplungspartner.



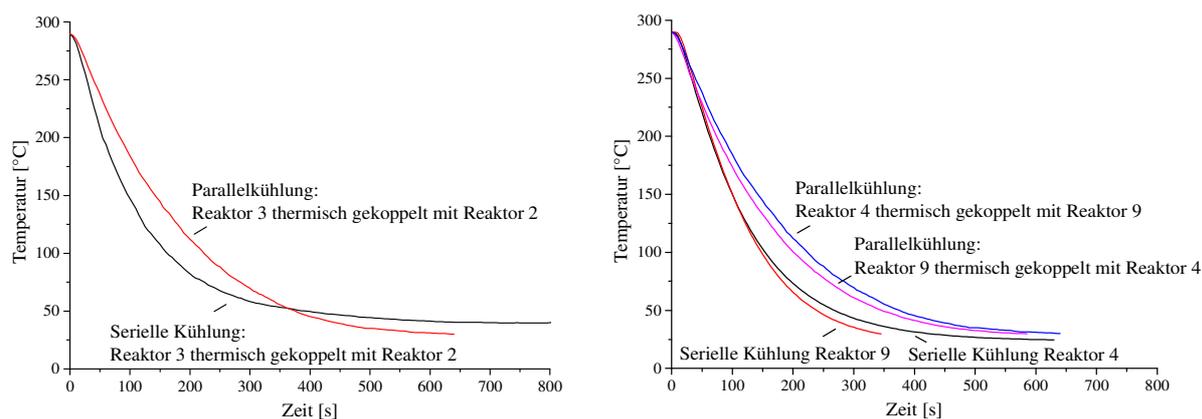
**Abb. 119:** Links: Aluminiumkopplung zur standfesten Fixierung zweier Reaktoren aneinander mit Haltestäben (1) und Stellschraube (2).  
Rechts: Schematische Darstellung der Chemspeed ASW2000-Arbeitsplattform zur Durchführung der Parallelreaktorabkühltests mit Anordnung der Reaktoren R2, R3, R4 und R9 (1), und Positionen der PLs (2, 3).

Das Risiko, dass diese Bindung zweier Reaktoren zu einem gewissen Wärmeübertrag führen würde, war vorhersehbar, nicht jedoch, dass die Ausmaße dieses Effekts einen so erheblichen Einfluss haben. Nach der Aufheizung eines Reaktors auf 290 °C und einer dreißigminütigen Haltephase betrug die Temperatur in der Reaktionslösung seines verbundenen Gegenübers ca. 170 °C. Dieser immense Wärmeübertrag führt dazu, dass nicht nur zwei Reaktoren geheizt werden, sondern auch während der Kühlphase zwei Reaktoren gekühlt werden müssen. In Abb. 120 sind die Abkühlkurven der Reaktoren im Einzel- und im Kollektivversuch dargestellt. Es ist leicht ersichtlich, dass die Kühlleistung im gekoppelten Zustand in allen Fällen zurück geht und sich somit die zum Erreichen der Zieltemperatur benötigte Zeit erhöht.



**Abb. 120: Vergleich der Kühlung zwischen den einzelnen Reaktoren und den einzelnen Reaktoren thermisch gekoppelt mit dem jeweiligen Partner. Es ist R2 mit R3 und R4 mit R9 gekoppelt.**

Um zu kontrollieren, ob die Kühlleistung prinzipiell für zwei Reaktoren ausreicht, wurden zwei gleichzeitig von 290 °C an gekühlt und deren Abkühlkurven aufgenommen. Abb. 121 (links) zeigt den Verlauf beider Kurven. Anfangs fällt die Temperatur im Fall der Parallelkühlung weniger schnell als im Fall der seriellen Kühlung, in der keine thermische Kopplung durch die Aluminiumkopplungen vorhanden ist. Die Kurven schneiden sich bei ca. 380 s und ab diesem Zeitpunkt fällt die Temperatur bei der Parallelkühlung schneller weiter. Der Verlauf der Kurven liegt darin begründet, dass die Kühlleistung bei einer Parallelkühlung, bedingt durch den aufgespaltenen Volumenstrom des Kühlmediums, wesentlich geringer ist als im Fall der seriellen Kühlung. Da der gekoppelte Reaktor aber nicht aktiv mitgekühlt wird, gibt dieser seine Wärme kontinuierlich über die Wärmebrücke zurück an den Testreaktor und dieser kühlt somit bei tieferen Temperaturen sehr langsam ab. In der Parallelkühlung werden beide Reaktoren aktiv gekühlt, was bedeutet, dass gegen Ende der Abkühlvorgänge auch der gekoppelte Reaktor keine signifikant höhere Temperatur mehr aufweist und somit kein Wärmeaustausch mit dem Testreaktor stattfinden kann. In Abb. 121 (rechts) zusätzlich dargestellt ist ein Vergleich der Abkühlkurven der gekoppelten Reaktoren R4 und R9 untereinander und mit deren Einzelabkühlkurven, aus welchem hervorgeht, dass die Kühlleistung im Parallelfall einerseits sehr ähnlich ist und andererseits ganz klar an Effektivität verliert.



**Abb. 121:** Links: Vergleich der Kühlverhalten von R3 unter thermischer Kopplung mit R2 bei serieller Kühlung (schwarz) und bei Parallelkühlung (rot).  
Rechts: Vergleich der Kühlverhalten zweier Reaktoren bei thermischer Kopplung miteinander und im Einzelfall von R4 (schwarz bzw. blau) und R9 (rot bzw. rosa).

Aufgrund der zuvor beschriebenen Ereignisse wurde beschlossen, die Kühlung nicht parallel, sondern sequentiell durchzuführen, sodass jeder der verwendeten Reaktoren, so lange keine thermische Kopplung besteht, den gleichen Abkühlbedingungen unterliegt. Bei geschickter Wahl der Versuchsbedingungen und durch den durch den Pipettierroboter prinzipiell verursachten Zeitversatz (einzelne Injektionsnadel) entsteht durch die schnelle sequentielle Kühlung mit einer Zeit von maximal 360 s keinerlei zeitlicher Nachteil. Nach dieser Zeit ist, unabhängig von der Wahl zwischen Reaktionsbedingungen und Reaktanten, die Temperatur so stark herabgesetzt, dass jegliche Reaktion abgestoppt wird und somit kein Nanopartikelwachstum mehr stattfinden kann.

### 2.7.5.4 Pipettiergenauigkeit Handsynthese-Robotersynthese

Neben der definierten Abkühlrate und der direkteren Antwort auf eine Temperaturänderung im Reaktionsmedium war auch die Erhöhung der Pipettiergenauigkeit eine Fragestellung bei der Nutzung eines Roboters und der damit verbundenen Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Zur Ermittlung und zum Vergleich dieser Genauigkeiten wurden einerseits jeweils zehnmal von Hand und von der Chemspeed ASW2000 die zu Standardreaktionen verwendeten Lösemittel und Präkursorvolumina in tarierte Gefäße injiziert und deren Masse gravimetrisch bestimmt. Als Äquivalent für die Metallpräkursoren wurden eine gleichkonzentrierte Lösung aus ÖS in ODE, als Äquivalent für die Chalkogenpräkursoren im Falle der Handsynthese TOP, im Falle der Robotersynthese EG verwendet. Eine graphische und tabellarische Auswertung der Ergebnisse ist in Abb. 122 bzw. Tab. 23 dargestellt.

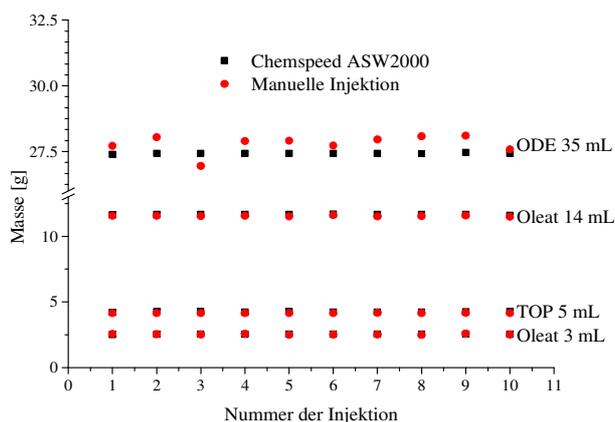


Abb. 122: Vergleich der Pipettiergenauigkeit zwischen manueller Injektion (rote Kreise) und Injektion mit Hilfe der Chemspeed ASW2000 (schwarze Quadrate) anhand von jeweils zehn Injektionen.

Tab. 23: Mittelwerte und STWs der zugegebenen Massen während der manuellen Injektion bzw. der Injektion mit Hilfe der Chemspeed ASW2000. Die genauen Pipettierparameter und die Einzelwerte sind dem experimentellen Teil zu entnehmen. Die verwendeten Einzelpipettiervolumina sind mit in Klammern angegeben [mL]. (\* Ersatzsubstanz EG verwendet).

Substanz (Volumen, Soll)	Handinjektion Gewicht [g]	Handinjektion (Volumen, Ist)	STW [%]
ODE(35 mL)	27.8 ± 0.17	35.2 ± 0.22	1.23
MeOL (3 mL)	2.54 ± 0.02	2.82 ± 0.02	1.25
MeOL (14 mL)	11.6 ± 0.02	12.9 ± 0.02	0.33
TOP (5 mL)	4.25 ± 0.01	5.11 ± 0.01	0.41

Substanz (Volumen, Soll)	Roboterinjektion Gewicht [g]	Roboterinjektion (Volumen, Ist)	STW [%]
ODE(35 mL (3x10 + 1x5))	27.4 ± 0.01	34.7 ± 0.01	0.07
MeOL (3 mL (3.20))	2.56 ± 0.01	2.84 ± 0.01	0.30
MeOL (14 mL (2x7.30))	11.7 ± 0.01	13.0 ± 0.01	0.22
TOP* (5 mL (5.10))	4.17 ± 0.01	5.02 ± 0.01	0.21

Abb. 122 und Tab. 23 zeigen sowohl für die manuelle als auch für die Roboterinjektion eine geringe STW in den erhaltenen Ergebnissen. Das Lösemittel ODE wurde mit einer 20 mL-Spritze bei der Synthese von Hand einmal mit 15.0 mL und einmal mit 20.0 mL zudosiert. Mit der Chemspeed wurden dreimal 10.0 mL und einmal 5.00 mL in ein Falconröhrchen (45 mL) pipettiert. Durch die Injektion von ODE mit Hilfe des Spritzensystems der Chemspeed konnte die STW von 1.23 % auf 0.07 % reduziert werden. Ebenso konnte die STW in den Volumina der MeOL<sub>2</sub>-Lösungen und von TOP deutlich verringert werden. Im Fall der Oleatpräkursoren wurden 14.0 mL mit einer 20 mL-Spritze und 3.00 mL mit einer 5 mL Spritze pipettiert und abgewogen. Bei der Dosierung mit dem Pipettierroboter musste bedingt durch die installierten Spritzengrößen (10 mL und 1 mL) das

Volumen von 14.0 mL in zwei Pipettierschritte von jeweils 7.30 mL aufgespalten werden. Das Zusatzvolumen von je 300  $\mu\text{L}$  wurde verwendet, um den Ist-Wert an denjenigen der manuellen Injektion anzugleichen. Gleiches Verfahren wurde für den Oleatpräkursor mit einem Volumen von 3.00 mL (+ 200  $\mu\text{L}$  Zusatzvolumen) und für TOP verwendet (+ 100  $\mu\text{L}$  Zusatzvolumen). Der Vergleich zwischen den Injektionen des Chalkogenpräkursors erfolgte in der Chemspeed mit dem nahezu gleichviskosen, aber luftstabilen und untoxischen EG. Um diese Werte besser miteinander vergleichen zu können, wurden die erhaltenen Massen wieder mit der vom Hersteller angegebenen Dichte rückgerechnet. Durch die Nutzung des Syntheseroboters ASW2000 konnte in allen Pipettiervorgängen die Genauigkeit erhöht und die Reproduzierbarkeit verbessert werden. Nach Vorversuchen zur Findung der besten Parameter konnten alle STWs bei Injektion von Lösemittel, MeOL<sub>2</sub>- und Chalkogenpräkursor um einen signifikanten Faktor von mindestens 1.5 und höchstens 17.6 verringert werden.

## 2.7.6 Proof of Principle des Parallelreaktorsystems und der Robotersynthesen

Wie in Kapitel 2.7.5.3 „Abkühlkurven Parallelreaktoren“ erwähnt, wurde bei der HT-Synthese der CdS-Standards eine sequentielle Kühlung gewählt, um eine vergleichbare Abkühlung aller Systembestandteile zu gewährleisten. Zur Schaffung gleicher Reaktionsbedingungen und zum Angleichen des thermischen Einflusses der Kopplungspartner wurden die vier verwendeten Reaktoren, wie in Abb. 123 (links) gezeigt, in einer Linie angeordnet und jeweils mit einem leeren Reaktor ohne Deckel und Inhalt verknüpft. Die Abkühlkurven während der Partikelsynthesen sind in Abb. 123 (rechts) gezeigt. Es ist klar ersichtlich, dass in allen vier Fällen nahezu deckungsgleiche Kühlkurven erhalten wurden und somit die thermischen Bedingungen innerhalb der Reaktoren als identisch angenommen werden können. Zusammen mit den gekoppelten Reaktoren gleichen sich die Kühlkurven aufgrund der zusätzlichen thermischen Masse mehr aneinander an und die STWs werden geringer als im Fall der Einzelreaktortestungen. Die Verlängerung der Abkühldauer durch die höhere Masse bedingt die leicht erhöhte Zeitdauer der Reaktorkühlung von ungefähr 320 s bis 50 °C. Zu bemerken ist, dass der gekoppelte leere Reaktor durch seinen „langsamen“ Wärmeübertrag dazu führt, dass nur nach sehr langen Kühlzeiten von ca. 570 s eine Temperatur von weniger als 33 °C erreicht werden kann. Die STWs zwischen den Kühltemperaturen bei der Synthese der CdS-Standards liegen dementsprechend bei Werten zwischen 2.51 % und 4.71 % weit unterhalb denen der Einzeltestung. Ein Überblick über die gemittelten Abkühlzeiten und den daraus resultierenden STWs ist in Tab. 24 gegeben.

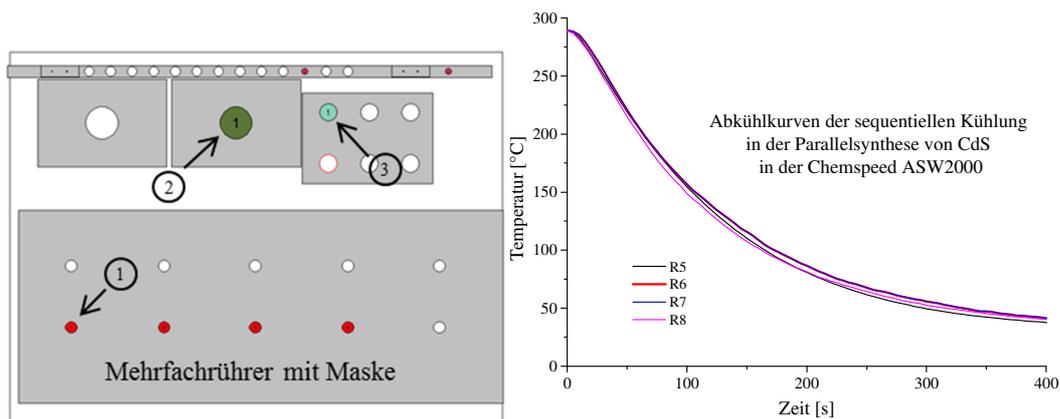


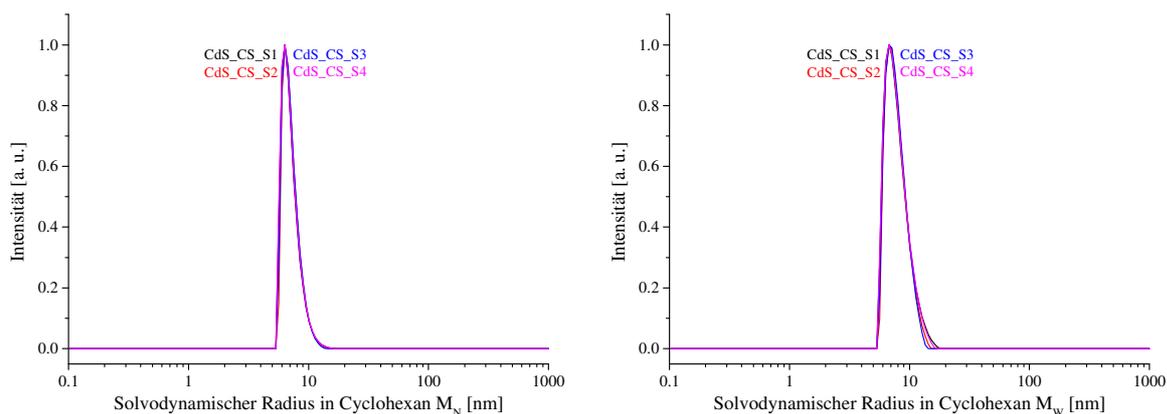
Abb. 123: **Links:** Schematische Darstellung der Chemspeed ASW2000-Arbeitsplattform zur Durchführung der Parallelsynthese der vier CdS-Standards nach der Proof of Principle-Synthesevorschrift, vgl. Kapitel 3.3.11 „Robotersynthese CdS-Standards“. Gezeigt sind die Positionen der Injektionssepten (1), die Position des CdOL<sub>2</sub>-Präkursors (2) und des TOPS (3). **Rechts:** Vergleich der Abkühlkurven der vier zur Parallelreaktion von CdS verwendeten Reaktoren R5, R6, R7, R8 bei thermischer Kopplung mit jeweils einem leeren Reaktor ohne Deckel.

Tab. 24: Abkühlzeiten und deren STWs der Reaktoren in der Parallelsynthese der vier CdS-Standards auf der Chemspeed ASW2000-Plattform.

Temperatur	Mittelwert Abkühlzeit	STW	STW
270 °C	18.7 s	0.77 s	4.09 %
260 °C	24.9 s	0.89 s	3.55 %
250 °C	30.6 s	1.04 s	3.40 %
200 °C	61.5 s	1.55 s	2.51 %
170 °C	84.6 s	2.63 s	3.10 %
150 °C	103 s	3.14 s	3.04 %
100 °C	167 s	5.05 s	3.02 %
70 °C	234 s	8.32 s	3.55 %
50 °C	317 s	15.0 s	4.71 %

## 2.8 Robotersynthesen

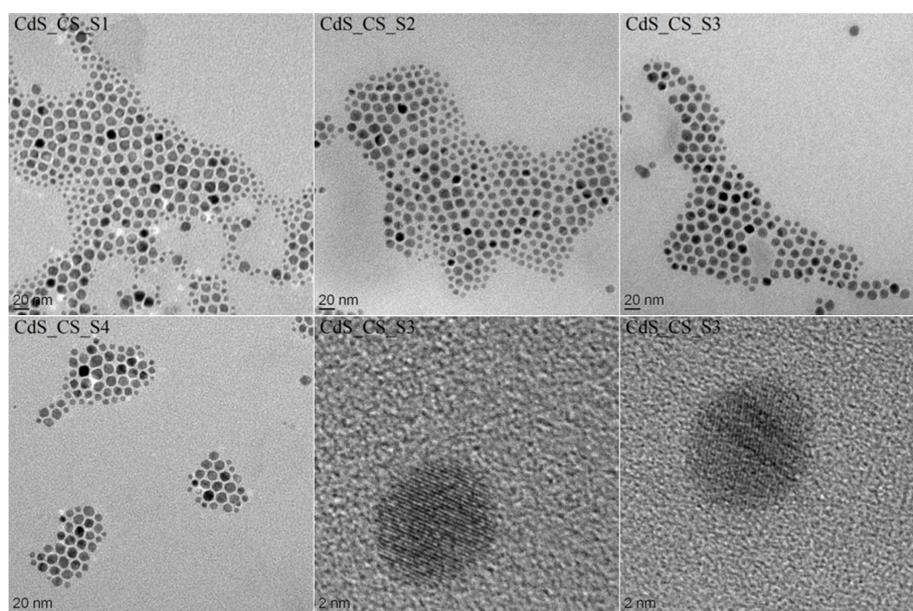
Nachdem der Reaktorbau abgeschlossen, alle vorgesehenen Tests durchgeführt und alle notwendigen Komponenten zusammengestellt worden waren, siehe Kapitel 2.7 „Planung, Konstruktion und Aufbau eines LTM-Reaktors und einer Parallelreaktoreinheit zur Synthese von ÜMCs“, war der letzte Schritt der Arbeit, eine Parallelsynthese nach der CdS-Standard-Vorschrift durchzuführen und auszuwerten. Dazu wurde wie in Kapitel 2.3 „Proof of Principle“ beschrieben vorgegangen und es wurden gleiche Volumina der PLs (35.0 mL ODE, 5.00 mL TOPS-PL, 14.0 mL CdOL<sub>2</sub>) und Reaktionsbedingungen verwendet (290 °C, 30 min). Die in der Mehrfachreaktoreinheit hergestellten Proben werden durch den Zusatz des Kürzels „CS“ für Chemspeed gekennzeichnet. Die genaue Durchführung mit Pipettierparametern inklusive einer kurzen Erläuterung der verwendeten Programme ist in Kapitel 3.3.11 „Robotersynthese CdS-Standards“ beschrieben. Nach beendeter Synthese wurden den Reaktionsgefäßen Proben zur Bestimmung der solvodynamischen Radien mittels DLS entnommen. Die synthetisierten Nanopartikel wurden mit Hilfe medizinischer Spritzen aus den Reaktionskammern entfernt und in Ethanol ausgefällt. Die Aufreinigung erfolgte nach der in Kap. 3.3.4 „Reaktivitätstests-Synthesevorschrift“ beschriebenen Methode. Die Ergebnisse der DLS sind in Abb. 124 gezeigt und in Tab. 25 zusammengefasst. Allen Radienverteilungen ist gemein, dass sie sowohl in zahlen- als auch in massengewichteter Form ein leichtes Tailing aufweisen. Ganz klar ist ersichtlich, dass beide Gewichtungsarten nahezu deckungsgleiche Kurven hervorbringen, mit Maxima zwischen 7.00-7.11 nm bzw. 7.69-7.78 nm und einem gemittelten Partikeldurchmesser von  $M_N = 14.1 \pm 0.10$  nm bzw.  $M_W = 15.5 \pm 0.08$  nm. Die STW liegt in der Robotersynthese bei sehr geringen Werten von 0.69 % bzw. 0.51 %.



**Abb. 124:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS\_CS\_S1 (schwarz), CdS\_CS\_S2 (rot), CdS\_CS\_S3 (blau) und CdS\_CS\_S4 (rosa), gemessen in Cyclohexan.

Ebenso wie die Ergebnisse der DLS zeigen auch die TEM-Aufnahmen, siehe Abb. 125, ununterscheidbares Verhalten. In allen Standards liegen, wie bereits in den manuellen

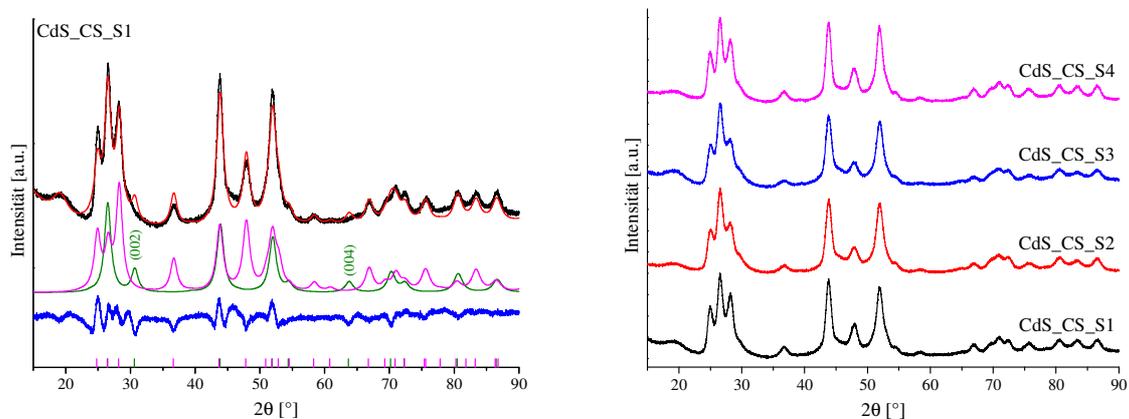
Synthesen beobachtet, kleine und große Partikel mit sphärischer Geometrie vor. Die Versuche in der Chemspeed liefern dabei einen deutlich erhöhten Anteil an kleineren Partikeln. Dieses Verhalten könnte damit zusammenhängen, dass die Injektionsgeschwindigkeit der Chemspeed ASW2000 geringer als die in einer manuellen Synthese war, Die Durchmesser variieren zwischen ca. 5-6 nm bzw. ca. 10-15 nm. Die Partikel mit den kleineren Durchmessern lagern sich dabei um die nebeneinanderliegenden größeren Partikel herum an. Innerhalb der größeren Partikel zeigen sich teilweise zweidimensional hexagonale Anordnungen, welche auftreten, wenn sich Partikel mit sehr gleichen Größenverhältnissen nebeneinander zusammenlagern. Aufgrund der geringsten Hintergrundaktivität des Kohlenstofffilms auf den TEM-Grids und aufgrund des besten Kontrasts wurden die beiden Aufnahmen mit der höchsten Vergrößerung an CdS\_CS\_S3 durchgeführt. Diese belegen durch die Sichtbarkeit der Netzebenen deutlich die hohe Kristallinität der Proben.



**Abb. 125:** TEM-Aufnahmen der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards, oben links: CdS\_CS\_S1; oben Mitte: CdS\_CS\_S2, oben rechts, unten Mitte und unten rechts: CdS\_CS\_S3, unten links CdS\_CS\_S4.

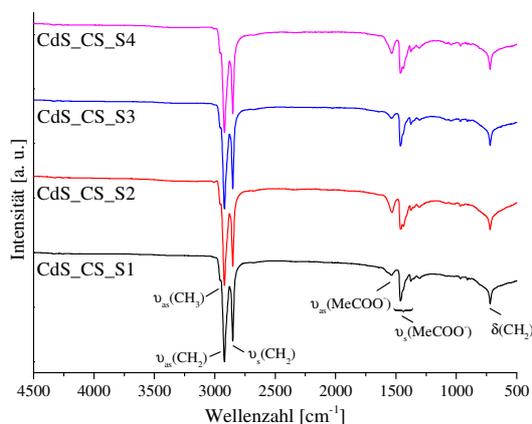
Die Rietveldverfeinerung (rot) des Röntgendiffraktogrammes von CdS\_CS\_S1 (schwarz, links) und die normierte Auftragung aller Chemspeed-Standards (rechts) sind in Abb. 126 dargestellt. Auch hier zeigt sich grundsätzlich gleiches Verhalten. Aus den Diffraktogrammen geht hervor, dass sich wie im Fall der manuellen Synthesen Partikel gebildet haben, welche viele Stapelfolgefehler aufweisen und eine anisotrope Verschiebung der beiden im kubischen auftretenden Reflexe (002) und (004) zeigen. Mit Rücksichtnahme auf den erhöhten Untergrund findet sich ein leicht erhöhter kubischer Anteil von ca. 34 % und demzufolge ein hexagonaler Anteil von 66 % (manuelle Synthese 75 % hexagonal). Weitere Auswertungen und Erklärungen zu dieser Kristallstrukturproblematik sind im Kapitel 2.3 „Proof of Principle“ dargelegt. Die KGs wurden in der Verfeinerung miteinander gekoppelt und es wurde ein nahezu mit der manuellen Synthese übereinstimmender Wert von  $10.4 \pm 0.2$  nm

berechnet. Wird dieser Mittelwert mit den im TEM ersichtlichen Partikelradien verglichen, so zeigt sich, dass die errechnete KG damit im Einklang ist, sofern berücksichtigt wird, dass Nanopartikel in zwei verschiedenen Größenordnungen entstanden sind.



**Abb. 126:** Links: Diffraktogramm von CdS\_CS\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot) mit den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von kubischem CdS ( $Fm\bar{3}m$ ) ICSD# 29278 (rosa) und CdS ( $P6_3mc$ ) ICSD# 31074 (olivgrün) und der Differenzkurve (blau). Rechts: Normierte Auftragung der Diffraktogramme der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS\_CS\_S1 (schwarz), CdS\_CS\_S2 (rot), CdS\_CS\_S3 (blau) und CdS\_CS\_S4 (rosa).

Auch die ATR-IR-Spektren weisen, wie Abb. 127 zeigt, keinerlei Unterschiede zueinander auf. Es sind keine Estergruppen zwischen  $1140-980\text{ cm}^{-1}$  im Schwingungsbild zu sehen und es ist eine leicht variierende Intensität der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylgruppe bei  $1530\text{ cm}^{-1}$ , welche im Allgemeinen ein eher schwaches Signal liefert, ist zu erkennen. Neben der symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylgruppe mit Maximum bei ca.  $1460\text{ cm}^{-1}$  und der symmetrischen C-H-Deformationsschwingung bei ca.  $1375\text{ cm}^{-1}$  wird das Spektrum zwischen  $3000-2000\text{ cm}^{-1}$  und  $723\text{ cm}^{-1}$  von den Schwingungen der Methylengruppen bzw. der C-H-Out-of-Plane-Deformationsschwingung der Methylgruppe begrenzt.



**Abb. 127:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS\_CS\_S1 (schwarz), CdS\_CS\_S2 (rot), CdS\_CS\_S3 (blau) und CdS\_CS\_S4 (rosa). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.

Die Bestimmung der Elementzusammensetzung mittels ICP-MS, im Überblick in Tab. 25, liefert dagegen schwankende Werte mit für die Cadmiumverbindungen ungewöhnlich großem Fehler. Auch nach neuer Probenvorbereitung, beginnend beim Aufschluss eines anderen Äquivalentes der jeweiligen Ursubstanzen der gleichen Probe, konnte der erhaltene Messfehler nicht verringert werden. Mit Werten zwischen  $\text{Cd}_{1\pm 0.02}\text{S}_{0.93\pm 0.16}$  für CdS\_CS\_S2 und  $\text{Cd}_{1\pm 0.10}\text{S}_{0.79\pm 0.44}$  für CdS\_CS\_S4 liegen CdS\_CS\_S3 mit  $\text{Cd}_{1\pm 0.04}\text{S}_{0.89\pm 0.24}$  und CdS\_CS\_S1 mit  $\text{Cd}_{1\pm 0.04}\text{S}_{0.88\pm 0.45}$ . Dennoch liegt in allen Standards der gefundene Metallwert wie erwartet über dem Gehalt des Schwefels.

**Tab. 25: Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS\_CS\_S1, CdS\_CS\_S2, CdS\_CS\_S3 und CdS\_CS\_S4.**

Standard	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]	
CdS_CS_S1	$7.01 \pm 0.16$	$7.78 \pm 0.21$	$\text{Cd}_{1\pm 0.04}\text{S}_{0.88\pm 0.45}$
CdS_CS_S2	$7.11 \pm 0.15$	$7.76 \pm 0.19$	$\text{Cd}_{1\pm 0.02}\text{S}_{0.93\pm 0.16}$
CdS_CS_S3	$7.06 \pm 0.15$	$7.69 \pm 0.18$	$\text{Cd}_{1\pm 0.04}\text{S}_{0.89\pm 0.24}$
CdS_CS_S4	$7.00 \pm 0.16$	$7.76 \pm 0.21$	$\text{Cd}_{1\pm 0.10}\text{S}_{0.79\pm 0.44}$

Die Ergebnisse der Robotersynthesen zeigen deutlich, dass die erhaltenen Resultate eine stark erhöhte Reproduzierbarkeit im Vergleich zur manuellen Synthese aufweisen. Während sich für die CdS-Standards, welche durch eine manuelle Synthese hergestellt wurden, in den DLS-Messungen ein gemittelter solvodynamischer Durchmesser von  $17.8 \pm 0.33$  nm ( $M_N$ ) mit einer STW von 3.71 % ergibt, so wurde in den Robotersynthesen ein Mittelwert von  $14.1 \pm 0.1$  nm erhalten und die STW konnte um einen Faktor von ca. 5 auf 0.69 % verbessert werden. Wird der massengemittelte solvodynamische Durchmesser betrachtet, so reduziert sich die STW sogar von 3.37 % auf 0.51 %. Die TEM-Aufnahmen der im Mehrfachreaktorsystem hergestellten CdS\_CS-Standards zeigen dabei neben Partikeln im Größenbereich von 10-15 nm auch kleine Teilchen zwischen 5-6 nm. Beim Vergleich der vier Proben untereinander kann kein Unterschied festgestellt werden. Die hohe Einheitlichkeit zeigt sich vor allem in den größeren Partikeln, welche immer wieder Ausschnitte einer zweidimensional dichtesten Packung aufweisen. Die Röntgendiffraktogramme der manuell hergestellten und durch den Roboter synthetisierten Produkte weisen große Ähnlichkeit auf. Alle Produkte zeigen vor allem in den kubischen Phasenanteilen Stapelfolgefehler, welche zu den diskutierten Reflexverschiebungen führen und somit eine genaue rechnerische Anpassung der Messdaten derzeit unmöglich machen. Mit ca. 33 % ist ein leicht erhöhter kubischer Anteil in den Proben aus der Chemspeedsynthese zu finden (manuelle Synthese 25 % kubisch). Ebenso zeigt sich der positive Einfluss des Robotersystems in der Produktzusammensetzung. Während die manuelle Synthese eine gemittelte Summenformel von  $\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.80}$  aufweist, so konnte der Schwefelgehalt im Mittel auf eine Zusammensetzung von  $\text{Cd}_{1\pm 0.01}\text{S}_{0.87}$  erhöht werden. Somit kann schlussgefolgert werden, dass die stark

erniedrigte STW in der DLS in Kombination mit den nicht zu unterscheidenden Erscheinungen der Partikelproben in den TEM-Aufnahmen die Tauglichkeit des Systems zur Darstellung von ÜMCs nicht nur bestätigt, sondern die auf manuellem Weg erhaltenen Ergebnisse in ihrer Reproduzierbarkeit deutlich verbessert und somit als ideales Werkzeug zur Verwendung in einem kombinatorischen HT-Experiment dienen kann.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit den ausführlichen Versuchsreihen zur Herstellung der PLs sowohl auf der Metall- als auch auf der Chalkogenseite und den Synthesen im Bereich der Metallmischchalkogenide sowie der Mischmetallsulfide unserer Kenntnis nach mit der hier entwickelten HIM-Syntheseroute erstmals die Möglichkeit gegeben ist, eine kombinatorische HT-Suche nach Nanochalkogenidkatalysatoren für Brennstoffzellenanwendungen zu beginnen. Durch den Aufbau eines Hochtemperaturparallelreaktorsetups und dessen Integration in die Arbeitsplattform der Chemspeed ASW2000 ist zudem ein Synthesetool geschaffen und getestet worden, welches eine sehr gut reproduzierbare und hohe Abkühlleistung aufweist, die es ermöglicht, die gewünschten Katalysatoren in kurzer Zeit und mit hoher Effizienz herzustellen.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Analysengeräte und Probenvorbereitung

#### 3.1.1 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

##### 3.1.1.1 $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ - und $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz-Kernresonanzspektrometer AV 400 der Firma Bruker gemessen. Die Aufnahmen erfolgten bei 400.13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100.61 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) und 161.98 MHz ( $^{31}\text{P}$ ). Als Lösemittel wurde, soweit nicht anders erwähnt, deuteriertes Chloroform eingesetzt und zur Kalibrierung auf einen Wert von 7.26 ppm ( $^1\text{H}$ ) bzw. 77.0 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) gesetzt. Zur Kalibrierung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde der vom Geräteverantwortlichen, Herrn Dr. Josef Zapp, kalibrierte Spektrum-Referenz-Wert des Spektrometers selbst verwendet. Im Fall der Phosphine TOPS, TOPSe und TOPTe wurde während den Messungen zusätzlich das TOP-Edukt-Signal als Referenz verwendet. Die erhaltenen Spektren wurden mittels der Software ACDLabs 1D NMR Viewer 12.01 ausgewertet.<sup>[339]</sup>

##### 3.1.1.2 $^{33}\text{S}$ -, $^{77}\text{Se}$ - und $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektroskopie

$^{33}\text{S}$ -NMR-,  $^{77}\text{Se}$ -NMR- und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektren wurden mit einem 500 MHz-Kernresonanzspektrometer Avance 500 in einem 5 mm-BBO-Probenkopf der Firma Bruker gemessen. Die Aufnahmen erfolgten bei 30.71 MHz ( $^{33}\text{S}$ ), 76.31 MHz ( $^{77}\text{Se}$ ) und 126.24 MHz ( $^{125}\text{Te}$ ). Als Lösemittel wurde, soweit nicht anders erwähnt, deuteriertes Chloroform eingesetzt und zur Kalibrierung in Referenz zu Ammoniumsulfat, Diphenyldiselenid und Diphenylditellurid gemessen.  $^{33}\text{S}$ -NMR-Spektren wurden zur Unterdrückung des *Acoustic Ringing* mit einer *Aring2*-Sequenz,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  zur Kopplungseinschränkung mit einer *Zggg30*-Sequenz gemessen. Die erhaltenen Spektren wurden mittels der Software ACDLabs 1D NMR Viewer 12.01 ausgewertet.<sup>[339]</sup>

##### 3.1.1.3 NMR-Spektroskopie: Allgemeines

Die Bedeutung der zur Auswertung der Spektren verwendeten Abkürzungen sind folgende: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dublett, dq = Dublett von Quartett, tt = Triplett von Triplett, tq = Triplett von Quartett.

Die chemischen Verschiebungen der Signale sind  $\delta$ -Werte und in ppm angegeben.

### 3.1.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Durchführung von dynamischen Lichtstreuexperimenten wurde ein ALV/CGS-3 Compact Goniometer System der Firma ALV-Laser genutzt. Ein 22 mW-HeNe-Laser fungiert als Lichtquelle. Der auf APD basierende SP-Detektor und der ALV-5000/EPP Korrelator werden über eine ALV/LSE-5003 Elektronik angesteuert. In Glasküvetten wurden von allen nativen Proben in Abhängigkeit ihres Partikelgehaltes jeweils 100-200  $\mu\text{L}$  mit 1.50 mL Cyclohexan verdünnt und 5 min ruhen gelassen. Als Badflüssigkeit wurde Toluol bei einer Messtemperatur von 23 °C verwendet. Die Messzeit jeder Probe betrug 225 s (15 Runs mit jeweils 15 s) und die Messung erfolgte in einem 90° Winkel. Die Messergebnisse wurden mit der ALV-Correlator Software Version 3.0 ausgewertet, wobei der Auswertebereich von 0.001-100 ms Decayline-Zeit betrug.<sup>[340]</sup> Die in den Messwerten angegebenen Fehler sind die von der Auswertesoftware beim Anfitten der Daten errechneten relativen Peakweiten, welche einheitslos angegeben sind.

### 3.1.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer Vertex 70 der Firma Bruker genutzt. Als IR-Quelle dient ein Globar, bestehend aus Siliciumcarbid. Kaliumbromid wird als Strahlenteiler genutzt. Das ROCKSOLID-Interferometer arbeitet über zwei goldbeschichtete, bewegliche Würfeleckenspiegel. Zur Auswertung der Rohdaten wurde die Software Bruker OPUS 6.5 verwendet.<sup>[341]</sup> Feststoff- und Flüssigkeitsmessungen wurden mittels einer Platinum ATR 225 ATR-Einheit (Diamant-Kristall) in Reflexion durchgeführt und mit einem bei RT betriebenen Detektor des Typs DLaTGS erfasst. Die gezeigten Messkurven wurden nicht geglättet und weisen somit durch die Änderung der Raumtemperatur bedingten Schwingungsbanden im Bereich von 3400-4000  $\text{cm}^{-1}$  und 1250-2000  $\text{cm}^{-1}$  (Wasser) sowie 3500-3750  $\text{cm}^{-1}$  und 2250-2400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ) auf. Alle gezeigten Spektren stellen in Reflexion gemessene Differenzspektren dar, bei welchen ein Hintergrundspektrum zur Verringerung der Untergrundabsorptionen mit leerer Messfläche diente. Die getrockneten Proben wurden mit Spateln möglichst flächendeckend auf das Diamantfenster aufgebracht und nach der Messung mit *n*-Pentan entfernt. Der Wellenzahlbereich betrug 4500-500  $\text{cm}^{-1}$ , die Auflösung 4  $\text{cm}^{-1}$  und die Scananzahl 16 Zyklen.

### 3.1.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Eine Anlage des Typs TGA/DSC 1/HT/266 der Firma Mettler Toledo wurde zur Durchführung der thermogravimetrischen Analysen genutzt. Als Probenträger wurde eine Tiegelkombination, bestehend aus einem 70  $\mu\text{L}$  in einem 150  $\mu\text{L}$  Korundtiegel verwendet.

Die Zuleitung der Gase erfolgte über einen Gas-Controller GC 10 (Mettler Toledo). Alle Messungen wurden mit einer Aufheizrate von 2 °C/min bei einem Gesamtstrom von 50 mL/min, bestehend aus 30 mL/min Reaktivgas (synthetischer Luft) und 20 mL/min Trägergas (Stickstoff), durchgeführt. Nach der Aufheizung auf 650 °C wurde eine Abkühlrate von 20 °C/min bei gleicher Gaszusammensetzung gewählt. Um den während den Messungen entstehenden Auftrieb für die Datenaufnahme mit einbeziehen zu können, wurden jeweils vor und nach den Messungen zwei leere Tiegelkombinationen mit demselben Temperaturprogramm vermessen und die resultierenden Messkurven von den später erhaltenen Messdaten subtrahiert. Zur Auswertung der Rohdaten wurde die Software Star<sup>e</sup> System Version 12.00a genutzt.<sup>[342]</sup>

### 3.1.5 TGA mit Massenspektrometrie TGA (TGA-MS)

Um die Zersetzungsgase, welche während den TGA-Messungen der MeOL<sub>2</sub>-Präkursoren gebildet werden, identifizieren zu können, wurde ein QMS 200 M2 Quadrupol-Massenspektrometer Prisma<sup>TM</sup> der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH verwendet. Gemessen wurde dabei im Massenbereich von 1-200 u und als Detektionsart wurde Faraday ausgewählt. Die beheizte Kapillare von der TGA- zur MS-Einheit wurde auf 200 °C gehalten. Als Messmodi wurde „Multiple Ion Detection“ mit einer Dwelltime von jeweils 50 ms festgelegt. Als Ionen wurden die Substanzen Wasser, Stickstoff, Kohlenstoffmonooxid, Sauerstoff, ÖS 1, ÖS-Fragment 2, CO<sub>2</sub> und ÖS-Fragment 3 bei 18 u, 28 u, 29. u, 32 u, 41 u, 43 u, 44 u und 55 u gemessen. Die erhaltenen Rohdaten wurden mittels der Software Quadstar 422 ausgewertet und bearbeitet.<sup>[343]</sup>

### 3.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem TEM Jeol JEM-2100 Transmissionselektronenmikroskop mit LaB<sub>6</sub>-Emitter als Elektronenquelle durchgeführt. Das Elektronenmikroskop arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 80 kV und 200 kV und es kann eine Vergrößerung von bis zu 1500000 erreicht werden. Der minimale Sondendurchmesser beträgt 1.5 nm und die Punktauflösung 3.1 Å. Zur Bildakquisition wurde eine Gatan MultiScan Kamera Modell 794 genutzt. Die Proben wurden je nach Reinheit entweder aus der Mutterlauge mit *n*-Pentan 1:50 verdünnt oder nach Aufreinigung und Trocknung in *n*-Pentan im Ultraschallbad 15 min redispergiert und mittels Eppendorfpipetten auf die glänzende Seite des Metallgrids gegeben. Zum Einsatz kamen je nach Anwendung entweder Cu-Grids mit Kohlenstofffilm oder Au-Grids mit Formvar-Beschichtung (Firma Piano GmbH, 400 Mesh), welche je nach Messmethode mit einem Einfach- oder Fünffachobjekthalter (Jeol) in die Messkammer eingeschleust wurden. Zur Elementanalyse mittels EDX verfügt das Gerät über ein energiedispersives Röntgenspektrometer des Typs INCA der Firma Oxford Instruments.

Die Messungen wurden als Punktanalysen mit einer Messzeit von 60 s durchgeführt. Die gemessenen Spektren wurden mit dem Peak-zu-Untergrund-Modell und anschließender ZAF-Korrektur ausgewertet.

### **3.1.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Ein Rasterelektronenmikroskop REM JEOL SEM-7000 mit einer JEOL in-lens Schottky-Feldemissionselektronenquelle diente zur Aufnahme der REM-Bilder. Die Beschleunigungsspannung liegt bei Werten zwischen 0,5 kV und 30 kV, womit eine Vergrößerung bis zu 1000000 und damit eine Auflösung von 1,2-3,0 nm erreicht werden kann. Der maximale Sondenstrom beträgt 200 nA. Mittels eines energiedispersiven Röntgenspektrometers Genesis 200 der Firma EDAX können Elementanalysen durchgeführt werden. Alle Analysen wurden als Punktanalysen mit einer Messzeit von 300 s angefertigt. Die gemessenen Spektren wurden mit dem Peak-zu-Untergrund-Modell und anschließender ZAF-Korrektur ausgewertet. Die verwendeten Aluminiumprobenträger wurden jeweils dreimal mit Aceton und Essigester im Ultraschallbad für 3 min gereinigt und die Proben mittels Nickelspateln je nach ihrer Konsistenz direkt auf den Träger oder mit Hilfe von Kohlenstoffklebefilm aufgebracht. Alle gemessenen Proben wurden auf einem Sechsfach-Objekträger (Jeol) in das Elektronenmikroskop eingeschleust. Zur Herstellung von Standards wurden die Pulver für 30 min auf Stufe 10 in der Kugelmühle vermischt.

### **3.1.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Zu den Gelpermeationschromatographiemessungen wurde eine SDV Säule der Firma PSS mit einer Partikelgröße von  $10^5$  Å gewählt (Trennbereich 1000-1000000 Da). Zur Detektion wurde ein RI-Detektor 2410 der Firma Waters verwendet. Der Fluss wurde mit einer Viscotek 1121 isokratischen GPC Pumpe auf 1 mL/min des Eluenten Hexan festgelegt. Die Probenaufgabe von 20 µL erfolgte mit einem Spark Endurance Autosampler. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit der Software WinGPC UNITY der Firma PSS-Polymer Standard Service-USA.<sup>[344]</sup>

### **3.1.9 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Röntgenbeugungsdiffraktogramme wurden entweder mit einem Pulverdiffraktometer des Typs X'Pert der Firma PANalytical oder mit einem Pulverdiffraktometer des Typs D8 der Firma Bruker aufgenommen. Beide Diffraktometer verfügten über Theta-Theta-Goniometer und waren dafür ausgelegt, die Proben in Form von waagrecht liegenden Reflexionspräparaten zu messen. Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung der Wellenlänge 1,54056 Å wurde dabei durch Cu-Feinfokusröntgenröhren erzeugt. Primärseitig verfügte das X'Pert-Diffraktometer

über keinen Monochromator und maß mit einer Schrittweite von 0.0131 °/min. Das D8-Diffraktometer war mit einem Göbelspiegel als Monochromator ausgestattet und wurde mit einer Schrittweite von 0.0133 °/min betrieben. Bei beiden Diffraktometern wurde eine Standardmesszeit von 2 h gewählt. Als Probenträger wurden in beiden Fällen PMMA-Halter verwendet, in welche die getrockneten Proben plan eingestrichen wurden. Proben, bei welchen während der Synthese zu wenig Substanz zur Standardmessung erhalten wurde, wurden in *n*-Pentan dispergiert und auf Silicium-Einkristallträger aufgetropft. Zur Identifizierung der erhaltenen Phasen wurde das Programm X'Pert High Score Plus Version 2.2c von PANalytical und zur Durchführung der Rietveldverfeinerung TOPAS Version 4.2 von Bruker verwendet.<sup>[345,346]</sup>

### 3.1.10 Viskosimetrie

Zur Bestimmung der kinematischen Viskosität verschiedener Reagenzien und Lösungen wurde ein Viskositätsmessgerät der Firma Schott AVS 350 mit Ubbelohde-Kapillarviskosimeter, einem Messstativ und einem Thermostat CT 52 verwendet. Die verwendete Kapillare wies eine Viskosimeter-Konstante von 0.004907 mmPas<sup>2</sup> auf. Für die Messungen wurden jeweils ca. 20.0 mL der frisch hergestellten Lösungen verwendet, sodass der Konus der Flüssigkeit zwischen den Markierungen der genutzten Kapillare lag. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt und dreimal wiederholt. Die Viskosimeterkapillare wurde mit Aceton gereinigt und vor jeder Messung 30 min im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

### 3.1.11 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Zur Aufnahme von Röntgenfluoreszenzspektren wurde ein Eagle II  $\mu$ -Probe der Firma EDAX verwendet, welches über die Software Vision 32 Version 3.5 gesteuert wurde.<sup>[347]</sup> Als Strahlungsquelle wurde eine Rh-Feinfokusröntgenröhre mit einer Anregungsspannung von 40 kV und einem Stromfluss von 220  $\mu$ A genutzt. Sofern keine signifikanten Abweichungen der Ergebnisse vorlagen, wurden die Aufnahmen jeder Probe an jeweils zwei Orten mit einer Messzeit von 60 s ausgeführt und energiedispersiv detektiert. Alle Proben wurden in die Vertiefungen einer PMMA-Probenbibliothek so eingefüllt, dass die dafür verwendeten Vertiefungen einen konstanten Füllgrad aufwiesen. Die Messungen wurden nach dem Fundamentalparametermodell ausgewertet.

### 3.1.12 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Zur Aufnahme von Massenspektren wurde ein ICP-MS 7500cx der Firma Agilent verwendet. Die Messungen wurden als Triplikate mit Heliumkollisionszelle bei einer Plasmawatt von 1550 W und 100  $\mu$ s Messzeit durchgeführt. Der Trägergasstrom am Zerstäuber betrug 1.05 L/min und der Plasmagasfluss 15 L/min. Gemessen wurden die Isotope  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{125}\text{Te}$ . Als interne Standards dienten  $^{45}\text{Sc}$  und  $^{165}\text{Ho}$ . Alle Proben wurden in 5 mL Rollrandschnappdeckelgläser gegeben und mit 3.00 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt. Zum Aufschließen der Proben wurden diese in einem Edelstahlrack platziert, unter Schütteln auf ungefähr 80 °C erhitzt und 60 min auf dieser Temperatur gehalten. Für die Messungen wurden die Proben je nach Konzentration mit einem festen Volumen an Lösung der internen Standards (6.67 mL,  $c(^{45}\text{Sc}) = 10.0$  ppb und  $c(^{165}\text{Ho}) = 10.0$  ppb) und Wasser auf einen Konzentrationswert verdünnt, welcher innerhalb der Messstandardreihe lag. Als Urstandard wurde ein Multistandard (Konzentration je Element: 111 ppm) aus Einzelelementstandards (Konzentration: 1000 ppm) manuell zusammengestellt. Zur Kalibrierung wurden aus dem Urstandard drei Verdünnungen mit den Konzentrationen 37.0 ppm, 3.70 ppm und 370 ppb sowie zur Kontrolle zwei Blindproben hergestellt und vermessen. Zur Messung und Auswertung wurde das Programm ICP-MS MassHunter 4.1 Workstation software verwendet.<sup>[348]</sup>

### 3.1.13 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma wurde an einem Spektrometer Optima 2000 DV von Perkin Elmer durchgeführt. Die Messungen wurden als Triplikate mit Heliumkollisionszelle bei einer Plasmawatt von 1550 W und 100  $\mu$ s Messzeit durchgeführt. Der Trägergasstrom am Zerstäuber betrug 1.05 L/min und der Plasmagasfluss 15 L/min. Gemessen wurden dabei die Emissionslinien bei 228.802 nm (Cd), 226.502 nm (Cd), 180.699 nm (S), 181.975 nm (S), 182.037 nm (S), 196.026 nm (Se), 203.985 nm (Se), 225.902 nm (Te) und 238.578 nm (Te). Zum Aufschließen der Proben wurde die gleiche Prozedur verwendet wie in Kapitel 3.1.12 „*Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)*“ beschrieben. Die Proben wurden zur Messung auf Konzentrationen innerhalb des Kalibrierbereiches verdünnt. Als Standardlösung wurde aus den Einzelstandards von Cadmium, Schwefel, Selen und Tellur eine Multielementstandardlösung mit einer Konzentration von 100 ppb hergestellt. Daraus wurden fünf Kalibrierstandards mit den Konzentrationen 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 25 ppb und 50 ppb erstellt. Zum Verdünnen wurden entionisiertes Wasser und 65 %-ige  $\text{HNO}_3$  (ultrapure) verwendet ( $c(\text{HNO}_3) = 50$  g/L). Zur Messung und Auswertung wurde das Programm WinLab 32<sup>TM</sup> Version 2.8 verwendet.<sup>[349]</sup>

## 3.2 Weitere verwendete Geräte

### 3.2.1 Chemspeed ASW2000

Zur Durchführung der Robotersynthesen und Integration der Mehrfachreaktoranlage wurde eine Plattform des Typs Automated Synthesis Workstation ASW2000 der Firma Chemspeed Technologies AG verwendet. Eine Plexiglashaube ermöglicht es Synthesen unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Die ASW2000 verfügt über mehrere Eingänge, durch welche auch bei geschlossener Abdeckung auf einen Inertgas- oder Vakuumkreislauf zugegriffen werden kann. Ausgestattet mit einer 402 Syringe Pump (1 mL und 10 mL Spritze) und einem 233 XL Auto-Injector von Gilson Inc., können im gesamten Montagerahmen Flüssigkeiten gezielt und mit verschiedenen Geschwindigkeiten aufgenommen und abgegeben werden. Für die Vorversuche und die Partikelsynthesen wurde dafür mittels des Programms Chemspeed-G735 Software V2.10 eine an den ausgewählten Mehrfachrührer und die Reaktoren angepasste Umgebung erstellt und die zu den Reaktionen notwendigen Programmabläufe definiert.<sup>[350]</sup> Alle weiteren verwendeten Komponenten und besonderen Gegebenheiten sind aufgrund ihres Neuheitscharakters im Kapitel 2.7 „*Planung, Konstruktion und Aufbau eines LTM-Reaktors und einer Parallelreaktoreinheit zur Synthese von Übergangsmetallchalkogeniden*“ gesondert beschrieben.

### 3.2.2 Ultraschallbad und Ultraschallsonde

Zu Reinigungszwecken und zum Dispergieren der Nanopartikel in *n*-Pentan wurde ein mit entionisiertem Wasser befülltes Ultraschallbad Sonorex Super RK 103 H der Firma Bandelin verwendet. Die Betriebsfrequenz belief sich auf 35 kHz und die Ultraschall-Spitzenleistung betrug 560 W. Alle metallischen Reaktor- sowie Swagelockbauteile wurden einer Standardreinigungszurückführung unterzogen, bestehend aus abwechselnd dreimaligem Beschallen (5 min) unter Aceton und Essigester. Die Dispergierzeit belief sich auf 15 min. Um gegebenenfalls Agglomerate während den DLS-Messungen zu vermeiden, wurden diverse Partikeldispersionen vorher mit einer Ultraschallsonde CV 334, gekoppelt mit einem Ultraschallprozessor Gex 500 (SONICS®) der Leistung 500 W und einer Frequenz von 20 kHz bearbeitet. Standardmäßig betrug die Dispergierzeit 15 Pulse von je 10 s und 10 s Ruhephase, bei einer Amplitude von 25%.

### 3.2.3 Muffelofen

Zur thermischen Behandlung der Oleatpräkursoren an Luft wurde ein Muffelofen L15/11 mit Klapptür der Firma Nabertherm® verwendet. Der Ofen ist mit einer Boden- und

Deckenheizung ausgestattet und kann innerhalb von 90 min eine Maximaltemperatur von 1100 °C erreichen.

## **3.2.4 Temperaturregler und Heizquellen**

### **3.2.4.1 Temperaturregler und Heizquellen: Allgemeines**

Sowohl während der manuellen als auch während der Reaktorsynthesen wurden ausschließlich NiCr-Ni-Thermoelemente mit Edelstahlummantelung genutzt.

### **3.2.4.2 Manuelle Synthesen**

Zur gleichzeitigen Temperaturerzeugung und -regelung wurde eine Kombination aus verschiedenen großen Heizpilzen (KM-G1-100 mL, 120 W, LabHeat; KM-G2-250 mL, 180 W, LabHeat; G2-500 mL, 200 W, Hereaus) in Verbindung mit iTron 16 Reglern der Firma JUMO verwendet. Vor jeglicher Partikelsynthese wurden die Regler auf die Reaktionstemperatur getunt.

### **3.2.4.3 Reaktorsynthesen**

Jeder Reaktor wurde mit 2 Heizpatronen der Firma HS Heizelemente GmbH (Durchmesser 8.00 mm, Länge 40.0 mm, Betriebsspannung 230 V, Leistung 200 W) betrieben. Zur Steuerung wurden Regler dTron LR 316 der Firma JUMO genutzt.

## **3.2.5 Öldiffusionspumpenstand**

Zur Erzeugung des Vakuums bei allen manuellen Synthesen wurde ein Pumpenstand bestehend aus einer Drehschieberpumpe PK 4 Dp zur Erzeugung des Vorvakuums und einer Öldiffusionspumpe PDM 63 der Firma Ilmvac zur Erzeugung des Arbeitsvakuums genutzt. Zur Messung der Vakua wurde einerseits ein Pirani Messgerät TPG 201 (bis  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar) und andererseits ein Compact FullRange<sup>TM</sup> Gauge PKR 261 (bis  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar) verwendet.

## **3.2.6 Zentrifuge**

Zur Abtrennung der Nanopartikel aus dem Reaktionsmedium wurde eine Hermite Z 200 A Zentrifuge der Firma Hermle, kombiniert mit dem Sechsfach-Winkelrotor mit einem Kammervolumen von je 50 mL, genutzt. Als Zentrifugenröhrchen wurden dabei 45 mL große Polypropylenröhrchen von VWR verwendet. Die Partikel wurden je nach Abtrennbarkeit zwischen 3 und 10 min bei 6000 UpM sedimentiert.

### 3.2.7 Mehrfachrührer

Zum Durchmischen der Lösungen während der Parallelsynthesen im Mehrfachreaktorsystem wurde ein digitaler Mehrstellenmagnetrührer RO 10 mit 10 Rührstellen der Firma IKA<sup>®</sup> genutzt. Der Rührstellenabstand beträgt 9.00 cm und die Oberfläche besteht aus Edelstahl 1.4301. Die maximale Rührmenge liegt bei einem Gesamtvolumen von 4.00 L.

### 3.2.8 Kugelmühle

Zur Vermengung der pulverförmigen Proben kam eine Kugelmühle Pulverisette 7 der Firma Fritsch für 30 min bei höchster Leistungsstufe zum Einsatz. Dabei kamen Mahlbecher und -kugeln aus Achat sowie *n*-Pentan als Dispergiermittel zum Einsatz. Der Durchmesser der genutzten Kugel betrug 8.00 mm.

## 3.3 Synthesen und Probenvorbereitungen

Alle zur Synthese hergestellten Lösungen, sowohl von den MeOL<sub>2</sub>s als auch von den Chalkogenpräkursoren, wurden nicht hinsichtlich ihrer Ausbeute charakterisiert. Jegliche Syntheseschritte sind extra in einem einzigen Schlenkkolben durchgeführt worden und keines der eingesetzten Edukte verließ im Laufe der gesamten Darstellungen dieses Reaktionsgefäß. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass wie bei der Synthese der Vorstufen für die Analyse eine quantitative Ausbeute erhalten werden konnte. Die Ausbeuten an Nanopartikeln wurden nicht quantifiziert, da diese in direkter Verbindung zu deren Größe stehen und diese wiederum einen direkten Zusammenhang auf den relativen Gehalt an ÖS an deren Oberfläche aufweisen. So ist die Ausbeute direkt von der verwendeten Reaktionsdauer abhängig.

### 3.3.1 Metallpräkursoren-Synthesevorschriften

#### 3.3.1.1 Cadmium(II)oleat-Präkursorlösung und Cadmium(II)oleat für die Analyse

##### 3.3.1.1.1 Cadmium(II)oleat-Präkursorlösung

In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 2.31 g (18.0 mmol) CdO mit 17.0 g (19.1 mL, 54.0 mmol) ÖS und 55.9 g (70.9 mL, 221 mmol) ODE versetzt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive der Edukte dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Die Suspension wurde unter Schutzgas so lange auf 290 °C erhitzt, bis eine klare, farblose Lösung entstanden war. Im Anschluss wurde die Lösung 3 h bei 70 °C im HV absolutiert.

### *3.3.1.1.2 Cadmium(II)oleat für die Analyse*

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 380 mg (2.96 mmol) CdO und 6.57 g (7.41 mL, 5.92 mmol) ÖS vorgelegt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive der Edukte dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Unter Inertgas wurde die Suspension auf 290 °C erhitzt, bis eine klare, hochviskose, farblose Flüssigkeit entstanden war. Diese Flüssigkeit wurde auf RT abgekühlt und 3 h im HV getrocknet. Es wurden 1.99 g (2.95 mmol, 100 %) eines weißen, wachsartigen Feststoffes erhalten.

### **3.3.1.2 Mangan(II)oleat-Präkursorlösung und Mangan(II)oleat für die Analyse**

#### *3.3.1.2.1 Mangan(II)oleat-Präkursorlösung*

4.41 g (18.0 mmol) MnAc<sub>2</sub>-Tetrahydrat wurden in einem 250 mL Schlenkkolben vorgelegt und in 150 mL Eisessig gelöst. Nach der Zugabe von 17.0 g (19.1 mL, 54.0 mmol) ÖS wurde die Essigsäure bei 30 °C am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand schnellstmöglich an eine Schlenklinie transferiert und unter Argon gesetzt. Der Rückstand wurde in 55.9 g (70.9 mL, 221 mmol) trockenem ODE aufgenommen und bei 70 °C 1 h am HV gehalten. Nachdem die Lösung für 10 min auf 290 °C erhitzt wurde, wurde nochmals 2 h bei 70 °C am HV getrocknet. Als Produkt wurde eine rosafarbene bis leicht bräunliche Lösung erhalten.

#### *3.3.1.2.2 Mangan(II)oleat für die Analyse*

725 mg (2.96 mmol) MnAc<sub>2</sub>-Tetrahydrat wurden in einem 100 mL Schlenkkolben in 25.0 mL Eisessig gelöst und mit 6.57 g (7.41 mL, 5.92 mmol) ÖS versetzt. Am Rotationsverdampfer wurde die Essigsäure bei 30 °C entfernt und der leicht rosafarbene Rückstand wurde 3 h am HV getrocknet. Dabei wurden 1.81 g (2.93 mmol, 99 %) eines leicht rosafarbenen, wachsartigen Feststoffes als Produkt erhalten.

### **3.3.1.3 Eisen(II)oleat-Präkursorlösung und Eisen(II)oleat für die Analyse**

#### *3.3.1.3.1 Eisen(II)oleat-Präkursorlösung*

4.57 g (18.0 mmol) FeAcac<sub>2</sub> wurden in einen 250 mL Schlenkkolben eingewogen, mit 17.0 g (19.1 mL, 54.0 mmol) ÖS und 55.9 g (70.9 mL, 221 mmol) ODE versetzt und abwechselnd dreimal im HV entgast und mit Inertgas gefüllt. Die entstandene Suspension wurde zweimal jeweils für 10 min auf 290 °C erhitzt und für 45 min auf 70 °C im HV von freigesetztem Acetylaceton befreit. Anschließend wurde für 2 h bei 70 °C im HV getrocknet. Als Produkt wurde eine dunkelbraune Lösung erhalten.

### *3.3.1.3.2 Eisen(II)oleat für die Analyse*

752 mg (2.96 mmol) FeAcac<sub>2</sub> wurden zusammen mit 6.57 g (7.41 mL, 5.92 mmol) ÖS in einem 100 mL Schlenkkolben vermischt und die entstandene Suspension für 30 min auf 270 °C erhitzt. Nach 3 h bei 70 °C im HV wurden auf diese Weise 1.83 g (2.94 mmol, 99 %) eines dunkelbraunen Feststoffes erhalten.

## **3.3.1.4 Cobalt(II)oleat-Präkursorlösung und Cobalt(II)oleat für die Analyse**

### *3.3.1.4.1 Cobalt(II)oleat-Präkursorlösung*

In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 1.67 g (18.0 mmol) Co(OH)<sub>2</sub> mit 17.0 g (19.1 mL, 54.0 mmol) ÖS und 55.9 g (70.9 mL, 221 mmol) ODE versetzt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive der Edukte dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Die Suspension wurde unter Schutzgas so lange auf 290 °C erhitzt, bis eine klare, tiefviolette Lösung entstanden war. Im Anschluss wurde die Lösung bei 70 °C im HV absolutiert. Auf diesem Wege wurde eine tiefviolette Lösung als Produkt erhalten.

### *3.3.1.4.2 Cobalt(II)oleat für die Analyse*

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 275 mg (2.96 mmol) Co(OH)<sub>2</sub> mit 6.57 g (7.41 mL, 5.92 mmol) ÖS versetzt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive der Edukte dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Nach Erhitzen auf 290 °C bis zum Entstehen einer tiefvioletten, hochviskosen Flüssigkeit wurde die Lösung auf RT abgekühlt und 3 h im HV getrocknet. Als Produkt wurden 1.83 g (2.94 mmol, 99%) eines violetten, wachsartigen Feststoffes erhalten.

## **3.3.1.5 Nickel(II)oleat-Präkursorlösung und Nickel(II)oleat für die Analyse**

### *3.3.1.5.1 Nickel(II)oleat-Präkursorlösung*

In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 4.48 g (18.0 mmol) NiAc<sub>2</sub>-Tetrahydrat in 200 mL Eisessig gelöst und mit 17.0 g (19.1 mL, 54.0 mmol) ÖS versetzt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in 55.9 g (70.9 mL, 221 mmol) ODE aufgenommen, sodass eine grüne Lösung entstand. Diese wurde für 10 min auf 290 °C erhitzt und anschließend bei 70 °C im HV absolutiert. Als Produkt wurde eine grüne, klare Lösung erhalten.

### *3.3.1.5.2 Nickel(II)oleat für die Analyse*

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 737 mg (2.96 mmol) NiAc<sub>2</sub>-Tetrahydrat vorgelegt und mit 50 mL Eisessig versetzt. Nachdem eine klare, grüne Lösung entstanden war, wurden

6.57 g (7.41 mL, 5.92 mmol) ÖS hinzugegeben und die Essigsäure am Rotationsverdampfer bei 50 °C entfernt. Die zurückgebliebene Lösung wurde am HV 3 h lang bei RT getrocknet. 1.82 g (2.95 mmol, 100 %) eines grünen, wachsartigen Feststoffes wurden dabei als Produkt erhalten.

### **3.3.1.6 Kupfer(II)oleat-Präkursorlösung und Kupfer(II)oleat für die Analyse**

#### *3.3.1.6.1 Kupfer(II)oleat-Präkursorlösung*

In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 3.59 g (18.0 mmol) CuAc<sub>2</sub>-Monohydrat in 200 mL Eisessig gelöst und mit 17.0 g (19.1 mL, 54.0 mmol) ÖS versetzt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer bei 50 °C abgezogen und der Rückstand in ODE aufgenommen, sodass eine tiefblaue Lösung entstand. Im Anschluss wurde die Lösung für 10 min auf 150 °C erhitzt und bei 70 °C im HV für 2 h absolutiert. Als Produkt wurde eine tiefblaue Lösung erhalten.

#### *3.3.1.6.2 Kupfer(II)oleat für die Analyse*

590 mg (2.96 mmol) CuAc<sub>2</sub>-Monohydrat wurden in einen 100 mL Schlenkkolben gegeben und in 50 mL Eisessig gelöst. Zu der entstandenen Lösung wurden 6.57 g (7.41 mL, 5.92 mmol) ÖS gegeben und das Gemisch wurde am Rotationsverdampfer bei 50 °C von Essigsäure befreit. Der zähflüssige Rückstand wurde 3 h am HV getrocknet, sodass 1.83 g (2.92 mmol, 99 %) eines tiefblauen, wachsartigen Feststoffes als Produkt gewonnen werden konnten.

### 3.3.2 Metallpräkursoren-Analytik

Zu jeglicher Analytik wurden die Proben der Kapitel „*Metall(II)oleate für die Analyse verwendet*“. Die TGA- und ATR-IR-Messungen wurden an den Oleaten direkt und die XRD-Messungen an denen im Muffelofen behandelten Proben durchgeführt. Das Temperaturprogramm im Muffelofen wurde an die Messmethode in der TGA angepasst (Aufheizen: von RT mit einer Aufheizrate von 2 °C/min auf 650 °C, kein isothermes Segment, Abkühlen: natürliche Abkühlrate des Ofens auf 30 °C, Synthese an Luft).

Tab. 26: Messergebnisse der TGA, ATR-IR und XRD der MeOL<sub>2</sub>-Präkursoren zur Synthese.

MeOL <sub>2</sub>	Δm TGA [%]		Schwingungen ATR-IR [cm <sup>-1</sup> ]	Phasen XRD
	1.	2.		
Cd	81.0	81.0	3600-2400 bs, 2923, 2852, 1708, 1541, 1464, 1415, 1336, 1284, 1271, 1243, 1229, 1195, 1099, 1010, 966, 963, 785, 722, 652	97.3 % CdO, <i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i> 1.59 % CdO <sub>2</sub> , <i>Pa<math>\bar{3}</math></i> 1.11 % Cd, <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
Mn	88.9	88.0	3005, 2956, 2917, 2850, 1680, 1583, 1556, 1463, 1415, 1343, 1311, 1300, 1274, 1234, 1196, 1117, 1093, 1028, 985, 965, 935, 900, 830, 770, 722, 703, 666, 612, 588, 543	> 95 % Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <i>Ia<math>\bar{3}</math></i> < 5 % Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , <i>I4<sub>1</sub>/amd</i>
Fe	90.3	91.3	3004, 2954, 2921, 2854, 1741, 1709, 1692, 1598, 1518, 1437, 1377, 1315, 1261, 1236, 1177, 1117, 1092, 1022, 966, 908, 802, 721, 667, 607, 581, 511, 476	100 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <i>R<math>\bar{3}</math>c</i>
Co	87.8	87.9	3006, 2954, 2920, 2851, 1691, 1623, 1589, 1545, 1452, 1409, 1348, 1309, 1231, 1119, 1093, 985, 964, 945, 721, 684	100 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , <i>Fd<math>\bar{3}</math>m</i>
Ni	88.3	87.7	3600-2400, 2921, 2851, 1707, 1569, 1458, 1406, 1345, 1299, 1116, 1087, 967, 721, 683, 614	100 % NiO, <i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i>
Cu	87.9	87.3	3600-2400, 3005, 2954, 2921, 2852, 1707, 1587, 1541, 1509, 1459, 1430, 1414, 1377, 1352, 1310, 1283, 1243, 1223, 1175, 1116, 1086, 970, 722, 667	> 98 % CuO, <i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i> < 2 % Cu, <i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i>

### 3.3.3 Chalkogenpräkursoren-Synthesevorschriften

#### 3.3.3.1 Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide (TOPS, TOPSe, TOPTe)

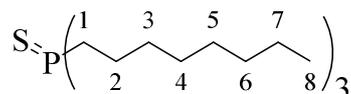
##### 3.3.3.1.1 Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide zur Synthese

1.23 g Schwefel oder 3.04 g Selen oder 4.91 g Tellur (38.5 mmol) wurden in einen 100 mL Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. 29.1 g (35.0 mL, 78.4 mmol) TOP wurden unter Schutzgas zugegeben und die entstandene Suspension wurde für 2 h auf 290 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden im Fall von Selen und Schwefel klare, farblose

und im Fall von Tellur gelbe, viskose Flüssigkeiten in quantitativer (Schwefel: 30.3 g, Selen: 24.9 g, Tellur: 34.0 g, 100 %) Ausbeute als Produkte erhalten.

### 3.3.3.1.2 Tri-n-octylphosphinsulfid für die Analyse (TOPS)

358 mg (11.2 mmol) Schwefel wurden in einem 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Es wurden 4.15 g (5.00 mL, 11.2 mmol) TOP zugegeben und die Dispersion so lange unter Schutzgas auf 290 °C erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Als Produkt wurden 4.51 g (11.2 mmol, 100 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 1.80-1.73 (m, 6 H, 1-H), 1.55 (tt, <sup>3</sup>J<sub>(2,1)</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>(2,3)</sub> = 8.4 Hz, 6 H, 2-H), 1.40-1.33 (m, 6 H, 3-H), 1.32-1.20 (m, 24-H, 4-H-7-H), 0.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>(8,7)</sub> = 7.2 Hz, 9 H, 8-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 31.7 (s, C-6), 31.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>(1,P)</sub> = 19.9 Hz, C-1), 30.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>(3,P)</sub> = 6.4 Hz, C-3), 29.0 (s, C-4), 29.0 (s, C-5), 22.5 (s, C-7), 22.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>(2,P)</sub> = 64.5 Hz, C-2), 14.0 (s, C-8).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

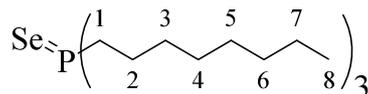
$\delta$  = 48.3 (s).

**<sup>33</sup>S-NMR** (30.71 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

Keine auswertbaren Ergebnisse

### 3.3.3.1.3 Tri-n-octylphosphinselenid für die Analyse (TOPSe)

873 mg (11.2 mmol) Selengranalien wurden in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Nach der Zugabe von 4.15 g (5.00 mL, 11.2 mmol) TOP wurde das Reaktionsgemisch so lange auf 290 °C erhitzt, bis sich das Selen vollständig gelöst hatte. 5.20 g (11.2 mmol, 100 %) einer klaren, farblosen Flüssigkeit wurden als Produkt erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 1.89-1.82 (m, 6 H, 1-H), 1.53 (tt, <sup>3</sup>J<sub>(2,1)</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>(2,3)</sub> = 7.6 Hz, 6 H, 2-H), 1.35 (tt, <sup>3</sup>J<sub>(3,2)</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>(3,4)</sub> = 7.6 Hz, 6 H, 3-H), 1.30-1.22 (m, 24H, 4-H-7-H), 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>(8,7)</sub> = 6.8 Hz, 9 H, 8-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):

$\delta = 31.7$  (s, C-6), 30.5 (d,  $^3J_{(3,\text{P})} = 15.0$  Hz, C-3), 30.4 (d,  $^1J_{(1,\text{P})} = 43.5$  Hz, C-1), 29.0 (s, C-4), 29.0 (s, C-5), 22.9 (d,  $^2J_{(2,\text{P})} = 3.7$  Hz, C-2), 22.5 (s, C-7), 14.0 (s, C-8).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.98 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):

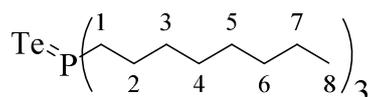
$\delta = 36.1$  (d,  $^1J_{(\text{P},\text{Se})} = 668.8$  Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR** (76.31 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):

$\delta = -380.4$  (d,  $^1J_{(\text{Se},\text{P})} = 680.1$  Hz).

### 3.3.3.1.4 Tri-*n*-octylphosphintellurid für die Analyse (TOPTe)

1.43 g (11.2 mmol) Tellur wurden in einem 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Es wurden 4.15 g (5.00 mL, 11.2 mmol) TOP zugegeben und die Dispersion so lange unter Argon auf 290 °C erhitzt, bis eine klare, gelbe Lösung entstand. Als Produkt wurden 5.57 g (11.2 mmol, 99 %) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit erhalten.



**$^1\text{H}$ -NMR** (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):

$\delta = 1.96$ -1.88 (m, 6 H, 1-H), 1.56 (m, 6 H, 2-H), 1.42-1.33 (m, 6 H, 3-H), 1.30-1.19 (m, 24 H, 4-H-7-H), 0.85 (t,  $^3J_{(8,7)} = 6.8$  Hz, 9 H, 8-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):

$\delta = 31.7$  (s, C-6), 30.4 (d,  $^3J_{(3,\text{P})} = 14.7$  Hz, C-3), 30.2 (d,  $^1J_{(1,\text{P})} = 32.3$  Hz, C-1), 29.0 (s, C-4), 29.0 (s, C-5), 24.5 (d,  $^2J_{(2,\text{P})} = 1.5$  Hz, C-2), 22.5 (s, C-7), 14.0 (s, C-8).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.98 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):

$\delta = 32.1$  (d,  $^1J_{(\text{P},\text{Te})} = 3130.0$  Hz).

**$^{125}\text{Te}$ -NMR** (126.24 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):

$\delta = -533.2$  (s).

### 3.3.3.2 Diphenylethylphosphinchalkogenide (DPES, DPESe)

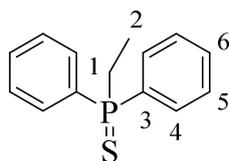
#### 3.3.3.2.1 Diphenylethylphosphinchalkogenide zur Synthese

481 mg Schwefel oder 1.18 g Selen (15.0 mmol) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. und anschließend dreimal abwechselnd im HV entgast und mit

Argon gefüllt. 6.43 g (6.13 mL, 30.0 mmol) DPE wurden unter Schutzgas zugegeben und die entstandene Suspension wurde für 1 h auf 250 °C erhitzt. Es wurden 5.92 g (7.50 mL, 23.4 mmol) ODE zugegeben, um eine Konzentration von 1.10 mol/L (DPES bzw. DPSE in DPS und ODE) einzustellen. Nach Abkühlen auf RT bildeten sich farblose Zweiphasengemische (12.8 g Schwefel, 13.5 g Selen) aus, welche sich bei ca. 70 °C wieder miteinander mischten.

### 3.3.3.2.2 Diphenylethylphosphinsulfid für die Analyse (DPES)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 358 mg (11.2 mmol) Schwefel eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Es wurden 2.40 g (2.29 mL, 11.2 mmol) DPE zugegeben und die entstandene Dispersion wurde unter Argon auf 290 °C erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildete. Als Produkt wurden 2.76 g (11.2 mmol, 99 %) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 7.68-7.62 (m, 4 H, 5-H), 7.31-7.22 (m, 6 H, 4-H, 6-H), 2.28 (dq,  $^3J_{(1,P)} = 11.5$  Hz,  $^3J_{(1,2)} = 7.5$  Hz, 2 H, 1-H), 1.00 (dt,  $^3J_{(2,P)} = 20.3$  Hz,  $^3J_{(2,1)} = 7.5$  Hz, 3 H, 2-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 132.4 (d,  $^1J_{(1,P)} = 79.2$  Hz, C-3), 131.2 (d,  $^4J_{(6,P)} = 2.9$  Hz, C-6), 130.8 (d,  $^2J_{(4,P)} = 10.3$  Hz, C-4), 128.4 (d,  $^3J_{(5,P)} = 12.5$  Hz, C-5), 22.6 (d,  $^1J_{(1,P)} = 58.0$  Hz, C-1), 6.1 (d,  $^2J_{(2,P)} = 4.4$  Hz, C-2).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 44.6 (s).

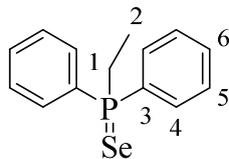
**<sup>33</sup>S-NMR** (30.71 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

Keine auswertbaren Ergebnisse

### 3.3.3.2.3 Diphenylethylphosphinselenid für die Analyse (DPESe)

873 mg (11.2 mmol) Selen wurden in einem 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Es wurden 2.40 g (2.29 mL, 11.2 mmol) DPE zugegeben und die entstandene Dispersion wurde bis zur Entstehung einer klaren Lösung unter Argon auf

290 °C erhitzt. 3.27 g (11.2 mmol, 100 %) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit wurden auf diese Weise als Produkt erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 7.85-7.78 (m, 4 H, 5-H), 7.49-7.39 (m, 6 H, 4-H, 6-H), 2.58 (dq, <sup>3</sup> $J_{(1,P)}$  = 11.8 Hz, <sup>3</sup> $J_{(1,2)}$  = 7.3 Hz, 2 H, 1-H), 1.18 (dt, <sup>3</sup> $J_{(2,P)}$  = 21.8 Hz, <sup>3</sup> $J_{(2,1)}$  = 7.3 Hz, 3 H, 2-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 131.5 (d, <sup>2</sup> $J_{(4,P)}$  = 9.5 Hz, C-4), 131.4 (d, <sup>4</sup> $J_{(6,P)}$  = 2.9 Hz, C-6), 131.2 (d, <sup>1</sup> $J_{(3,P)}$  = 71.9 Hz, C-3), 128.5 (d, <sup>3</sup> $J_{(5,P)}$  = 11.7 Hz, C-5), 25.8 (d, <sup>1</sup> $J_{(1,P)}$  = 50.6 Hz, C-1), 7.0 (d, <sup>2</sup> $J_{(2,P)}$  = 2.9 Hz, C-2).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = 36.5 (d, <sup>1</sup> $J_{(P,Se)}$  = 719.9 Hz).

**<sup>77</sup>Se-NMR** (76.31 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta$  = -351.8 (d, <sup>1</sup> $J_{(Se,P)}$  = 720.8 Hz).

### 3.3.3.3 Tris(diethylamino)phosphin (TDASe, TDASe)

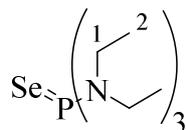
#### 3.3.3.3.1 Tris(diethylamino)phosphinchalkogenide zur Synthese

In einem Schlenkkolben wurden 1.18 g Selen oder 1.91 g Tellur (15.0 mmol) vorgelegt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. 7.42 g (8.22 mL, 30.0 mmol) TDA wurden zugegeben und die entstandene Suspension wurde für 30 min auf 250 °C (Se) oder 200 °C (Te) erhitzt. Es wurden 4.27 g (5.41 mL, 16.9 mmol) ODE zugegeben, um eine Konzentration von 1.10 mol/L (TDASe bzw. TDASe in TDA und ODE) einzustellen. Die Reaktion mit Selen lieferte 12.9 g einer farblosen Flüssigkeit als Produkt, wohingegen Tellur eine gelbe, klare Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 13.6 g ergab.

#### 3.3.3.3.2 Tris(diethylamino)phosphinselenid für die Analyse (TDASe)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 1.43 g (11.2 mmol) Selen eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Es wurden 2.77 g (2.51 mL, 11.2 mmol) TDA zugegeben und die entstandene Dispersion wurde unter Argon für 30 min auf 290 °C erhitzt, bis sich eine

klare Lösung bildete. Als Produkt wurden 4.20 g (11.2 mmol, 100 %) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 3.15$  (dq,  $^3J_{(1,P)} = 11.8$  Hz,  $^3J_{(1,2)} = 7.0$  Hz, 4 H, 1-H),  $1.12$  (t,  $^3J_{(2,1)} = 7.0$  Hz, 6 H, 2-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 40.0$  (d,  $^1J_{(1,P)} = 4.0$  Hz, C-1),  $13.4$  (d,  $^2J_{(2,P)} = 2.9$  Hz, C-2).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

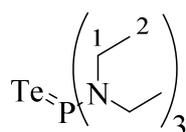
$\delta = 76.0$  (d,  $^1J_{(P,Se)} = 772.7$  Hz).

**<sup>77</sup>Se-NMR** (76.31 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = -256.2$  (d,  $^1J_{(Se,P)} = 770.2$  Hz).

### 3.3.3.3 Tris(diethylamino)phosphintellurid für die Analyse (TDATE)

1.43 g (11.2 mmol) Tellur wurden in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt 2.77 g (2.51 mL, 11.2 mmol) TDA wurden über ein Injektionsseptum zugegeben und die Suspension wurde, bis eine klare, gelbe Lösung entstanden war (30 min), auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 4.22 g (11.2 mmol, 100 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit als Produkt erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 3.06$  (dq,  $^3J_{(1,P)} = 12.0$  Hz,  $^3J_{(1,2)} = 7.3$  Hz, 4 H, 1-H),  $1.05$  (t,  $^3J_{(2,1)} = 6.9$  Hz, 6 H, 2-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 40.5$  (d,  $^1J_{(1,P)} = 5.1$  Hz, C-1),  $12.9$  (d,  $^2J_{(2,P)} = 3.7$  Hz, C-2).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 43.0$  (d,  $^1J_{(P,Te)} = 1962.1$  Hz).

**<sup>125</sup>Te-NMR** (126.24 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = -337.5$  (d,  $^1J_{(Te,P)} = 1962.3$  Hz).

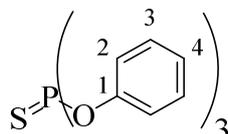
### 3.3.3.4 Triphenoxyphosphinchalkogenide (TPPS, TPPSe)

#### 3.3.3.4.1 Triphenoxyphosphinchalkogenide zur Synthese

481 mg Schwefel oder 1.18 g Selen (15.0 mmol) wurden in einem 100 mL Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Zu der Vorlage wurden 9.31 g (7.86 mL, 30.0 mmol) TPP zugegeben und für 60 min auf 180 °C (Selen) bzw. auf 250 °C (Schwefel) erhitzt. Bei der Selen-PL bildete sich ein orangener Feststoff, welcher auch nicht unter Temperaturerhöhung in ODE wieder in Lösung ging. Zu der Lösung aus Schwefel und TPP wurden 4.55 g (5.77 mL, 18.0 mmol) ODE gegeben um eine Konzentration von 1.10 mol/L TPPS bzw. TPPSe in TPPS und ODE). Auf diese Weise konnten 14.3 g einer farblosen Lösung gewonnen werden.

#### 3.3.3.4.2 Triphenoxyphosphinsulfid für die Analyse (TPPS)

In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 359 mg (11.2 mmol) Schwefel eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Über ein Injektionsseptum wurden 3.48 g (2.93 mL, 11.2 mmol) TPP zugegeben und die entstandene Suspension wurde bis zur Bildung einer klaren Lösung und weitere 60 min auf 250 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT konnte eine klare Lösung mit gelbem Bodensatz in einer Ausbeute von 3.84 g als Produkt erhalten werden. Dieser Bodensatz ging bei Temperaturerhöhung wieder vollständig in Lösung.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 7.28-7.18$  (m, 6 H, 3-H),  $7.16-6.99$  (m, 9 H, 2-H, 4-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 150.6$  (d,  $^2J_{(1,P)} = 8.1$  Hz, C-1),  $129.7$  (s, C-3),  $125.7$  (d,  $^5J_{(5,P)} = 1.5$  Hz, C-4),  $121.1$  (d,  $^3J_{(2,P)} = 5.14$  Hz, C-2).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

$\delta = 52.4$  (s).

**<sup>33</sup>S-NMR** (30.71 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

Keine auswertbaren Ergebnisse

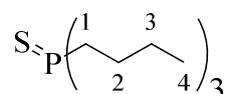
### 3.3.3.5 Tri-*n*-butylphosphinchalkogenide (TBPS, TBPSe)

#### 3.3.3.5.1 Tri-*n*-butylphosphinchalkogenide zur Synthese

In einem Schlenkkolben wurden 481 mg Schwefel oder 1.18 g Selen (15.0 mmol) vorgelegt. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. 6.07 g (7.43 mL, 30.0 mmol) TBP wurden zugegeben und die entstandene Suspension wurde für 1 h auf 230 °C (Schwefel) bzw. 180 °C (Selen) erhitzt. Es wurden 4.89 g (6.20 mL, 19.4 mmol) ODE zugegeben, um eine Konzentration von 1.10 mol/L (TBPS bzw. TBPSe in TBP und ODE) einzustellen. Die Reaktion lieferte 11.4 g (Schwefel) bzw. 12.1 g (Selen) einer farblosen Flüssigkeit als Produkt.

#### 3.3.3.5.2 Tri-*n*-butylphosphinsulfid für die Analyse

359 mg (11.2 mmol) Schwefel wurden abgewogen, in einen 100 mL Schlenkkolben gegeben. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. Unter Inertatmosphäre wurden 2.77 mL (2.27 g, 11.2 mmol) TBP injiziert und das gesamte Reaktionsgemisch wurde für 60 min auf 230 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur wurden 2.60 g (11.1 mmol, 99 %) einer viskosen, farblosen Flüssigkeit erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

δ = 1.81-1.74 (m, 6 H, 1-H), 1.57-1.51 (m, 6 H, 2-H), 1.45-1.33 (m, 6 H, 3-H), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>(4,3)</sub> = 8.0 Hz, 9 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

δ = 30.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>(1,P)</sub> = 20.0 Hz, C-1), 23.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>(2,P)</sub> = 60.0 Hz, C-2), 23.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>(3,P)</sub> = 1.2 Hz, C-3), 13.6 (s, C-4).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

δ = 48.4 (s).

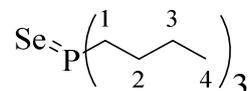
**<sup>33</sup>S-NMR** (30.71 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

Keine auswertbaren Ergebnisse

#### 3.3.3.5.3 Tri-*n*-butylphosphinselenid für die Analyse

884 mg (11.2 mmol) Selen wurden in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der Schlenkkolben inklusive des Eduktes dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon gefüllt. 2.27 g (2.77 mL, 11.2 mmol) TBP wurden über ein

Injektionsseptum zugegeben und die Suspension wurde bis zur Entstehung einer klaren Lösung auf 200 °C erhitzt und 1 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf RT wurden 3.15 g (11.2 mmol, 100 %) einer hochviskosen, farblosen Flüssigkeit als Produkt erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

δ = 1.85-1.78 (m, 6 H, 1-H), 1.51-1.41 (m, 6 H, 2-H), 1.32 (tq, <sup>3</sup>J<sub>(3,1)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>(3,2)</sub> = 7.2 Hz, 6 H, 3-H), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>(4,3)</sub> = 7.2 Hz, 9 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

δ = 30.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>(1,P)</sub> = 44.0 Hz, C-1), 24.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>(2,P)</sub> = 3.7 Hz, C-2), 23.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>(3,P)</sub> = 5.7 Hz, C-3), 13.4 (s, C-4).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

δ = 35.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>(P,Se)</sub> = 680.8 Hz).

**<sup>77</sup>Se-NMR** (76.31 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):

δ = -382.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>(Se,P)</sub> = 680.1 Hz).

### 3.3.4 Reaktivitätstests-Chalkogenpräkursoren

#### 3.3.4.1 Reaktivitätstests-Synthesevorschrift

Ein 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Thermoelement und Injektionsseptum wurde dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet, bevor 27.6 g (35.0 mL, 109 mmol) ODE gefolgt von CdOL<sub>2</sub>-PL (c = 200 mmol/L) unter Schutzgas injiziert wurden und das Reaktionsgemisch auf die jeweilige Temperatur erhitzt wurde. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurden 5.00 mL (5.50 mmol) des Chalkogenpräkursors schnellstmöglich mit einer medizinischen Spritze zugegeben und die Reaktion für eine bestimmte Zeit auf gleicher Temperatur gehalten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Heizpilz entfernt und die Dispersion auf RT abkühlen gelassen. Durch Ausfällen in 250 mL Ethanol, mehrfaches Redispersieren und erneutes Fällern wurden die Partikel mit Hilfe einer Zentrifuge gereinigt, von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend am HV getrocknet.

**Tab. 27: Überblick über die Reaktionsbedingungen der Synthesen zur Untersuchung der relativen Reaktivitäten der verschiedenen Phosphine.**

CdOL <sub>2</sub> -PL Menge	Chalkogen-PL	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
14 mL (2.80 mmol)	DEPS	250 °C	60 min
14 mL (2.80 mmol)	TOPS	250 °C	60 min
14 mL (2.80 mmol)	TPPS	250 °C	60 min
14 mL (2.80 mmol)	TBPS	230 °C	60 min
14 mL (2.80 mmol)	TOPS	230 °C	60 min
3 mL (600 µmol)	HPTSe	250 °C	20 min
3 mL (600 µmol)	TOPSe	250 °C	20 min
3 mL (600 µmol)	DEPSe	180 °C	3 min
3 mL (600 µmol)	TBPSe	180 °C	3 min
3 mL (600 µmol)	TOPSe	180 °C	3 min
3 mL (600 µmol)	HPTTe	180 °C	3 min
3 mL (600 µmol)	TOPTe	180 °C	3 min

### 3.3.4.2 Reaktivitätstests-Ergebnisse

Tab. 28: Überblick über die Ergebnisse der Synthesen zur Untersuchung der relativen Reaktivitäten der verschiedenen Phosphine.

Ansatz	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]	
CdS_DEPS_250r_60	$0.58 \pm 0.14$	$0.68 \pm 0.42$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.65\pm 0.01}$
CdS_TOPS_250r_60	$5.40 \pm 0.13$	$5.71 \pm 0.15$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.28\pm 0.11}$
CdS_TPPS_250r_60	$0.55 \pm 0.00$	$0.55 \pm 0.00$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.73\pm 0.01}$
CdS_TBPS_230r_60	$5.63 \pm 0.12$	$5.90 \pm 0.13$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.43\pm 0.14}$
CdS_TOPS_230r_60	$5.32 \pm 0.14$	$5.67 \pm 0.16$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.31\pm 0.01}$
CdSe_HPTSe_250a_20	$557 \pm 0.08$	$567 \pm 0.08$	$Cd_{1\pm 0.01}Se_{0.71\pm 0.01}$
CdSe_TOPSe_250a_20	$3.48 \pm 0.17$	$3.94 \pm 0.23$	$Cd_{1\pm 0.01}Se_{0.76\pm 0.01}$
CdSe_DEPSe_180a_3	$5.89 \pm 0.15$	$0.67 \pm 0.30$	$Cd_{1\pm 0.01}Se_{2.87\pm 0.01}$
CdSe_TBPS_180a_3	$4.22 \pm 0.19$	$4.90 \pm 0.26$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.81\pm 0.01}$
CdSe_TOPSe_180a_3	$3.22 \pm 0.20$	$3.91 \pm 0.32$	$Cd_{1\pm 0.01}S_{0.75\pm 0.01}$
CdTe_HPTTe_180a_3	n. d.	n. d.	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{1.15\pm 0.01}$
CdTe_TOPTe_180a_3	$339 \pm 0.16$	$366 \pm 0.16$	$Cd_{1\pm 0.01}Te_{0.95\pm 0.01}$

### 3.3.5 Proof of Principle-Test der Reproduzierbarkeit

#### 3.3.5.1 Reproduzierbarkeitstest-Synthesevorschrift

Ein Synthesetup, bestehend aus einem 100 mL Dreihalskolben bestückt mit Rückflusskühler, Thermoelement und Injektionsseptum, wurde dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Schutzgas befüllt. Es wurden 27.6 g (35.0 mL, 109 mmol) ODE, und je nach Chalkogen, unterschiedliche Mengen an CdOL<sub>2</sub>-PL zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf die zugehörige Reaktionstemperatur gebracht. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurden 5.00 mL (5.50 mmol) TOPX (X = S, Se, Te) schnellst möglich zugegeben und die Reaktion wurde für verschiedene Zeiten auf gleicher Temperatur gehalten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Heizpilz entfernt, die Reaktionsmischung wurde auf RT abkühlen gelassen und in 250 mL Ethanol ausgefällt. Durch mehrfaches Zentrifugieren, Redispergieren in *n*-Pentan und erneutes Ausfällen in Ethanol wurden die Partikel abgetrennt und gereinigt. Anschließend wurden die Partikel im HV getrocknet.

Tab. 29: Überblick über die Reaktionsbedingungen der Versuche zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Nanopartikelsynthesen.

Standards	Chalkogen-PL	Volumen CdOL <sub>2</sub> -PL	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
CdS_S	TOPS	14.0 mL	290 °C	30 min
CdSe_S	TOPSe	3.00 mL	250 °C	20 min
CdTe_S	TOPTe	3.00 mL	180 °C	1 min

### 3.3.5.2 Reproduzierbarkeitstest-Ergebnisse

Tab. 30: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Nanopartikelsynthesen.

Ansatz	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]	
CdS_S1	8.98 ± 0.08	9.15 ± 0.08	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.76±0.03</sub>
CdS_S2	8.57 ± 0.10	8.87 ± 0.11	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.80±0.03</sub>
CdS_S3	8.84 ± 0.05	8.91 ± 0.05	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.84±0.01</sub>
CdS_S4	9.40 ± 0.09	9.62 ± 0.09	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.81±0.02</sub>
CdS_S5	8.64 ± 0.11	8.98 ± 0.12	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.78±0.02</sub>
CdSe_S1	2.64 ± 0.21	3.24 ± 0.32	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>1.05±0.04</sub>
CdSe_S2	2.57 ± 0.20	3.12 ± 0.50	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.91±0.09</sub>
CdSe_S3	1.37 ± 0.23	1.839 ± 0.48	Cd <sub>1±0.07</sub> Se <sub>0.88±0.18</sub>
CdSe_S4	3.03 ± 0.19	3.53 ± 0.27	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.90±0.05</sub>
CdSe_S5	1.98 ± 0.22	2.48 ± 0.34	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.90±0.05</sub>
CdTe_S1	8.48 ± 0.10	8.73 ± 0.10	Cd <sub>1±0.02</sub> Te <sub>0.93±0.02</sub>
CdTe_S2	8.31 ± 0.11	8.68 ± 0.13	Cd <sub>1±0.02</sub> Te <sub>0.83±0.09</sub>
CdTe_S3	8.08 ± 0.12	8.49 ± 0.13	Cd <sub>1±0.07</sub> Te <sub>0.88±0.25</sub>
CdTe_S4	6.65 ± 0.17	7.45 ± 0.22	Cd <sub>1±0.01</sub> Te <sub>0.93±0.01</sub>
CdTe_S5	7.97 ± 0.15	8.63 ± 0.18	Cd <sub>1±0.02</sub> Te <sub>0.93±0.01</sub>

## 3.3.6 Metallmischchalkogenide

### 3.3.6.1 Mischchalkogenpräkursorherstellung

In abwechselnd dreimal am HV entgasten und mit Argon befüllten 25 mL Schlenkcolben werden die Chalkogen-PLs aus TOP in jeweils 3 verschiedenen Verhältnissen, (3:1, 1:1 und 1:3) zusammengebracht und 30 min durchmischt. Die erhaltenen Flüssigkeiten waren bei Anwesenheit der Tellur-PL gelb, in allen anderen Zusammensetzungen farblos.

### 3.3.6.2 Metallreiche Syntheseroute für Mischchalkogenide

#### 3.3.6.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Ein 100 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Thermoelement, einem Rückflusskühler und einem Injektionsseptum, wird in 3 Zyklen nacheinander am HV entgast und anschließend mit Argon befüllt. Unter Schutzgas werden 27.6 g (35.0 mL, 109 mmol) ODE, gefolgt von entweder 14.0 mL einer CdOL<sub>2</sub>- oder NiOL<sub>2</sub>-PL (2.80 mmol Metall) zugegeben und die Lösung wird auf eine Reaktionstemperatur von 270 °C erhitzt. Nach Erreichen der Zieltemperatur werden schnellstmöglich 5.00 mL (5.50 mmol Chalkogen) der Mischchalkogen-PL (1:1) zugegeben und die Reaktion wird für 30 min bei 270 °C gehalten. Sobald die Reaktionszeit verstrichen ist, wird die Heizquelle entfernt und der Ansatz auf RT abkühlen gelassen. Der entstandene Feststoff wird mit 250 mL Ethanol ausgefällt und mit einer Zentrifuge abgetrennt. Gewaschen und redispersiert wird dabei dreimal mit *n*-Pentan und Ethanol. Die Trocknung der je nach verwendetem Präkursor gelb bis schwarzen Produkte wird über nacht am HV durchgeführt.

Auf diese Weise wurden ebenfalls zum Vergleich die Chalkogenide aus den unvermischten Präkursoren hergestellt.

#### 3.3.6.2.2 Variationen

##### Variation 1: DPP-Vorlage

Der Versuch mit der NiOL<sub>2</sub>- und der Mischchalkogen-PL aus TOPS und TOPTe wurde wie in Kapitel 3.3.6.2.1 „Allgemeine Synthesevorschrift“, beschrieben durchgeführt, jedoch wurde eine Reaktionszeit von 30 min gewählt und es wurden 1.02 g (957 µL, 5.50 mmol) DPP zur Vorlage hinzugegeben.

##### Variation 2: DPP-Injektion

Bei dieser Variante der Synthese von NiSTe wurde die Reaktionszeit auf 10 min verkürzt und die Reaktionstemperatur auf 200 °C gesenkt. Zur Mischchalkogen-PL aus TOPTe und TOPS wurde zusätzlich eine zum Metall äquimolare Menge an DPP (521 mg, 487 µL, 2.80 mmol) gegeben und das gesamte Gemisch wurde schnellstmöglich injiziert.

##### Variation 3: Silylsulfid-Route

Auch bei dieser Route wurden eine leicht veränderte Reaktionszeit von 10 min und eine Reaktionstemperatur von 160 °C gewählt. Als Chalkogenpräkursor wurde eine Lösung aus 250 mg (600 µL, 2.75 mmol) TMS<sub>2</sub>S, 2.50 mL der TOPTe-PL (2.75 mmol Tellur) und 1.49 g (1.90 mL, 5.93 mmol) ODE verwendet. Als Metallpräkursor wurde ein CdOL<sub>2</sub>-PL verwendet.

**Tab. 31: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zu den metallreichen Syntheserouten für Mischchalkogenide.**

Ansatz	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]	
CdS_270r_30	$5.95 \pm 0.12$	$6.24 \pm 0.13$	$Cd_{1 \pm 0.01}S_{0.70 \pm 0.05}$
CdSe_270r_30	$15.6 \pm 0.24$	$23.1 \pm 0.56$	$Cd_{1 \pm 0.01}Se_{0.79 \pm 0.04}$
CdTe_270r_30	$154 \pm 0.48$	$355 \pm 0.55$	$Cd_{1 \pm 0.66}Te_{0.95 \pm 0.86}$
CdSse_270r_30	$3.73 \pm 0.14$	$3.98 \pm 0.16$	$Cd_{1 \pm 0.01}S_{0.15 \pm 0.01}Se_{0.73 \pm 0.01}$
CdSTe_270r_30	n. d.	n. d.	$Cd_{1 \pm 0.01}S_{0.04 \pm 0.01}Se_{0.85 \pm 0.01}$
CdSeTe_270r_30	$307 \pm 0.45$	$960 \pm 0.64$	$Cd_{1 \pm 0.01}Se_{0.06 \pm 0.56}Te_{0.91 \pm 0.02}$
NiS_270r_30	$177 \pm 0.10$	$182 \pm 0.10$	$Ni_{1 \pm 0.02}S_{0.30 \pm 0.01}$
NiSe_270r_30	$386 \pm 0.59$	$1091 \pm 0.50$	$Ni_{1 \pm 0.02}Se_{0.65 \pm 0.01}$
NiTe_270r_30	$870 \pm 0.09$	$894 \pm 0.10$	$Ni_{1 \pm 0.02}Te_{1.44 \pm 0.11}$
NiSse_270r_30	$336 \pm 0.12$	$352 \pm 0.12$	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.04 \pm 0.01}Se_{0.61 \pm 0.01}$
NiSTe_270r_30	$226 \pm 0.22$	$603 \pm 0.96$	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.00 \pm 0.00}Te_{0.58 \pm 0.01}$
NiSeTe_270r_30	$251 \pm 0.32$	$460 \pm 0.54$	$Ni_{1 \pm 0.11}Se_{0.01 \pm 0.01}Te_{0.89 \pm 0.44}$
NiSTe_270r_10_DPP_V	$65.0 \pm 0.42$	$302 \pm 0.66$	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.02 \pm 0.01}Te_{0.75 \pm 0.01}$
NiSTe_200r_10_DPP_I	n. d.	n. d.	$Ni_{1 \pm 0.01}S_{0.01 \pm 0.01}Te_{0.64 \pm 0.01}$
CdSTe_160r_10_TMS <sub>2</sub> S	n. d.	n. d.	$Cd_{1 \pm 0.02}S_{1.18 \pm 0.30}Te_{2.71 \pm 0.01}$

### 3.3.6.3 Metallarme Syntheseroute für Mischchalkogenide

#### 3.3.6.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Die gesamte Syntheseglasapparatur, bestehend aus einem 100 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Thermoelement und Injektionsseptum wird dreimal am HV entgast und mit Argon gefüllt. Nacheinander werden 27.6 g (35.0 mL, 109 mmol) ODE und 3.00 mL einer CdOL<sub>2</sub>-PL (600  $\mu$ mol Cd) vorgelegt und auf die Reaktionstemperatur erhitzt. 5.00 mL der Mischchalkogen-PL (5.50 mmol Chalkogen) werden so schnell wie möglich mit einer medizinischen Spritze injiziert und die Reaktion wird für eine bestimmte Zeitspanne auf Temperatur gehalten. Die Heizquelle wird entfernt, die Dispersion bei Erreichen von Umgebungstemperatur in 250 mL Ethanol ausgefällt und das Sediment abzentrifugiert. Zur Aufreinigung wird dreimal in *n*-Pentan redispersiert und wieder in Ethanol ausgefällt. Der Rückstand wird über Nacht am HV getrocknet.

**Tab. 32: Überblick über die Reaktionsbedingungen der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für Mischchalkogenide.**

<b>Ansatz</b>	<b>Chalkogen-PL/Verhältnis</b>	<b>Reaktionstemperatur</b>	<b>Reaktionszeit</b>
CdS <sub>1</sub> Se <sub>0</sub> _270a_30	TOPS:TOPSe/1:0	270 °C	30 min
CdS <sub>3</sub> Se <sub>1</sub> _270a_30	TOPS:TOPSe/3:1	270 °C	30 min
CdS <sub>1</sub> Se <sub>1</sub> _270a_30	TOPS:TOPSe/1:1	270 °C	30 min
CdS <sub>1</sub> Se <sub>3</sub> _270a_30	TOPS:TOPSe/1:3	270 °C	30 min
CdS <sub>0</sub> Se <sub>1</sub> _270a_30	TOPS:TOPSe/0:1	270 °C	30 min
CdS <sub>1</sub> Se <sub>0</sub> _250a_20	TOPS:TOPSe/1:0	250 °C	20 min
CdS <sub>3</sub> Se <sub>1</sub> _250a_20	TOPS:TOPSe/3:1	250 °C	20 min
CdS <sub>1</sub> Se <sub>1</sub> _250a_20	TOPS:TOPSe/1:1	250 °C	20 min
CdS <sub>1</sub> Se <sub>3</sub> _250a_20	TOPS:TOPSe/1:3	250 °C	20 min
CdS <sub>0</sub> Se <sub>1</sub> _250a_20	TOPS:TOPSe/0:1	250 °C	20 min
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>0</sub> _250a_20	TOPSe:TOPTe/1:0	250 °C	20 min
CdSe <sub>3</sub> Te <sub>1</sub> _250a_20	TOPSe:TOPTe/3:1	250 °C	20 min
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>1</sub> _250a_20	TOPSe:TOPTe/1:1	250 °C	20 min
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>3</sub> _250a_20	TOPSe:TOPTe/1:3	250 °C	20 min
CdSe <sub>0</sub> Te <sub>1</sub> _250a_20	TOPSe:TOPTe/0:1	250 °C	20 min
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>0</sub> _200a_20	TOPSe:TOPTe/1:0	200 °C	20 min
CdSe <sub>3</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	TOPSe:TOPTe/3:1	200 °C	20 min
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	TOPSe:TOPTe/1:1	200 °C	20 min
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>3</sub> _200a_20	TOPSe:TOPTe/1:3	200 °C	20 min
CdSe <sub>0</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	TOPSe:TOPTe/0:1	200 °C	20 min

Tab. 33: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für Mischchalkogenide.

Ansatz	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]	
CdS <sub>1</sub> Se <sub>0</sub> _270a_30	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.75±0.01</sub>
CdS <sub>3</sub> Se <sub>1</sub> _270a_30	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.16±0.01</sub> Se <sub>0.78±0.01</sub>
CdS <sub>1</sub> Se <sub>1</sub> _270a_30	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.10±0.01</sub> Se <sub>0.84±0.01</sub>
CdS <sub>1</sub> Se <sub>3</sub> _270a_30	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.04±0.01</sub> Se <sub>0.84±0.01</sub>
CdS <sub>0</sub> Se <sub>1</sub> _270a_30	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.93±0.01</sub>
CdS <sub>1</sub> Se <sub>0</sub> _250a_20	2.88 ± 0.20	3.46 ± 0.31	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.65±0.01</sub>
CdS <sub>3</sub> Se <sub>1</sub> _250a_20	2.49 ± 0.20	2.95 ± 0.29	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.11±0.01</sub> Se <sub>0.71±0.01</sub>
CdS <sub>1</sub> Se <sub>1</sub> _250a_20	1.96 ± 0.20	2.38 ± 0.31	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.10±0.13</sub> Se <sub>0.73±0.01</sub>
CdS <sub>1</sub> Se <sub>3</sub> _250a_20	1.92 ± 0.20	2.27 ± 0.28	Cd <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.04±0.08</sub> Se <sub>0.86±0.01</sub>
CdS <sub>0</sub> Se <sub>1</sub> _250a_20	1.77 ± 0.21	2.19 ± 0.33	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.76±0.01</sub>
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>0</sub> _250a_20	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.37</sub> Se <sub>0.92±0.11</sub>
CdSe <sub>3</sub> Te <sub>1</sub> _250a_20	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.03</sub> Se <sub>0.01±3.26</sub> Te <sub>2.64±0.51</sub>
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>1</sub> _250a_20	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.04</sub> Se <sub>0.01±0.88</sub> Te <sub>2.62±0.01</sub>
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>3</sub> _250a_20	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.02</sub> Se <sub>0.00±28.6</sub> Te <sub>2.26±0.03</sub>
CdSe <sub>0</sub> Te <sub>1</sub> _250a_20	n. u.	n. u.	Cd <sub>1±0.03</sub> Te <sub>1.17±0.03</sub>
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>0</sub> _200a_20	1.07 ± 0.23	1.43 ± 0.43	Cd <sub>1±0.02</sub> Se <sub>0.55±0.24</sub>
CdSe <sub>3</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	2.64 ± 0.24	3.49 ± 0.38	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.01±0.01</sub> Te <sub>1.64±0.01</sub>
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	3.15 ± 0.22	4.10 ± 0.52	Cd <sub>1±0.01</sub> Se <sub>0.01±0.01</sub> Te <sub>1.57±0.01</sub>
CdSe <sub>1</sub> Te <sub>3</sub> _200a_20	22.7 ± 0.21	28.5 ± 0.35	Cd <sub>1±0.06</sub> Se <sub>0.02±16.8</sub> Te <sub>2.50±0.02</sub>
CdSe <sub>0</sub> Te <sub>1</sub> _200a_20	25.1 ± 0.23	32.9 ± 0.38	Cd <sub>1±0.01</sub> Te <sub>1.83±0.01</sub>

### 3.3.7 Mischmetallsulfide

#### 3.3.7.1 Allgemeine Synthesevorschrift Mischmetallpräkursorlösung

Ein 50 mL Schlenkkolben wird abwechselnd dreimal am HV evakuiert und anschließend mit Argon befüllt. Unter Schutzgas werden volumenäquivalente Mengen an MeOL<sub>2</sub>-PL mit einer Konzentration von 0.20 mol/L (vgl. Kapitel 3.3.1 „Metallpräkursoren-Synthesevorschriften“) zusammengegeben und für 30 min gerührt. Als Produkte werden je nach den eingesetzten Lösungen grüne bis schwarze Lösungen erhalten mit einer Konzentration von 0.20 mol/L erhalten.

### 3.3.7.2 Allgemeine Synthesevorschrift Mischmetallsulfide

Ein 100 mL Dreihalskolben mit Thermoelement, Injektionsseptum und Rückflusskühler wird dreimal abwechselnd am HV entgast und mit Argon befüllt. Unter Schutzgas werden 27.6 g (35.0 mL, 109 mmol) ODE und 5.00 mL (5.50 mmol Schwefel) der 1.10 M Sulfid-PL injiziert und die Lösung auf 260 °C erhitzt. Bei Erreichen der Zieltemperatur werden so schnell wie möglich 3.00 mL (600 µmol Metall) des Metallpräkursorgemisches zugegeben. Nach 25 min wird die Heizquelle entfernt und die Reaktion auf RT abkühlen gelassen. Die entstandenen Partikel werden durch Fällung in 200 mL Ethanol sedimentiert und mit Hilfe einer Zentrifuge isoliert. Zur Aufreinigung wird der Rückstand dreimal in *n*-Pentan redispersiert, erneut mit Ethanol ausgefällt und anschließend am HV über Nacht getrocknet.

### 3.3.7.3 Binäre Systeme-Ergebnisse

Tab. 34: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die binären Mischmetallchalkogenide.

Partikel	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]	
MnS	1.34 ± 0.20	1.65 ± 0.32	Mn <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.05±0.09</sub>
FeS	162 ± 0.02	1372 ± 0.53	Fe <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.09±0.11</sub>
CoS	3.13 ± 0.02	3.85 ± 0.06	Co <sub>1±0.08</sub> S <sub>0.07±0.10</sub>
NiS	5.36 ± 0.15	5.84 ± 0.18	Ni <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.53±0.01</sub>
CuS	137 ± 0.35	189 ± 0.27	Cu <sub>1±0.01</sub> S <sub>0.73±0.01</sub>

### 3.3.7.4 Ternäre Systeme

Tab. 35: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die ternären Mischmetallchalkogenide.

Partikel	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	M <sub>N</sub> [nm]	M <sub>W</sub> [nm]	
MnFeS	326 ± 0.45	954 ± 0.62	Mn <sub>0.12±0.01</sub> Fe <sub>0.88±0.01</sub> S <sub>0.05±0.06</sub>
MnCoS	1.14 ± 0.12	1.20 ± 0.14	Mn <sub>0.60±0.06</sub> Co <sub>0.40±0.05</sub> S <sub>0.13±0.27</sub>
MnNiS	n. d.	n. d.	Mn <sub>0.47±0.18</sub> Ni <sub>0.53±0.18</sub> S <sub>0.51±0.51</sub>
MnCuS	1.19 ± 0.18	1.44 ± 0.33	Mn <sub>0.99±0.18</sub> Cu <sub>0.01±0.25</sub> S <sub>0.10±0.65</sub>
FeCoS	199 ± 0.23	235 ± 0.25	Fe <sub>0.35±0.06</sub> Co <sub>0.65±0.06</sub> S <sub>0.10±0.84</sub>
FeNiS	4.25 ± 0.08	4.33 ± 0.08	Fe <sub>0.41±0.01</sub> Ni <sub>0.59±0.02</sub> S <sub>1±0.19</sub>
FeCuS	191 ± 0.23	235 ± 0.25	Fe <sub>0.99±0.04</sub> Cu <sub>0.01±0.07</sub> S <sub>0.56±0.28</sub>
CoNiS	5.45 ± 0.12	5.73 ± 0.14	Co <sub>0.18±0.15</sub> Ni <sub>0.82±0.10</sub> S <sub>0.55±0.64</sub>
CoCuS	232 ± 0.24	332 ± 0.38	Co <sub>0.23±0.01</sub> Cu <sub>0.77±0.01</sub> S <sub>1±0.16</sub>
NiCuS	11.5 ± 0.12	11.9 ± 0.12	Ni <sub>0.94±0.12</sub> Cu <sub>0.06±0.07</sub> S <sub>1±0.24</sub>

### 3.3.7.5 Quaternäre Systeme

Tab. 36: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die quaternären Mischmetallchalkogenide.

Standard	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]	
MnFeCoS	$92.9 \pm 0.38$	$800 \pm 0.81$	$Mn_{0.20 \pm 0.03}Fe_{0.19 \pm 0.03}Co_{0.61 \pm 0.63}S_{0.07 \pm 0.81}$
MnFeNiS	$0.57 \pm 0.06$	$0.58 \pm 0.06$	$Mn_{0.08 \pm 0.03}Fe_{0.43 \pm 0.02}Ni_{0.49 \pm 0.02}S_{0.23 \pm 0.23}$
MnFeCuS	$9.00 \pm 0.10$	$9.21 \pm 0.10$ (7 %) $953 \pm 0.68$ (93 %)	$Mn_{0.21 \pm 0.06}Fe_{0.47 \pm 0.10}Cu_{0.32 \pm 0.04}S_{0.39 \pm 1.86}$
MnCoNiS	$5.79 \pm 0.18$	$6.67 \pm 0.25$	$Mn_{0.05 \pm 0.13}Co_{0.07 \pm 0.20}Ni_{0.87 \pm 0.17}S_{0.52 \pm 1.22}$
MnCoCuS	$217 \pm 0.43$	$658 \pm 0.13$	$Mn_{0.12 \pm 0.35}Co_{0.12 \pm 0.11}Cu_{0.77 \pm 0.17}S_{0.45 \pm 3.41}$
MnNiCuS	$13.3 \pm 0.15$	$14.5 \pm 0.19$	$Mn_{0.09 \pm 0.19}Ni_{0.81 \pm 0.12}Cu_{0.10 \pm 0.14}S_{0.54 \pm 0.46}$
FeCoNiS	$25.6 \pm 0.04$ (98 %) $207 \pm 0.15$ (2 %)	$25.7 \pm 0.05$ (8 %) $221 \pm 0.15$ (92 %)	$Fe_{0.37 \pm 0.03}Co_{0.14 \pm 0.03}Ni_{0.49 \pm 0.02}S_{0.35 \pm 0.04}$
FeCoCuS	$4.68 \pm 0.06$	$4.72 \pm 0.06$ (98 %) $589 \pm 0.14$ (2 %)	$Fe_{0.71 \pm 0.01}Co_{0.25 \pm 0.01}Cu_{0.4 \pm 0.02}S_{0.09 \pm 0.05}$
FeNiCuS	$1.75 \pm 0.14$	$94\% 1.87 \pm 0.16$ (94 %) $15.3 \pm 0.40$ (4 %) $1563 \pm 0.34$ (2 %)	$Fe_{0.37 \pm 0.00}Ni_{0.62 \pm 0.01}Cu_{0.01 \pm 0.00}S_{0.37 \pm 0.00}$
CoNiCuS	$21.4 \pm 0.06$	$21.6 \pm 0.06$	$Co_{0.34 \pm 0.04}Ni_{0.66 \pm 0.02}Cu_{0.01 \pm 0.02}S_{0.26 \pm 0.46}$

### 3.3.7.6 Quinäre Systeme

Tab. 37: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die quinäre Mischmetallchalkogenide.

Partikel	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_N$ [nm]	
MnFeCoNiS	$5.33 \pm 0.16$	$5.84 \pm 0.19$	$Mn_{0.04 \pm 0.01}Fe_{0.31 \pm 0.00}Co_{0.05 \pm 0.01}Ni_{0.61 \pm 0.01}S_{0.42 \pm 0.03}$
MnFeCoCuS	$4.87 \pm 0.07$	$4.95 \pm 0.07$ (70 %) $138 \pm 0.75$ (30 %)	$Mn_{0.03 \pm 0.02}Fe_{0.92 \pm 0.10}Co_{0.04 \pm 0.01}Cu_{0.01 \pm 0.03}S_{0.17 \pm 0.35}$
MnFeNiCuS	$3.13 \pm 0.02$	$3.85 \pm 0.06$	$Mn_{0.03 \pm 0.01}Fe_{0.27 \pm 0.01}Ni_{0.67 \pm 0.01}Cu_{0.03 \pm 0.01}S_{0.43 \pm 0.03}$
MnCoNiCuS	$13.5 \pm 0.17$	$60.6 \pm 1.63$	$Mn_{0.21 \pm 0.02}Co_{0.14 \pm 0.01}Ni_{0.58 \pm 0.00}Cu_{0.07 \pm 0.00}S_{0.41 \pm 0.02}$
FeCoNiCuS	$7.45 \pm 0.05$	$7.50 \pm 0.05$ (60 %) $1221 \pm 0.16$ (40 %)	$Fe_{0.31 \pm 0.10}Co_{0.11 \pm 0.09}Ni_{0.56 \pm 0.15}Cu_{0.02 \pm 0.15}S_{0.52 \pm 0.32}$

### 3.3.7.7 Senäres System

Tab. 38: Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für das senäre Mischmetallchalkogenid.

Partikel	Solvodyn. Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_N$ [nm]	
MnFeCoNiCuS	$6.37 \pm 0.05$	$6.41 \pm 0.05$	$Mn_{0.03 \pm 0.00}Fe_{0.37 \pm 0.01}Co_{0.04 \pm 0.00}Ni_{0.55 \pm 0.01}Cu_{0.01 \pm 0.00}S_{0.44 \pm 0.00}$

## 3.3.8 Beschichtungsversuche

### 3.3.8.1 Reinigung

Alle AluLeg-Präparate (EN AW 2007, ALCU4PBMGMN, T3, 754-2+3 und EN AW 7075 T6, ALZN5.5MGCU, 755-2+3, F54) wurden durch mechanische und anschließende Ultraschallreinigung gesäubert. Als Reinigungsmittel wurden dabei einerseits handelsübliches Spülmittel und andererseits zur Ultraschallbehandlung jeweils dreimal Aceton und dreimal Essigester verwendet. Ab diesem Zeitpunkt wurden die Präparate bis zu ihrer Verwendung ausschließlich mit sauberen Nitrilhandschuhen oder Teflonpinzetten berührt.

### 3.3.8.2 Vorbehandlung der Substratoberflächen

Die Hälfte der AluLeg-Präparate wurde in einer Linie hintereinander auf einer gereinigten Edelstahlplatte aufgereiht und in einem Abstand von 10 cm für 30 s mit dem Siliciumorganylgasgemisch Nano Sil 05 der Firma Polytec PT behandelt. Anschließend wurden die Präparate gewendet und die Behandlung wurde für die gegenüberliegende Seite wiederholt.

### 3.3.8.3 Beschichtungen

#### 3.3.8.3.1 Beschichtungen: Allgemeines

Jede Beschichtung wurde auf vorbehandelte und unbehandelte AluLeg-Präparate aufgebracht. Nach dem vollständigen Aushärten der Beschichtungen wurde ein Beständigkeitstest durchgeführt (siehe Kapitel 3.3.8.3.8 „Robustheitstests“).

#### 3.3.8.3.2 HeBoCoat<sup>®</sup> 401E

Die AluLeg-Präparate wurden auf einem sauberen Blatt Papier auf einer Edelstahlunterlage aus einer Entfernung von ungefähr 25 cm mit der Bornitridbeschichtung HeBoCoat<sup>®</sup> 401E von Henze einseitig mit dem Aerosol aus der Sprühdose besprüht und 20 min trocknen gelassen. Nach dieser Zeit wurden sie mit einer Teflonpinzette gewendet und der Sprühvorgang wurde für die gegenüberliegende Seite wiederholt. Auf diese Weise wurden deckende, weiße Filme der Beschichtung auf dem Substrat erhalten.

#### 3.3.8.3.3 HeBoCoat<sup>®</sup> 10WF

Die Suspension HeBoCoat<sup>®</sup> 10WF der Firma Henze wurde im Verhältnis 4:1 mit entionisiertem Wasser verdünnt und mittels eines Pinsels auf das Substrat aufgebracht. Nach einer Trocknungszeit von 20 min wurde das Substrat gewendet und die Prozedur für die zweite Seite wiederholt. Es ergab sich eine dicke, poröse, hellgrüne Schicht.

#### *3.3.8.3.4 Pyro-Paint 634-ZO*

Die AluLeg-Präparate wurden auf einer Seite mit der Suspension Pyro-Paint 634-ZO von Kager bepinselt und trocknen gelassen. Anschließend wurde die zweite Seite mit dem Lack bestrichen. Nach 24 h bei RT wurde die Beschichtung für 2 h bei 100 °C im Muffelofen ausgehärtet. Der vorher silikalisierte Träger wies dabei eine optisch wesentlich dickere, weiße Schicht des Überzugs auf.

#### *3.3.8.3.5 Duralco 254*

Die AluLeg-Präparate wurden mit Hilfe eines Pinsels einseitig mit der unverdünnten Flüssigkeit Duralco 254 von Polytec PT bestrichen und auf einem sauberen Blatt Papier ruhen gelassen. Sobald die Beschichtung augenscheinlich trocken war, wurde die zweite Seite bestrichen. Nach einer vierundzwanzigstündigen Trocknungsphase bei RT wurden die Werkstücke im Muffelofen für 60 min bei 125 °C gehärtet. Erhalten wurde eine weiße, raue aber flächendeckende Schicht.

#### *3.3.8.3.6 Aremco Coat 567*

Die Beschichtung Aremco Coat 567 der Firma Kager wurde flächendeckend mit einem Pinsel auf das Substrat aufgebracht. Dabei wurde auf gleiche Weise wie in Kapitel 3.3.8.3.5 „Duralco 254“ vorgegangen. Die Aushärtung erfolgte im Muffelofen zuerst für 2 h bei 90 °C und anschließend bei 200 °C für 60 min. Aremco Coat 567 lieferte im Falle der nicht vorbehandelten Oberfläche eine durchgängige, graue Schicht, wohingegen das silikalisierte Substrat nach der Härtung optisch unveränderte Bereiche aufwies.

#### *3.3.8.3.7 Anodische Oxidation*

Die anodische Oxidation wurden in 20 %-iger Schwefelsäure in einem Becherglas durchgeführt. Als Gegenelektrode zu den verwendeten AluLeg-Mustern wurde ein poliertes Titanblech verwendet, welches parallel und möglichst mit gleicher Fläche wie der Aluträger in die Lösung eintauchte. Zur Kontaktierung der AluLeg und des Titanbleches wurden Krokodilklemmen verwendet. Die Stromstärke betrug im ersten Versuch 6.40 A für 10 min und im zweiten Versuch 1.00 A für 30 min. In beiden Fällen wurde eine Spannung von 15 V eingestellt. Als Laborschaltnetzgerät diente die Einheit VSP 2653 HE der Firma Voltcraft. Nach der Hälfte der Zeit wurden der Strom und die Spannung heruntergefahren, das Präparat wurde gereinigt und auf der gegenüberliegenden Seite kontaktiert.

#### *3.3.8.3.8 Robustheitstests*

Die beschichteten AluLeg-Präparate wurden in 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Thermoelement eingebracht, mit 27.6 g (35.0 mL, 109 mmol) ODE, 12.5 g (14.0 mL,

44.1 mmol) ÖS und 4.15 g (5.00 mL, 11.2 mmol) TOP überschichtet und für 20 min am HV entgast. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Schutzgas dreimal jeweils für 60 min bis zum Sieden erhitzt und auf RT abkühlen gelassen. Die mit Aceton gereinigten Substrate wurden danach optisch begutachtet und klassifiziert.

### 3.3.9 Viskositätsmessungen

Zur Durchführung der Viskositätsmessungen wurden wie in Kapitel 3.3.3.1.1 „*Tri-n-octylphosphinchalkogenide zur Synthese*“ beschrieben die drei Chalkogen-PLs hergestellt und in einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 25 °C Badtemperatur viermal vermessen. Die Dichte der Lösungen wurde durch mehrfaches Pipettieren eines Volumens von 5.151 mL (Pyknometer der Firma Brand) bei RT und anschließendes Wiegen bestimmt. Das Gemisch aus ODE und ÖS wurde wie in Abschnitt 3.3.10.2 „*Genauigkeit Oleate*“ beschrieben synthetisiert. Die Dichte von ODE wurde dem Datenblatt auf [www.sigmaldrich.com/germany.html](http://www.sigmaldrich.com/germany.html) entnommen.

**Tab. 39:** Überblick über die Ergebnisse der Viskositätsmessungen von ODE, ODE/ÖS, TOPS, TOPSe, TOPTe.

Stoff	Durchlaufzeiten [s]	Mittelwert Durchlaufzeit [s]	Gewicht von 5.151 mL [g]	Dichte [g/mL]	Viskosität [cS]	[mPas]
ODE	106, 107 104, 104	105	-	0.79	0.51	0.41
ODE/ÖS	1456, 1456 1456, 1455	1456	4.61, 4.62 4.61	0.90	7.14	6.40
TOPS	7042, 6976 7139, 7170	7082	4.97, 4.99 4.99	0.97	34.8	33.6
TOPSe	7155, 7215 7268, 7314	7238	5.19, 5.23 5.21	1.01	35.5	36.0
TOPTe	7938, 7922 7941, 8090	7973	1.053, 1.061 1.054	1.05	39.1	41.1

### 3.3.10 Überprüfung der Genauigkeit

**Alle Zahlenangaben der eingewogenen Massen in diesem Kapitel sind aus Gründen der Wäagegenauigkeit jeweils auf vier Nachkommastellen genau angegeben.**

#### 3.3.10.1 Genauigkeit 1-Octadecen

Zur gravimetrischen Überprüfung der volumetrischen Dosiergenauigkeit einer Gesamtmenge von 35.0 mL ODE wurden zehnmal jeweils 20.0 mL und 15.0 mL ODE mit zehn verschiedenen medizinischen Spritzen in 20 abgewogene 20 mL Rollrandschnappdeckelgläser eingefüllt und die zugegebene Menge an ODE wurde gravimetrisch bestimmt. Die Masse von

35.0 mL ODE ( $\rho = 0.79 \text{ g/cm}^3$ ) beträgt 27.7 g. Als Mittelwert aller Dosierungen ergab sich  $27.8 \pm 0.17 \text{ g}$  und eine STW von 1.23 %.

**Tab. 40:** Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an ODE (35.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.

Glasnummer	Gewicht des Glases [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge ODE [g]	Summe Menge ODE [g]
1	14.1087	25.9659	11.8572	27.7141
2	14.0296	29.8865	15.8569	
3	14.1040	26.2312	12.1272	28.0465
4	14.0929	30.0122	15.9193	
5	14.9085	26.2130	11.3045	26.9579
6	14.1294	29.7828	15.6534	
7	13.9342	25.9675	12.0333	27.8924
8	13.9214	29.7805	15.8591	
9	14.0056	25.8399	11.8343	27.9099
10	13.8358	29.9114	16.0756	
11	14.0474	29.8422	15.7948	27.7256
12	13.8293	25.7601	11.9308	
13	13.88	29.7532	15.8732	27.964
14	13.8371	25.9279	12.0908	
15	13.6407	29.6456	16.0049	28.0847
16	14.1462	26.226	12.0798	
17	14.0506	30.0044	15.9538	28.1039
18	14.0239	26.174	12.1501	
19	13.9667	29.6098	15.6431	27.5856
20	13.7060	25.6485	11.9425	

### 3.3.10.2 Genauigkeit Oleate

Zur Testung der Genauigkeit der Zugabe der Oleate wurden 180 mL einer Lösung bestehend aus 10.2 g (11.4 mL, 36.0 mmol) ÖS und 133 g (169 mL, 52.7 mmol) ODE hergestellt und mit medizinischen Spritzen mit einem Volumen von 20 mL und einem Volumen von 5 mL in 20 abgewogene Rollrandschnappdeckelgläser pipettiert. Dabei wurden zehnmal 14.0 mL (20 mL Spritzenvolumen) und zehnmal 3.00 mL (5 mL Spritzenvolumen) in die Gläser eingebracht. Die Massen von 14 mL bzw. 3 mL ÖS/ODE-Lösung ( $\rho = 0.90 \text{ g/cm}^3$ ) betragen 12.6 bzw. 2.70 g. Als Mittelwerte und STWS ergaben sich  $2.54 \pm 0.02 \text{ g}$  und 1.25 % (3.00 mL) bzw.  $11.6 \pm 0.02 \text{ g}$  und 0.33 % (14.0 mL).

**Tab. 41: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (14.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.**

Glasnummer	Gewicht des Glases [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge Oleat [g]
1	14.0811	25.6513	11.5702
2	14.0444	25.619	11.5746
3	13.7388	25.2796	11.5408
4	13.7144	25.2915	11.5771
5	13.5319	25.0585	11.5266
6	13.8016	25.4077	11.6061
7	13.9541	25.4633	11.5092
8	13.7803	25.3318	11.5515
9	13.9951	25.5877	11.5926
10	13.9152	25.402	11.4868

**Tab. 42: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (3.00 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.**

Glasnummer	Gewicht des Glases [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge Oleat [g]
1	9.2505	11.8310	2.5805
2	9.3377	11.8842	2.5465
3	9.2078	11.7329	2.5251
4	9.1791	11.7592	2.5801
5	9.2965	11.8119	2.5154
6	9.3633	11.8945	2.5312
7	9.1898	11.7151	2.5253
8	9.1603	11.6709	2.5106
9	9.1549	11.7560	2.6011
10	9.1338	11.6581	2.5243

### 3.3.10.3 Genauigkeit Chalkogenpräkursoren

In zehn tarierten Rollrandschnappdeckelgläsern mit einem Volumen von je 5 mL wurden zehnmal 5.00 mL TOP mit einer 5 mL medizinischen Spritze zugegeben und die zudosierte Menge wurde gravimetrisch bestimmt. Die Masse von 35 mL TOP ( $\rho = 0.83 \text{ g/cm}^3$ ) beträgt 4.16 g. Als Mittelwert ergaben sich  $4.25 \pm 0.01 \text{ g}$  und eine STW von 0.41 %.

**Tab. 43:** Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Chalkogenpräkursor (5.00 mL TOP) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.

Glasnummer	Gewicht des Glases [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge TOP [g]
1	9.3112	13.5304	4.2192
2	9.1893	13.4590	4.2697
3	9.2303	13.4982	4.2679
4	9.3324	13.5626	4.2302
5	9.1636	13.4284	4.2648
6	9.1520	13.3988	4.2468
7	9.3476	13.5972	4.2496
8	9.2652	13.5044	4.2392
9	9.3134	13.5685	4.2551
10	9.3070	13.5736	4.2666

### 3.3.10.4 Genauigkeit Robotersynthese

#### 3.3.10.4.1 Pipettiergenauigkeit 1-Octadecen

Zur Überprüfung der Pipettiergenauigkeit der Chemspeed ASW2000-Dosiereinheit wurden mit der 10 mL Spritze dieser Einheit jeweils dreimal 10.0 mL und einmal 5.00 mL (Gesamtvolumen 35.0 mL) in insgesamt zehn 50 mL Zentrifugenröhrchen pipettiert. Das ODE-Reservoir wurde dabei direkt an die Chemspeed angeschlossen. Die Aufziehggeschwindigkeit betrug 2.00 mL/min mit einer Gleichgewichtszeit von 5.00 s, die Abgabegeschwindigkeit 80.0 mL/min und es wurde ein Extravolumen von 500  $\mu\text{L}$  aufgezogen. Während der gesamten Prozedur wurde ohne Luftpolster gearbeitet. Als Mittelwert ergab sich  $27.4 \pm 0.01 \text{ g}$  und eine STW von 0.07 %.

Tab. 44: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an ODE (35.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese.

Rohrnummer	Gewicht des Rohrs [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge ODE [g]
1	11.5153	38.9124	27.3971
2	11.4738	38.9047	27.4309
3	11.5062	38.9362	27.4300
4	11.4086	38.8394	27.4308
5	11.4154	38.8432	27.4278
6	11.6117	39.0400	27.4283
7	11.5057	38.9296	27.4239
8	11.6096	39.0313	27.4217
9	11.5504	39.0235	27.4731
10	11.4698	38.9076	27.4378

#### 3.3.10.4.2 Pipettiergenauigkeit Metallpräkursorlösung

Als Reservoir für die MeOL<sub>2</sub>-PL wurde eine 250 mL Fluka-Flasche verwendet. Als Ersatzlösung wurde eine ÖS/ODE-Lösung, wie in Kapitel 3.3.10.2 „Genauigkeit Oleate“ beschrieben, hergestellt und in 50 mL Zentrifugenröhrchen gespritzt. Um auf gleiches Sollvolumen wie bei manueller Injektion zu kommen (3.00 mL) wurde ein Volumen von 3200 µL mit einer Geschwindigkeit von 80.0 mL/min abgegeben, welches ohne Luftpolster, mit 500 µL Zusatzvolumen und einer Aufziehggeschwindigkeit von 2.00 mL/min aufgenommen wurde (5 s Gleichgewichtszeit). Um das Sollvolumen der manuellen Synthese von 14.0 mL zu simulieren wurde die MeOL<sub>2</sub>-PL in zwei Injektionen mit jeweils 7300 µL mit einem Extravolumen von 200 µL mit ansonsten gleichen Einstellungen verwendet. Der gesamte Vorgang wurde mit der 10 mL Spritze der Chemspeed nach dem Aliquotverfahren durchgeführt. Als Mittelwerte und STWS ergaben sich  $2.56 \pm 0.01$  g und 0.30 % (3.00 mL) bzw.  $11.7 \pm 0.01$  g und 0.22 % (14.0 mL).

**Tab. 45: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (14.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese.**

Rohrnummer	Gewicht des Rohrs [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge Oleat [g]
1	11.528	23.1495	11.6215
2	11.5313	23.1955	11.6642
3	11.495	23.1689	11.6739
4	11.519	23.1918	11.6728
5	11.5503	23.2211	11.6708
6	11.4999	23.1835	11.6836
7	11.5417	23.2179	11.6762
8	11.5236	23.1935	11.6699
9	11.5286	23.1975	11.6689
10	11.5107	23.116	11.6053

**Tab. 46: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (3.00 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese.**

Rohrnummer	Gewicht des Rohrs [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge Oleat [g]
1	11.505	14.0397	2.5347
2	11.5274	14.0815	2.5541
3	11.4877	14.0488	2.5611
4	11.5273	14.0832	2.5559
5	11.5318	14.0923	2.5605
6	11.4988	14.0557	2.5569
7	11.4988	14.0576	2.5588
8	11.5559	14.1083	2.5524
9	11.4129	13.9726	2.5597
10	11.4891	14.0433	2.5542

### 3.3.10.4.3 Pipettiergenauigkeit Chalkogenpräkursorlösung

Eine 250 mL Fluka-Flasche wurde als Reservoir für die Ersatzlösung (EG) verwendet. Pipettiert wurden mit einer 10 mL Spritze mit einer Aufziehggeschwindigkeit von 2.00 mL/min und einer Abgabegeschwindigkeit von 80.0 mL/min in 50 mL Zentrifugenröhrchen jeweils 5100  $\mu\text{L}$  mit 300  $\mu\text{L}$  Extravolumen. Es wurde kein Luftpolster eingestellt und eine Gleichgewichtszeit von 5 s angesetzt. Die Masse von 5 mL EG ( $\rho = 1.11 \text{ g/cm}^3$ ) beträgt 5.55 g. Als Mittelwert ergaben sich  $5.59 \pm 0.01 \text{ g}$  und eine STW von 0.21 %.

**Tab. 47: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Chalkogenpräkursor (5.00 mL EG) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese.**

Rohrnummer	Gewicht des Rohrs [g]	Gesamtgewicht [g]	Injizierte Menge EG [g]
1	11.5016	17.0768	5.5752
2	11.5300	17.1048	5.5748
3	11.5268	17.0886	5.5618
4	11.5009	17.0536	5.5527
5	11.5281	17.0891	5.5610
6	11.5245	17.0782	5.5537
7	11.5406	17.1253	5.5847
8	11.6088	17.1843	5.5755
9	11.4933	17.0766	5.5833
10	11.5268	17.1063	5.5795

### 3.3.11 Robotersynthese CdS-Standards

#### 3.3.11.1 Robotersynthese CdS-Standards: Allgemeines

An dieser Stelle soll auf die allgemeinen Gegebenheiten des Versuchsaufbaus eingegangen werden, welche es während der Mehrfachsynthesen zu berücksichtigen gilt. In der Zehnfach-Ventileinheit zur Steuerung des Druckluftkühlgasstroms muss aufgrund des Differenzschaltdruckes der Ventile (1 bar) stets eines der Ventile geöffnet sein, um den reibungslosen Schaltvorgang der anderen zu gewährleisten. In der hier genutzten Version des Programmes Quattro JUMOV02 trägt dieses Ventil die Nummer Acht. Das Programm ist so aufgebaut, dass das angesteuerte Kühlventil zuerst geöffnet wird und direkt danach das Ventil mit der Nummer acht geschlossen wird, um eine maximale Kühlleistung zu erzeugen. Ist die Kühlung beendet, wird automatisch zuerst Ventil Acht geöffnet, bevor das jeweilige Kühlventil geschlossen wird. Des Weiteren muss darauf geachtet werden, dass die Chemspeed ASW2000 und die JUMO-Regler-Einheit derzeit noch mit zwei unterschiedlichen Steuerrechnern angesprochen werden und die verwendeten Programme demnach nicht miteinander kommunizieren. Deshalb war es von Nöten, die Zeitnahme beim ersten Testlauf der Anlage von Hand mit einer Stoppuhr zu messen.

#### 3.3.11.2 Mehrfachsynthese-Einstellungen und Vorgehensweise

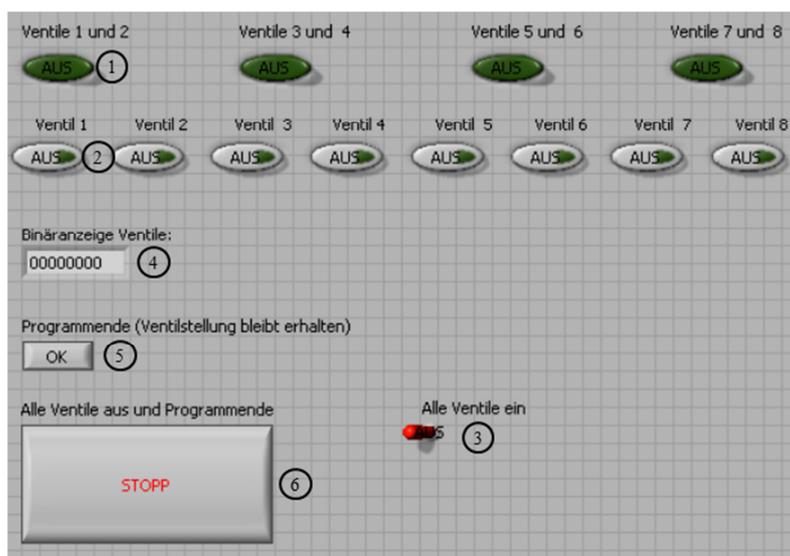
Die Reaktoren 2, 3, 4 und 9 wurden auf die Positionen 1, 3, 5 und 7 der Mehrfachrührermaske gestellt und mit der Aluminiumkopplung mit jeweils einem leeren Reaktor ohne Deckel auf den Plätzen 2, 4, 6 und 8 verbunden, vgl. Abb. 123. Die PLs von CdOL<sub>2</sub> und TOPS wurden

wie in den Kapiteln 3.3.1 „Metallpräkursoren-Synthesevorschriften“ und 3.3.3 „Chalkogenpräkursoren-Synthesevorschriften“ beschrieben hergestellt. Für 30 min wurde am Massendurchflussregler ein Gesamtargonfluss von 20.0 mL/min eingestellt. Nach der Inertisierungsphase wurde der Volumenstrom auf 10.0 mL/min reduziert, das Programm G735 Software auf dem Steuerrechner der Chemspeed ASW2000 geöffnet und mit der in Abb. 128 gezeigten Pipettierliste die Injektionsprozedur begonnen. Im ersten Schritt „Prime 10 ml“ wurde das System mit ODE gespült. Danach wurden die Reaktoren durch „Octadecen“ nacheinander mit jeweils 35.0 mL ODE befüllt. Darauf folgte ein Spülschritt „Demorinse“ mit jeweils 10.0 mL der CdOL<sub>2</sub>-PL. Anschließend wurden die Reaktoren im Abschnitt „Eric Meoleat“ mit jeweils 14.6 mL (2 x 7.30 mL) CdOL<sub>2</sub>-PL befüllt. Nach einer doppelten Spülung des Systems mit der TOPS-PL („Spuelung Phosphin“) wurde nacheinander in jeden Reaktor die TOPS-PL injiziert („Eric P1“, 5.10 mL). Zwischen jeder Injektion wurde 7 min gewartet („Eric Time Vari“).

	Method	Description	Tube	Eric Time Vari time (min)
->1	Prime 10ml		0	
2	Octadecen		1	
3	Octadecen		2	
4	Octadecen		3	
5	Octadecen		4	
6	Demorinse		1	
7	Demorinse		1	
8	Eric Meoleat		1	
9	Eric Meoleat		1	
10	Eric Meoleat		2	
11	Eric Meoleat		2	
12	Eric Meoleat		3	
13	Eric Meoleat		3	
14	Eric Meoleat		4	
15	Eric Meoleat		4	
16	Eric Wash		0	
17	Spuelung Phosphin		1	
18	Spuelung Phosphin		1	
19	Eric P1		1	
20	Eric Time Vari		0	7
21	Eric P1		2	
22	Eric Time Vari		0	7
23	Eric P1		3	
24	Eric Time Vari		0	7
25	Eric P1		4	

**Abb. 128: Zur Mehrfachsynthese der CdS\_CS-Standards verwendete Pipettierliste im Programm G735 Software zur Steuerung der Chemspeed ASW2000.**

Parallel zur Injektion der Lösungen wurde auf dem Steuerrechner für die Ventile und die JUMO-Regler zuerst mit dem selbst geschriebenen LabView-Programm lpt\_Ventile1bis8V02 das Ventil mit der Nummer 8 geöffnet. Das Programm wurde dann anschließend so beendet, dass dieses Ventil im offenen Zustand verharrte, vgl. Abb. 129. Danach wurde der Drucklufthahn geöffnet.



**Abb. 129:** LabVIEW-Programm `lpt_Ventile1bis8V02` mit den verschiedenen Steuerelementen für die Schaltung von zwei Ventilen gleichzeitig (1), die Schaltung jedes einzelnen Ventils (2) und die Schaltung aller Ventile gleichzeitig (3). Zur Kontrolle dient die Binäranzeige (4). Das Programm kann unter Erhalt der Ventilstellung (5) oder unter Schließung aller Ventile (6) beendet werden.

Bei Beginn der Pause nach der Zugabe der  $\text{CdOL}_2\text{-PL}$  (Schritt 16 „Eric Wait“) wurde der erste JUMO-Regler auf die Zieltemperatur von  $290\text{ °C}$  eingestellt und der erste Reaktor wurde aufgeheizt. Nach dem im Programm eingegebenen Pausenintervall von 7 min wurde der zweite, nach weiteren 7 min der dritte und nach den folgenden 7 min der vierte JUMO-Regler aktiviert. Nach der Injektion des Phosphinsulfidpräkursors TOPS in den ersten Reaktor wurde die Zeit von Hand gestoppt und nach 29.7 min wurde das Programm LabVIEW Quattro JUMOV02 gestartet, in dem zuvor eine Zieltemperatur von  $289.9\text{ °C}$  und eine Haltezeit von 10.0 s eingestellt worden war, vgl. Abb. 130. (Für zukünftige Synthesen mit diesem Aufbau (4 Reaktoren) kann die Haltezeit von 10 s auf 29.8 min erhöht werden und es kann, da sich der Aufbau als tauglich erwiesen hat, auf eine Zeitnahme von Hand verzichtet werden). Bei den drei weiteren Reaktoren wurde auf gleiche Art und Weise verfahren. Nachdem alle vier Reaktoren auf ca.  $30\text{ °C}$  abgekühlt waren, wurden die Deckel der Reaktoren geöffnet, deren Inhalt mit medizinischen Spritzen entnommen und in 200 mL Ethanol gegeben. Die ausgefallenen Partikel wurden abzentrifugiert, in *n*-Pentan redispersiert und erneut mit Ethanol gefällt und gewaschen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, bevor die Partikel im HV getrocknet wurden.



**Abb. 130:** LabVIEW-Programm Quattro JUMOV02 mit Einstellung der Wartezeit zwischen den Messungen (1), der variablen Anschlussauswahl der JUMO-Regler (2), der Eingabe der Solltemperatur für die Reaktion (3), der Haltezeit dieser Solltemperatur (4), den Kontrolllampen (5), der Anzeige für die Nummer der jeweiligen Temperaturmessung (6), dem Istwert der JUMO-Regler zum Messzeitpunkt (7), der Sollwertanzeige (8), dem Zeitmesser (9), dem aktuellen Datum und der Uhrzeit (10), der Binäranzeige für die Ventilfunktion (11) und dem Schalter zum Beenden des Programmes (12).

Abb. 131 zeigt eine schematische Darstellung des Syntheseablaufes der Mehrfachreaktion, aufgetragen gegen die Zeit. Nachdem alle Reaktoren manuell mit Argon inertisiert worden waren und der Volumenstrom reduziert worden war (Manuelle Inertisierung), wurde mit Hilfe des Programmes G735 Software die Injektion 1 (Injektion von ODE und CdOL<sub>2</sub>-PL) gestartet. Im Schema wird dieser Abschnitt der Übersichtlichkeit halber als ein Schritt dargestellt, wobei dieser in Wirklichkeit zuerst aus der Injektion von ODE in jeden Reaktor und anschließend aus der Injektion der CdOL<sub>2</sub>-PL in jeden Reaktor besteht. Nachdem die Injektion in den ersten Reaktor (1. Zeile, schwarz) beendet war, konnte mit dem Aufheizen dieses Reaktors begonnen werden (Programm Quattro JUMOV02, Aufheizen 290 °C). War die Injektion der PL (CdOL<sub>2</sub>) in alle Reaktoren beendet, so wurde nach der eingegebenen Wartezeit („Eric Wait“) und nach Spülung mit der TOPS-PL „Spuelung Phosphin“ mit der Injektion der TOPS-PL in den ersten Reaktor begonnen (Injektion TOPS). Ist die eingegebene Reaktionszeit von 29.7 min abgelaufen (Reaktion), öffnet das Programm das jeweilige Magnetventil und es strömt umgehend die zur Kühlung verwendete Druckluft durch die Kühlgänge des Reaktors, bis die enthaltene Reaktionslösung eine Temperatur von 30 °C unterschreitet (Abkühlung). Wird diese Temperatur unterschritten schließt sich das Magnetventil wieder. Für alle weiteren Reaktoren lief dieser Prozess genau gleich, jedoch mit einem Zeitversatz von 7 min ab. Nachdem alle Reaktoren gekühlt worden sind beendet sich das Programm unter Aufzeichnung der Kühlkurven von selbst und die erhaltenen CdS-Partikel können von Hand gefällt und aufgereinigt werden (Manuelle Aufreinigung). An dieser Stelle sei noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass die hier beschriebenen Parameter in dieser Weise ausschließlich zur Durchführung einer Synthese mit vier Reaktoren

verwendet werden können. Wird die Synthese mit weniger oder mehr Reaktoren durchgeführt, müssen alle zeitlichen Abläufe aneinander angeglichen werden.

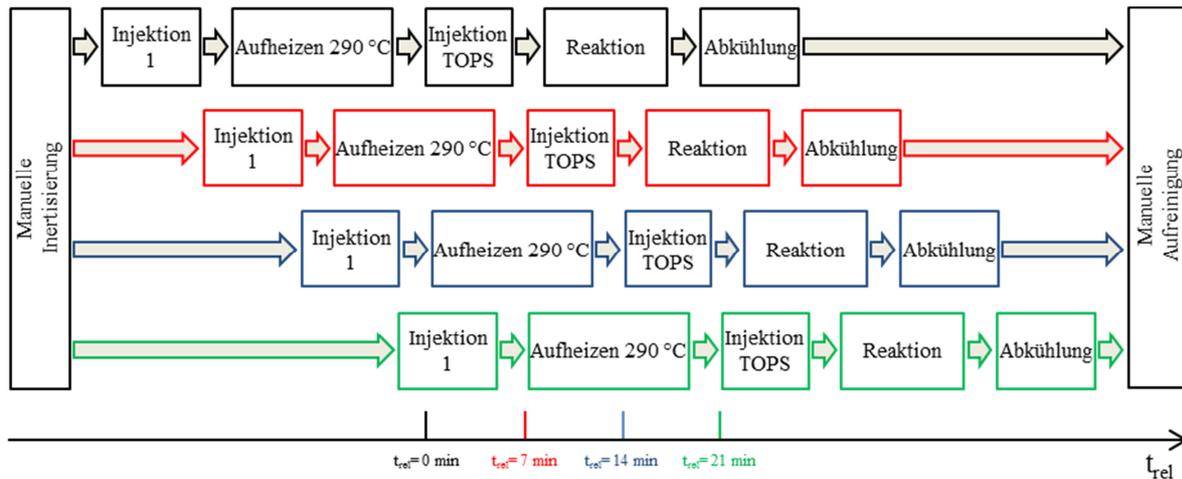


Abb. 131: Schematische Darstellung des Syntheseablaufs gegen die relative Zeit. Die relative Zeit bezieht sich auf die Injektionszeiten von TOPS in die verschiedenen Reaktoren, womit die Partikelsynthese initiiert wird. Die unterschiedlichen Farben stellen die vier verschiedenen Reaktoren dar.

### 3.3.11.3 Robotersynthese CdS-Standards: Ergebnisse

Tab. 48: Überblick über die Ergebnisse der Robotersynthese der Cadmiumsulfidstandards CdS\_CS\_S1, CdS\_CS\_S2, CdS\_CS\_S3 und CdS\_CS\_S4.

Standard	Solvodynamischer Radius		Elementzusammensetzung ICP-MS
	$M_N$ [nm]	$M_W$ [nm]	
CdS_CS_S1	$7.01 \pm 0.16$	$7.78 \pm 0.21$	$Cd_{1 \pm 0.04}S_{0.88 \pm 0.45}$
CdS_CS_S2	$7.11 \pm 0.15$	$7.76 \pm 0.19$	$Cd_{1 \pm 0.02}S_{0.93 \pm 0.16}$
CdS_CS_S3	$7.06 \pm 0.15$	$7.69 \pm 0.18$	$Cd_{1 \pm 0.04}S_{0.89 \pm 0.24}$
CdS_CS_S4	$7.00 \pm 0.16$	$7.76 \pm 0.21$	$Cd_{1 \pm 0.10}S_{0.79 \pm 0.44}$

## 4 Zusammenfassung

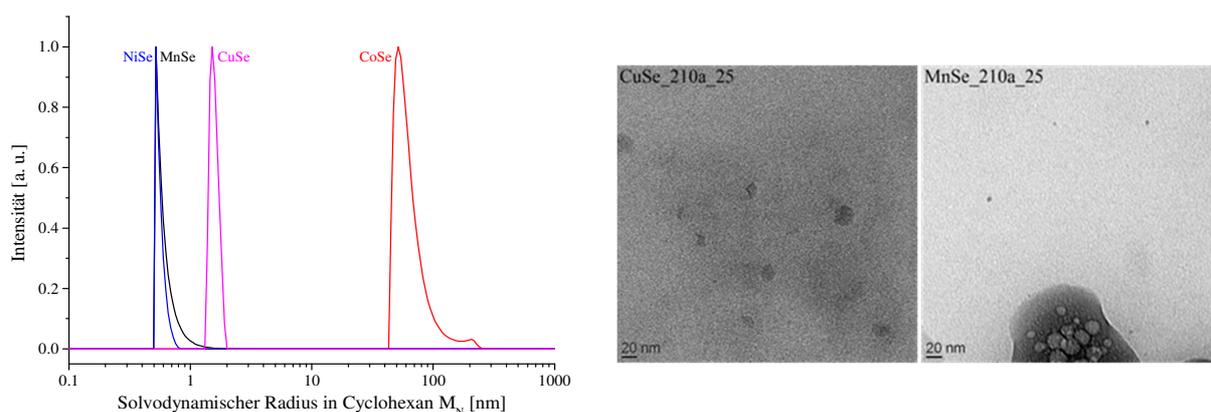
Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden Syntheserouten zur Herstellung der in nachfolgenden Versuchen zur Bildung von ÜMCs verwendeten MeOL<sub>2</sub>-Präkursoren in ODE von Cadmium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer erforscht. Um die zur Reaktion verwendeten Vorstufen besser charakterisieren zu können, wurden die jeweiligen MeOL<sub>2</sub>s in Reinform über die gleichen Verfahren wie ihre Lösungen erzeugt. Ihre Charakterisierung mittels TGA und ATR-IR-Spektroskopie in Verbindung mit der Analyse der im Muffelofen erhaltenen Verbrennungsrückstände mittels Röntgendiffraktometrie zeigten deutlich die hohe Reinheit der Produkte in quantitativer Ausbeute und verifizierten zeitgleich die Reproduzierbarkeit der Herstellungstechniken. Auf Seiten der Anionenpräkursoren fanden neben DPP ausschließlich verschiedenste tertiäre Phosphinchalkogenide aus TOP, TBP, DEP, TPP und TDA in Verbindung mit Schwefel, Selen und Tellur Anwendung, welche ebenfalls in hervorragender Reinheit hergestellt werden konnten und mittels NMR charakterisiert wurden. Es wurden zahlreiche Tests mit Variation der Temperatur und der Heizedauern zu deren relativen Aktivität in Bezug auf die Bereitstellung des Chalkogens durchgeführt. Nach genauer Begutachtung der Zusammensetzungen der erhaltenen Produkte sowie der Auswertung hinsichtlich wichtiger Gesichtspunkte wie Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel, Kosten der Phosphine und deren Handhabung in der Synthese, wurden die Verbindungen TOPS, TOPSe und TOPTe als vielversprechendste Reaktanten zur Nutzung in einem HT-Ansatz identifiziert. Nach den vollständigen Tests der Metall- und Chalkogenpräkursoren wurde die zur HT-Synthese entwickelte HIM-Rezeptur auf ihre Reproduzierbarkeit hin untersucht. Dazu wurden jeweils fünfmal die Standards CdS\_S, CdSe\_S bzw. CdTe\_S bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Zeiten von 290 °C für 30 min, 250 °C für 20 min bzw. 180 °C für 1 min hergestellt und anschließend deren Analyseergebnisse aus DLS, TEM, REM-EDX und ICP-MS miteinander verglichen. Die Ergebnisse weisen dabei eine für manuelle Synthesen sehr hohe Reproduzierbarkeit auf und belegen die Tauglichkeit der neu entwickelten HIM-Synthesezusammensetzung. Zur Herstellung von Metallmischchalkogeniden wurden zwei verschiedene Strategien zur Bildung der Mischkristallsysteme verfolgt. Zum einen wurden mit einem sogenannten metallreichen Metall-zu-Chalkogen-Verhältnis von 2.80 mmol/5.50 mmol Synthesen zur Erzeugung von Cadmium- und Nickelmischchalkogeniden und zum anderen mit einem sogenannten metallarmen Metall-zu-Chalkogen-Verhältnis von 0.60 mmol/5.50 mmol lediglich Synthesen zur Erzeugung von Cadmiummischchalkogeniden durchgeführt. Zusätzlich wurden auf Seiten der metallreichen Route die Tauglichkeit in Bezug auf die Steigerung der Reaktivität von TOPS zum Erhalt von Mischkristallstrukturen durch den Zusatz von sekundärem DPP und die Substitution des Schwefelpräkursors durch TMS<sub>2</sub>S evaluiert. Während die metallreichen Synthesen nur wenig zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, so zeigte der metallarme Weg

sehr wahrscheinlich eine Mischkristallbildung im System  $\text{Cd}_x\text{Se}_y$  250a\_20 an. Im Se-Te-System kann davon ausgegangen werden, dass keine Mischkristallbildung aufgetreten ist und aus Konzentrationsgründen ausschließlich die Bildung von unterschiedlich großen CdTe-Partikeln stattgefunden hat. Neben den Synthesen der Metallmischchalkogenide war eine weitere Herausforderung die Tauglichkeit der ausgearbeiteten Syntheseroute ebenfalls zur Bildung von Mischmetallchalkogeniden zu beweisen. In diesem Bereich wurden ausgehend von den  $\text{MeOL}_2\text{s}$  von Mn, Fe, Co, Ni und Cu in Verbindung mit TOPS binäre, ternäre, quaternäre und quinäre Systeme sowie eine senäre Verbindung nach der metallarmen Route synthetisiert. Aus allen gesammelten Messdaten zum Kapitel 2.6 „*Mischmetallsulfide*“ ergibt sich, dass es in allen fünf dargestellten polynären Systemen zur Bildung von uniformen Partikeln im Nanometerbereich gekommen ist und alle als Vorstufe verwendeten Metalle auch in das Kristallgitter eingebaut wurden. Dennoch bleibt hier in weiteren Arbeiten die Frage zu klären, wieviel Schwefel in die Strukturen eingebaut wurde. Die Analytik von Schwefel stellt bis in die heutige Zeit eine große Herausforderung dar. Parallel zur Entwicklung einer HT-tauglichen Syntheseroute zur Darstellung von nanoskaligen Metallchalkogenidpartikeln nach der HIM wurde ein Zehnfach-Reaktorsetup in Anlehnung an einen von Chan *et al.* beschriebenen LTM-Reaktor mit Luftkühlung aufgebaut und getestet.<sup>[1]</sup> Bei der Suche nach geeigneten Reaktormaterialien und Reaktorbeschichtungen wurde die AluLeg EN AW 7075 T6, ALZN5.5MGCU, 755-2+3, F54 als gut bearbeitbar und inert in Bezug auf die zur Nanopartikelherstellung verwendete Kombination aus hoher Temperatur und organischem Lösemittel getestet und zum Bau der Reaktoren verwendet. Kühltests ergaben bei einer Kühlung von 290 °C auf 30 °C, dass die Reaktoren im Durchschnitt eine Kühlzeit von lediglich 354 s benötigen, bei einer STW von 9.89 %. Für gleiche Temperaturen während einer manuellen Synthese im Dreihalskolben wurden deutlich längere Kühlzeiten von 2523 s und eine STW von 12.8 %. Zehn dieser Reaktoren konnten mit Hilfe einer eigens angefertigten Edelstahlmaske auf einem 10-Stellen-Mehrfachrührer passgenau platziert werden. Diese Reaktoreinheit wurde mit allen notwendigen Anschlüssen in die Arbeitsplattform eines Chemspeed ASW2000 Syntheseroboters integriert. Zur Temperatur- und Ventilsteuerung wurde eine Kombination aus JUMO-Heizreglern und einer computergesteuerten Druckluftkühlung über ein selbst entworfenes LabVIEW-Programm verwendet. Zur gleichwertigen Verteilung von Kühlmedium und Schutzgas wurden zwei Manifolds mit zehn Ausgängen genutzt. In einer abschließenden Mehrfachsynthese in der Arbeitsplattform der Chemspeed ASW2000 von vier CdS-Proben nach der metallreichen Vorschrift für die Standards wurde die Funktionalität der Parallelreaktoreinheit bewiesen. Die erhaltenen Kühlkurven verliefen dabei nahezu deckungsgleich und ergaben eine STW von 4.71 %. Die Partikelgrößenverteilungen aus den DLS-Messungen zeigen eine stark reduzierte STW gegenüber der manuellen Synthese von 0.69 %.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass teils vollkommen neuartige Synthesen zur Herstellung der Oleate von Cadmium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer in Lösung wie auch in fester Form mit höchster Reinheit entwickelt und vollständige Analysen mittels TGA und ATR-IR-Spektroskopie durchgeführt wurden. Auch auf Seiten der Chalkogenpräkursoren wurden bereits existierende Routen weiterentwickelt, welche zu homogenen PLs bzw. hochreinen Präkursoren führten. Diese wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - bzw. gegebenenfalls zusätzlich mit  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Erstmals wurde eine HIM zur kombinatorischen Suche von nanoskaligen Mischmetallchalkogeniden und Metallmischchalkogeniden entwickelt. Bei der Testung wurden Mischmetallsulfide von binären bis hin zu kaum literaturbekannten senären Systemen hergestellt und mittels DLS, TEM, XRD, ICP-MS und ATR-IR-Spektroskopie untersucht. Nach unserem Wissen wurde die erste Zehnfach-Parallelreaktoranlage nach dem LTMR-Prinzip aufgebaut, getestet und evaluiert. Die Kühlleistung des Systems ist der der manuellen Synthese um den Faktor 7 überlegen und bietet eine deutlich verbesserte STW. Demnach wurde zeitgleich zur Neuentwicklung der HT-Syntheseroute für ÜMCs eine Parallelreaktoranlage entwickelt, welche es ermöglicht, bei Temperaturen von bis zu 290 °C eine ideale Größensteuerung der Nanopartikel durch punktgenaues Abkühlen der Reaktionslösungen zu gewährleisten.

## 5 Ausblick

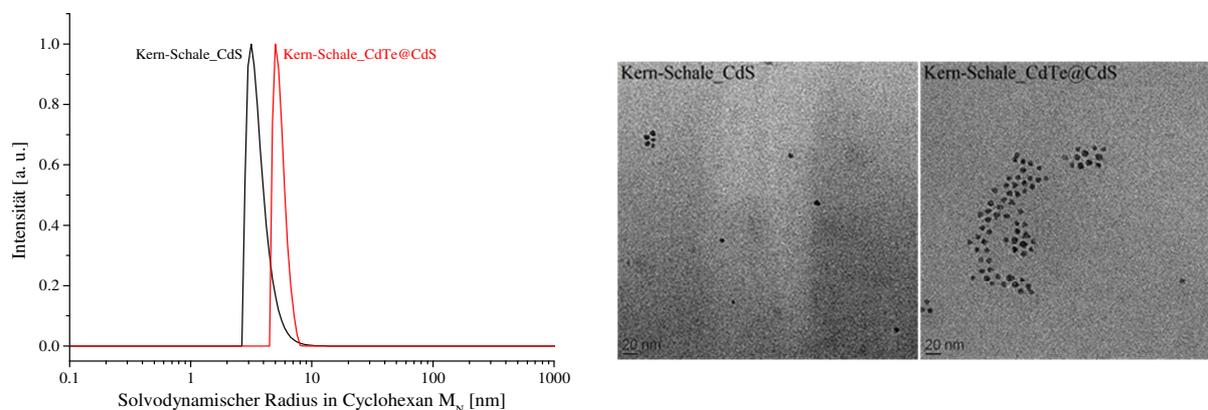
Basierend auf den diskutierten Resultaten ergibt sich eine Vielzahl interessanter Aufgabenstellungen für weitere Untersuchungen. Durch die sowohl auf chemischer als auch auf technischer Seite neu erschaffenen Möglichkeiten im Bereich der kombinatorischen Hochtemperatursynthese von ÜMCs würde die Herstellung von Mischmetallnanopartikeln mit Selen und Tellur als anionische Komponente in den Vordergrund treten. Mit gelungener Darstellung dieser Mischsysteme könnte die kombinatorische Suche nach Chalkogenidkatalysatoren in ihrem Parameterraum erweitert werden. Vorversuche zu einem kleinen Teil dieses Spektrums wurden hier bereits durchgeführt und Auszüge aus deren Analytik sind in Abb. 132 dargestellt. Die Kombination aus DLS und TEM zeigt deutlich, dass ebenfalls selenidische Systeme der Übergangsmetalle Mangan, Cobalt, Nickel und Kupfer hergestellt werden konnten und zumindest teilweise monodisperse Partikelgrößenverteilungen lieferten. Eine kleine Gruppe telluridischer Verbindungen wurde ebenfalls hergestellt.



**Abb. 132:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete solvodynamische Radienverteilungen der vier binären ÜMCs<sub>210\_25</sub> mit MnSe (schwarz), CoSe (rot), NiSe (blau) und CuSe (olivgrün), gemessen in Cyclohexan (links). TEM-Aufnahmen von CuSe<sub>210a\_25</sub> (Mitte) und MnSe<sub>210a\_25</sub> (rechts).

Um einen tieferen Einblick in die gebildeten Strukturen mittels XRD zu bekommen, könnte einerseits die Größe der Nanopartikel durch längere Reaktionszeiten und/oder erhöhte Temperatur gesteigert werden und andererseits eine andere Art der Aufreinigung über ein Cross-Flow-Filtrationssystem eingesetzt werden. Die verbesserte Aufreinigung würde ebenfalls zu einer Qualitätssteigerung der TEM-Aufnahmen führen. Die Elementanalytik von Schwefel könnte über eine leistungsfähigere MS mit mehreren Quadrupolen und Kollisionskammern in beispielsweise einer Kombination mit einer MALDI-TOF-Anlage durchgeführt werden. In den beschriebenen Arbeiten wurde als Tensid ÖS unter anderem deswegen verwendet, weil diese aufgrund ihrer Anbindung nur sehr wenig zwischen den kristalleigenen Wachstumsrichtungen differenziert. Mit der Verwendung anderer, dirigierender oberflächenaktiver Substanzen könnte maßgeblich die Geometrie der entstehenden Partikel verändert werden. Ebenfalls können die Reaktoren genutzt werden, um

Kern-Schale-Partikel herzustellen. Erste Versuche zeigen die Entstehung dieser Partikel in der DLS, im TEM und in der ICP-MS-Analyse, vgl. Abb. 133. Die Zusammensetzung der Partikel wurde zu  $\text{Cd}_{1\pm 0.11}\text{S}_{0.80\pm 1.07}\text{Te}_{1.61\pm 0.08}$  bestimmt.



**Abb. 133:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete solvodynamische Radienverteilungen von Kern-Schale\_CdS (schwarz) und Kern-Schale\_CdTe@CdS (rot). TEM-Aufnahmen von Kern-Schale\_CdS (Mitte) und Kern-Schale\_CdTe@CdS (rechts).

Bezüglich der katalytischen Eigenschaften können die bislang und zukünftig hergestellten Partikel auf ihre Eignung in zahlreichen Bereichen wie zum Beispiel der Photokatalyse, der Fischer-Tropsch-Synthese und ihrer eigentlich angedachten Anwendung, der Brennstoffzellentechnik, insbesondere der ORR getestet werden. Die hergestellten Reaktoren können in ihrer Leistungsfähigkeit und Handhabung beispielsweise durch die Verringerung ihres Gewichtes und durch die Anbringung von Quickfitsystemen verbessert werden. Mit der entwickelten Route und dem kompletten Mehrfachreaktorsetup ist es in Zukunft möglich, hochdiverse, chalcogenidische Verbindungen in Kombination der Elemente Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Schwefel, Selen und Tellur in einer kombinatorischen Route in kürzester Zeit zu erschaffen und so eine Vielzahl an Materialien zur Testung in zukunftsweisenden Technologien herzustellen. Ebenso ist über die neu erdachten Routen zur Präkursorbildung der Grundstein gelegt um das Oleat-Konzept auf andere Metalle zu übertragen und auf diesem Weg die Diversität im Zusammensetzungsspektrum der Chalcogenide kontinuierlich zu erweitern.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] E. M. Chan, C. Xu, A. W. Mao, G. Han, J. S. Owen, B. E. Cohen, D. J. Milliron, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1874–1885.
- [2] A.-M. Cormos, C. Dinca, C.-C. Cormos, *Appl. Therm. Eng.* **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12>.
- [3] D. Djuric Ilic, E. Dotzauer, L. Trygg, G. Broman, *J. Clean. Prod.* **2014**, *69*, 176–187.
- [4] D. Djuric Ilic, E. Dotzauer, L. Trygg, G. Broman, *J. Clean. Prod.* **2014**, *69*, 188–198.
- [5] P. Kaiser, F. Pöhlmann, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2014**, *37*, 964–972.
- [6] Samsung Electronics GmbH, “Samsung Monitor S27C350H LED,” can be found under <http://www.samsung.com/de/consumer/displays/displays/home-displays/LS27C350HS/EN>, **2014**.
- [7] J. Gong, R. Luque, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7466–7468.
- [8] M.-M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. Del Monte, J. H. Clark, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, DOI 10.1039/c4cs00232f.
- [9] D. A. Dawson, P. Purnell, K. Roelich, J. Busch, J. K. Steinberger, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 12970–12977.
- [10] L. Zhang, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.09.0>.
- [11] Bayerische Motoren Werke AG, “<http://www.bmw.de/de/topics/faszination-bmw/efficientdynamics/activehybrid.html>,” **2014**.
- [12] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, “Energiewende,” can be found under <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/energiewende.html>, **2014**.
- [13] C. Capasso, O. Veneri, *Appl. Energy* **2014**, *136*, 921–930.
- [14] I. Shancita, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, I. M. Rizwanul Fattah, M. M. Rashed, H. K. Rashedul, *Energy Convers. Manag.* **2014**, *88*, 794–807.
- [15] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, *Renewables 2013 Global Status Report*, **2013**.
- [16] Deutsche WindGuard GmbH, *Status des Windenergiebaus an Land in Deutschland*, **2014**.
- [17] K. Ramasamy, M. A. Malik, N. Revaprasadu, P. O’Brien, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3551–3569.
- [18] H. Fu, S.-W. Tsang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 2187–2201.
- [19] Y. Min, G. D. Moon, C.-E. Kim, J.-H. Lee, H. Yang, A. Soon, U. Jeong, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6222–6248.

- [20] J. Chang, E. R. Waclawik, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23505–23527.
- [21] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3756–3776.
- [22] G. Xiao, Y. Wang, J. Ning, Y. Wei, B. Liu, W. W. Yu, G. Zou, B. Zou, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8104–8130.
- [23] S. V Kershaw, A. S. Susha, A. L. Rogach, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3033–3087.
- [24] K. L. Sowers, B. Swartz, T. D. Krauss, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1351–1362.
- [25] N. Kim, J. Lee, H. An, C. Pang, S. M. Cho, H. Chae, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9800–9804.
- [26] H. F. Wilson, L. McKenzie-Sell, A. S. Barnard, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9451–9456.
- [27] S. Abdallah, *Semiconductors* **2014**, *48*, 1385–1390.
- [28] S. Deshpande, T. Frost, A. Hazari, P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 1411090–1411095.
- [29] L. Mao, Q.-H. Zhang, Y. Zhang, C.-F. Wang, S. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 16763–16770.
- [30] A. Manohar, S. Sengupta, H. Ghadi, S. Chakrabarti, *J. Lumin.* **2014**, *158*, 149–152.
- [31] E. M. Mkawi, K. Ibrahim, M. K. M. Ali, M. A. Farrukh, N. K. Allam, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *608*, 393–397.
- [32] Z. Li, A. Lim, K. Lui, K. H. Lam, L. Xi, Y. M. Lam, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10874–10880.
- [33] C. P. Liu, M. W. Chang, C. L. Chuang, N. P. Chen, *Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*, 1–6.
- [34] M. Singh, J. Jiu, T. Sugahara, K. Suganuma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16297–162303.
- [35] J.-H. Kim, K.-H. Lee, D.-Y. Jo, Y. Lee, J. Y. Hwang, H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 1331040–1331045.
- [36] D.-H. Kuo, W. Wubet, *J. Alloys Compd.* **2014**, *614*, 75–79.
- [37] T. Repan, L. Dolgov, A. Katerski, I. O. Acik, E. Kärber, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks, I. Sildos, *Appl. Phys. A* **2014**, 455–458.
- [38] K. Park, J. A. Lee, H. S. Im, C. S. Jung, H. S. Kim, J. Park, C.-L. Lee, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5912–5919.
- [39] T. Baran, S. Wojtyła, A. Dibenedetto, M. Aresta, W. Macyk, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *4*, DOI 10.1016/j.apcatb.2014.09.052.
- [40] Y. Takahashi, Y. Kuwahara, K. Yamauchi, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 232–232.
- [41] C. Bouet, D. Laufer, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, G. Patriarche, B. Dubertret, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3002–3008.

- [42] D. I. Garcia-Gutierrez, D. F. Garcia-Gutierrez, L. M. De Leon-Covian, M. T. Trevino-Gonzalez, M. A. Garza-Navarro, I. E. Moreno-Cortez, R. F. Cienfuegos-Pelaes, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22291–22298.
- [43] O. S. Oluwafemi, O. A. Daramola, V. Ncapayi, *Mater. Lett.* **2014**, *133*, 9–13.
- [44] E. Song, W. Han, J. Li, Y. Jiang, D. Cheng, Y. Song, P. Zhang, W. Tan, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 9434–9442.
- [45] D. J. V. Raj, J. M. Linet, S. J. Das, *Int. J. ChemTech Res.* **2014**, *6*, 2042–2044.
- [46] R. Nirmala, K. Soo Jeon, R. Navamathavan, H. Yong Kim, S.-J. Park, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *26*, 575–582.
- [47] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*, MARCEL Dekker Inc., **2004**.
- [48] S. Liu, Z. Zhang, J. Bao, Y. Lan, W. Tu, M. Han, Z. Dai, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15164–15173.
- [49] L. Zhang, C. Zhang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1782–9.
- [50] J. Ji, S. Lv, H. Liu, F. Wang, Z. Li, J. Liu, Y. Song, Y. Ja, *Electroanalysis* **2014**, *26*, 1099–1107.
- [51] Y. Feng, A. Gago, L. Timperman, N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1009–1022.
- [52] R. Huirache-Acuña, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J. Lara-Romero, G. Berhault, E. M. Rivera-Muñoz, *Catal. Today* **2014**, 14–16.
- [53] C. E. Scott, M. J. Perez-Zurita, L. A. Carbognani, H. Molero, G. Vitale, H. J. Guzmán, P. Pereira-Almao, *Catal. Today* **2014**, 1–7.
- [54] E. Blanco, D. Uzio, G. Berhault, P. Afanasiev, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3325–3331.
- [55] D. H. Galvan, A. P. Amarillas, N. Elizondo, *Mod. Res. Catal.* **2013**, *2*, 164–171.
- [56] T. Tang, L. Zhang, W. Fu, J. Xu, J. Jiang, G. Fang, F. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11437–11440.
- [57] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1086–1088.
- [58] O. Lopez-Acevedo, K. A. Kacprzak, J. Akola, H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 329–34.
- [59] J. Requejo-Isidro, R. del Coso, J. Solis, J. Gonzalo, C. N. Afonso, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 1931040–1931043.
- [60] D. Amram, E. Rabkin, M. Science, A. Materials, **2014**.
- [61] I. V Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Ro, J. Hoffmann, S. Schaueremann, V. Joha, H. Unterhalt, H. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 255–264.
- [62] R. G. Fritz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4621–4632.

- [63] J. M. Mchale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science*. **1997**, 277, 788–791.
- [64] F. Maglia, M. Dapiaggi, I. Tredici, B. Maroni, U. Anselmi-Tamburini, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 2092–2097.
- [65] Y. Teng, L. X. Song, A. Ponchel, Z. K. Yang, J. Xia, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6238–6243.
- [66] L. Yu, D. Jung, S. Law, J. Shen, J. J. Cha, M. L. Lee, D. Wasserman, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 0811030–0811035.
- [67] R. Chegel, S. Behzad, *Superlattices Microstruct.* **2013**, 63, 79–90.
- [68] Z. Qian, S.-J. Park, *Chem. Mater.* **2014**, DOI: 10.1021/cm502494m.
- [69] Y. Wang, H. Sun, H. M. Ang, M. O. Tadé, S. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 164, 159–167.
- [70] P. Akhter, M. Hussain, G. Saracco, N. Russo, *Fuel* **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.079>.
- [71] O. Vigil-Galán, M. Espíndola-Rodríguez, M. Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, a. Fairbrother, E. Saucedo, a. Pérez-Rodríguez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, 117, 246–250.
- [72] H. K. Jun, M. A. Careem, A. K. Arof, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 22, 148–167.
- [73] K. Abe, H. Shen, X. Li, L. Zhao, X. Zhao, J. Li, M. Iwamoto, H. Lin, *Polyhedron* **2014**, 82, 148–153.
- [74] S. Shang, Y. Wang, G. Lindwall, N. R. Kelly, T. J. Anderson, Z.-K. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, DOI: 10.1021/jp508840s.
- [75] A. H. Khan, U. Thupakula, A. Dalui, S. Maji, A. Debangshi, S. Acharya, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 7934–7939.
- [76] R. N. Bhattacharya, Y. Kim, S. Yoon, M. Jeon, *ECS Trans.* **2013**, 50, 23–30.
- [77] W.-J. Lee, D.-H. Cho, J.-H. Wi, W. S. Han, J. Kim, Y.-D. Chung, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 147, 783–787.
- [78] M. A. Biondi, *Phys. Rev. B* **1954**, 95, 534–534.
- [79] M. Okajima, T. Tohda, *J. Cryst. Growth* **1992**, 117, 810–815.
- [80] S. W. Kennedy, K. Harris, E. Summerville, *J. Solid State Chem.* **1980**, 31, 355–359.
- [81] O. Goede, *Phys. Status Solidi B Basic Solid State Phys.* **1986**, 136, K49–K54.
- [82] J. Beltran-Huarac, O. Resto, J. Carpena-Nunez, W. M. Jadwisienczak, L. F. Fonseca, B. R. Weiner, G. Morell, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 1180–1186.
- [83] J. Beltran-Huarac, J. Palomino, O. Resto, J. Wang, W. M. Jadwisienczak, B. R. Weiner, G. Morell, *RSC Adv.* **2014**, 4, 38103–38110.

- [84] D. Chen, H. Quan, X. Luo, S. Luo, *Scr. Mater.* **2014**, *76*, 1–4.
- [85] D. Chen, H. Quan, G.-S. Wang, L. Guo, *Chempluschem* **2013**, *78*, 843–851.
- [86] T. Veeramankandasamy, K. Rajendran, K. Sambath, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25*, 3383–3388.
- [87] J. Joo, H. Bin Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *125*, 11100–11105.
- [88] Q. Tian, M. Tang, F. Jiang, Y. Liu, J. Wu, R. Zou, Y. Sun, Z. Chen, R. Li, J. Hu, *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 8100–8102.
- [89] L. Peng, S. Shen, Y. Zhang, H. Xu, Q. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377*, 13–17.
- [90] N. Moloto, M. J. Moloto, M. Kalenga, S. Govindraj, M. Airo, *Opt. Mater. (Amsterdam, Netherlands)* **2013**, *36*, 31–35.
- [91] P. W. Dunne, C. L. Starkey, M. Gimeno-Fabra, E. H. Lester, *Nanoscale* **2014**, *6*, 2406–2418.
- [92] X. Liu, C. Feng, N. Bi, Y. Sun, J. Fan, Y. Lv, C. Jin, Y. Wang, C. Li, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 9917–9922.
- [93] E. Bauer, K. L. Man, A. Pavlovska, A. Locatelli, T. O. Menteş, M. A. Niño, M. S. Altman, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1903–1913.
- [94] R. Shimizu, Y. Yamada, Y. Kobayashi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2014**, 4–7.
- [95] M. Akhtar, M. A. Malik, F. Tuna, P. O'Brien, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8766–8774.
- [96] C. Wadia, Y. Wu, S. Gul, S. K. Volkman, J. Guo, A. P. Alivisatos, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2568–2570.
- [97] W. Li, M. Döblinger, A. Vaneski, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. Feldmann, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17946–17952.
- [98] Y.-Y. Lin, D.-Y. Wang, H.-C. Yen, H.-L. Chen, C.-C. Chen, C.-M. Chen, C.-Y. Tang, C.-W. Chen, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 4052071–4052075.
- [99] Y. Bai, J. Yeom, M. Yang, S. Cha, K. Sun, N. A. Kotov, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2567–2573.
- [100] Z. He, S.-H. Yu, X. Zhou, X. Li, J. Qu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1105–1111.
- [101] M. Nath, a. Choudhury, A. Kundu, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2098–2101.
- [102] P. V Vanitha, P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17256–17257.
- [103] L. A. Abdelhady, M. A. Malik, P. O'Brien, F. Tuna, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2253–2259.
- [104] J. H. L. Beal, S. Prabakar, N. Gaston, G. B. Teh, P. G. Etchegoin, G. Williams, R. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2514–2517.

- [105] Y. Bi, Y. Yuan, C. L. Exstrom, S. A. Darveau, J. Huang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4953–4957.
- [106] A. Kirkeminde, B. A. Ruzicka, R. Wang, S. Puna, H. Zhao, S. Ren, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1174–1177.
- [107] K. Dai, D. Li, L. Lu, Q. Liu, J. Lv, G. Zhu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 29216–29222.
- [108] B. Qu, Y. Chen, M. Zhang, L. Hu, D. Lei, B. Lu, Q. Li, Y. Wang, L. Chen, T. Wang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7810–7816.
- [109] J. Lin, S. Tai, S. Chou, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *118*, 823–830.
- [110] W. Dong, X. Wang, B. Li, L. Wang, B. Chen, C. Li, X. Li, T. Zhang, Z. Shi, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 243–248.
- [111] C. Kong, S. Min, G. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4836–4844.
- [112] H.-J. Kim, S.-W. Kim, C. V. V. M. Gopi, S.-K. Kim, S. S. Rao, M.-S. Jeong, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 163–170.
- [113] S. Amaresh, K. Karthikeyan, I.-C. Jang, Y. S. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11099–11106.
- [114] W. Qin, B. Hu, D. Bao, P. Gao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 9300–9306.
- [115] J. M. Yan, H. Z. Huang, J. Zhang, Z. J. Liu, Y. Yang, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 264–269.
- [116] B. Arul Prakasam, M. Lahtinen, A. Peuronen, M. Muruganandham, E. Kolehmainen, E. Haapaniemi, M. Sillanpää, *Polyhedron* **2014**, *81*, 588–596.
- [117] F. Cao, R. Liu, W. Lin, R. Deng, L. Zhou, D. Liu, S. Song, F. Zhao, H. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **2014**, *53*, 199–204.
- [118] T.-W. Lin, C.-J. Liu, C.-S. Dai, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *154-155*, 213–220.
- [119] Q. Liu, A. Díaz, A. Prosvirin, Z. Luo, J. D. Batteas, *Nanoscale* **2014**, *6*, 8935–8942.
- [120] W. Zhang, L. Xu, K. Tang, F. Li, Y. Qian, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 653–656.
- [121] R. D. Tilley, D. A. Jefferson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10895–10901.
- [122] M.-N. Lu, C.-S. Dai, S.-Y. Tai, T.-W. Lin, J.-Y. Lin, *J. Power Sources* **2014**, *270*, 499–505.
- [123] E. C. Linganiso, B. W. Mwakikunga, S. D. Mhlanga, N. J. Coville, *J. Lumin.* **2014**, *155*, 305–310.
- [124] F. Cao, R. Liu, L. Zhou, S. Song, Y. Lei, W. Shi, F. Zhao, H. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1078–1085.
- [125] R. Chauhan, M. Trivedi, J. Singh, K. C. Molloy, G. Kociok-Köhn, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, A. Kumar, *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *415*, 69–74.
- [126] N. Kumar, N. Raman, A. Sundaresan, *J. Solid State Chem.* **2013**, *208*, 103–108.

- [127] H.-J. Kim, D.-J. Kim, S. S. Rao, A. D. Savariraj, K. Soo-Kyoung, M.-K. Son, C. V. V. M. Gopi, K. Prabakar, *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 427–432.
- [128] K. Aso, H. Kitaura, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2987–2990.
- [129] P. L. Saldanha, R. Brescia, M. Prato, H. Li, M. Povia, L. Manna, V. Lesnyak, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1442–1449.
- [130] Q. Cao, R. Che, N. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *162*, 187–195.
- [131] S. J. Abbas, M. Rani, S. K. Tripathi, *Phys. B Condens. Matter* **2014**, *443*, 107–113.
- [132] A. P. Periasamy, W.-P. Wu, G.-L. Lin, Z.-Y. Shih, Z. Yang, H.-T. Chang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11899–11904.
- [133] A. L. Abdelhady, K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien, S. J. Haigh, J. Raftery, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17888–17895.
- [134] J. Kundu, D. Pradhan, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1470–1478.
- [135] Y.-Q. Zhang, B.-P. Zhang, Z.-H. Ge, L.-F. Zhu, Y. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2368–2375.
- [136] H. Kumarakuru, M. J. Coombes, J. H. Neethling, J. E. Westraadt, *J. Alloys Compd.* **2014**, *589*, 67–75.
- [137] X. Liu, B. Li, F. Fu, K. Xu, R. Zou, Q. Wang, B. Zhang, Z. Chen, J. Hu, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11709–11715.
- [138] Z. Peng, Y. Liu, Y. Zhao, K. Chen, Y. Cheng, W. Chen, *Electrochim. Acta* **2014**, *135*, 276–283.
- [139] X. Wang, X. Liu, D. Zhu, M. T. Swihart, *Nanoscale* **2014**, *6*, 8852–8857.
- [140] C. B. Murray, D. J. Noms, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [141] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183–184.
- [142] H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 305–312.
- [143] S. S. Mlowe, R. R. Pullabhotla, E. E. Mubofu, F. F. Ngassapa, N. N. Revaprasadu, *Int. Nano Lett.* **2014**, DOI 10.1007/s40089-014-0106-7.
- [144] J. S. Owen, E. M. Chan, H. Liu, A. P. Alivisatos, L. Berkeley, U. States, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 18206–18213.
- [145] H. Matsushita, A. Katsui, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1933–1936.
- [146] H. Hahn, H. Schulze, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 426–426.
- [147] C. Prastani, M. Nanu, D. E. Nanu, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, *Mater. Sci. Eng. B* **2013**, *178*, 656–659.

- [148] A. L. Abdelhady, M. A. Malik, P. O'Brien, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2013**, *24*, 226–240.
- [149] F. S. Sangsefidi, M. Salavati-Niasari, M. Esmaeili-Zare, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 3415–3420.
- [150] M. V Kovalenko, W. Heiss, E. V Shevchenko, J.-S. Lee, H. Schwinghammer, A. P. Alivisatos, D. V Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11354–11355.
- [151] M. A. Caldwell, S. Raoux, R. Y. Wang, H.-S. Philip Wong, D. J. Milliron, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1285–1291.
- [152] D. D. Vaughn, R. J. Patel, M. A. Hickner, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15170–15172.
- [153] J. Liu, H. Yu, Z. Wu, W. Wang, J. Peng, Y. Cao, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 3456020–3456029.
- [154] K. Kaspar, U. Pelz, H. Hillebrecht, *J. Electron. Mater.* **2014**, *43*, 1200–1206.
- [155] T. Wei, Y. Zhang, W. Dong, C. Huang, Y. Sun, X. Chen, N. Dai, *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210*, 1909–1913.
- [156] H.-H. Huang, J. Chen, Y.-Z. Meng, X.-Q. Yang, M.-Z. Zhang, Y. Yu, Z.-Y. Ma, Y.-D. Zhao, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 3800–3804.
- [157] C. Jin, P. Ramasamy, J. Kim, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9481–9485.
- [158] B. Hou, D. Benito-Alifonso, N. Kattan, D. Cherns, M. C. Galan, D. J. Fermín, *Chemistry* **2013**, *19*, 15847–15851.
- [159] J. M. R. Tan, Y. H. Lee, S. Pedireddy, T. Baikie, X. Y. Ling, L. H. Wong, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *136*, 6684–6692.
- [160] M. Ahmadi, S. S. Pramana, L. Xi, C. Boothroyd, Y. M. Lam, S. Mhaisalkar, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8202–8209.
- [161] M. G. Faraj, K. Ibrahim, A. Salhin, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2012**, *15*, 165–173.
- [162] E. Dilena, Y. Xie, R. Brescia, M. Prato, L. Maserati, R. Krahné, A. Paolella, G. Bertoni, M. Povia, I. Moreels, et al., *Chem.* **2013**, *25*, 3180–3187.
- [163] R. Paper, X. Xu, E. R. Carraway, *Nanomater. Nanotechnol.* **2012**, *2*, 1–6.
- [164] M. Esmaeili-Zare, M. Salavati-Niasari, A. Sobhani, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 3518–3523.
- [165] K. Yong, Y. Sahoo, H. Zeng, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4108–4110.
- [166] S. Flamee, R. Dierick, M. Cirillo, D. Van Genechten, T. Aubert, Z. Hens, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12654–12661.
- [167] M. Yarema, S. Pichler, M. Sytnyk, R. Seyrkammer, R. T. Lechner, G. Fritz-Popovski, D. Jarzab, K. Szendrei, R. Resel, O. Korovyanko, et al., *ACS Nano* **2011**, *5*, 3758–3765.

- [168] W. J. Baumgardner, J. J. Choi, Y. Lim, T. Hanrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9519–9521.
- [169] C. Prastani, M. Nanu, D. Nanu, R. E. I. Schropp, J. K. Rath, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *612*, 306–308.
- [170] C. Jin, P. Ramasamy, J. Kim, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9481–5.
- [171] A. Kamble, K. Mokurala, A. Gupta, S. Mallick, P. Bhargava, *Mater. Lett.* **2014**, *137*, 440–443.
- [172] Y. Liu, M. Hao, J. Yang, L. Jiang, C. Yan, C. Huang, D. Tang, F. Liu, Y. Liu, *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 306–309.
- [173] S. Hao, G. Chen, C. Yang, *Theranostics* **2013**, *3*, 331–345.
- [174] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, M. G. Bawendi, **2006**, *128*, 13032–13033.
- [175] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152–1162.
- [176] P. J. Skrdla, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6413–6425.
- [177] P. J. Skrdla, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 214–225.
- [178] A. Silambarasan, P. Rajesh, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth* **2015**, *409*, 95–99.
- [179] V. LaMer, H. Dinegar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [180] C. J. Dalmaschio, C. Ribeiro, E. R. Leite, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2336–2245.
- [181] T. Nguyen, T. Do, in *Nanocrystals* (Ed.: Y. Masuda), InTech, **2009**, pp. 55–84.
- [182] A. Kim, D. Shin, M. Kim, C. Yoon, H. Song, K. H. Park, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1279–1283.
- [183] J. A. Bau, P. Li, A. J. Marenco, S. Trudel, B. C. Olsen, E. J. Lubber, J. M. Buriak, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4796–4804.
- [184] J. C. Bear, B. Yu, C. Blanco-Andujar, P. D. McNaughten, P. Southern, M.-K. Mafina, Q. A Pankhurst, I. P. Parkin, *Faraday Discuss.* **2014**, DOI: 10.1039/c4fd00062e.
- [185] Y. Gawli, S. Badadhe, A. Basu, D. Guin, M. V. Shelke, S. Ogale, *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *191*, 837–843.
- [186] A. K. Srivastava, P. Sachan, C. Samanta, K. Mukhopadhyay, A. Sharma, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *288*, 215–221.
- [187] M. R. Buck, A. J. Biacchi, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1492–1499.
- [188] R. J. JIANYING, Y. L. LIN, *Preparation Method of Core-Shell-Type Carbon-Coated Nano-Copper Catalyst*, **2014**.
- [189] M. Howell, J. Mallela, C. Wang, S. Ravi, S. Dixit, U. Garapati, S. Mohapatra, *J. Control. Release* **2013**, *167*, 210–218.

- 
- [190] A. P. Herrera, L. Polo-Corrales, E. Chavez, J. Cabarcas-Bolivar, O. N. C. Uwakweh, C. Rinaldi, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, 328, 41–52.
- [191] K. An, M. Park, J. H. Yu, H. Bin Na, N. Lee, J. Park, S. H. Choi, I. C. Song, W. K. Moon, T. Hyeon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2148–2155.
- [192] M. Jae Kwon, H. Jung, J. Hoon Park, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, 73, 1448–1451.
- [193] P. Zhang, Y. Zhan, B. Cai, C. Hao, J. Wang, C. Liu, Z. Meng, Z. Yin, Q. Chen, *Nano Res.* **2010**, 3, 235–243.
- [194] S.-G. Kim, Y. Terashi, A. Purwanto, K. Okuyama, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, 337, 96–101.
- [195] A. Repko, D. Nižňanský, I. Matulková, M. Kalbáč, J. Vejpravová, *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15, DOI 10.1007/s11051-013-1767-2.
- [196] Y. Guo, C. E. Rowland, R. D. Schaller, J. Vela, *ACS Nano* **2014**, 8, 8334–8343.
- [197] T. Kim, Y. K. Jung, J.-K. Lee, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 5593–5600.
- [198] M. M. Moghaddam, M. Baghbanzadeh, A. Sadeghpour, O. Glatter, C. O. Kappe, *Chemistry* **2013**, 19, 11629–11636.
- [199] R. García-Rodríguez, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1968–1975.
- [200] S. S. Bubenov, S. G. Dorofeev, P. a. Kotin, K. O. Znamenkov, T. A. Kuznetsova, *Mendeleev Commun.* **2014**, 24, 250–252.
- [201] J. D. Patel, F. Mighri, A. Ajji, T. K. Chaudhuri, *Mater. Lett.* **2013**, 110, 94–97.
- [202] T.-J. Yoon, H. Lee, H. Shao, R. Weissleder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 4663–4666.
- [203] T. D. Schladt, T. Graf, W. Tremel, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3183–3190.
- [204] X. Ding, L. Bao, J. Jiang, H. Gu, *RSC Adv.* **2014**, 4, 9314–9320.
- [205] C.-J. Chen, R.-K. Chiang, J.-S. Wang, S.-L. Wang, *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15, DOI 10.1007/s11051-013-1845-5.
- [206] C.-J. Chen, R.-K. Chiang, S.-L. Wang, *CrystEngComm* **2013**, 15, 9161–9169.
- [207] E. Ye, S.-Y. Zhang, S. H. Lim, M. Bosman, Z. Zhang, K. Y. Win, M.-Y. Han, *Chemistry* **2011**, 17, 5982–5988.
- [208] A. N. Kudlash, S. A. Vorobyova, A. I. Lesnikovich, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 1652–1656.
- [209] D. Deng, T. Qi, Y. Cheng, Y. Jin, F. Xiao, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, 25, 390–397.
- [210] Y. Zhao, J. Zhao, Y. Li, D. Ma, S. Hou, L. Li, X. Hao, Z. Wang, *Nanotechnology* **2011**, 22, doi:10.1088/0957-4484/22/11/115604.
-

- [211] D. K. Smith, J. M. Luther, O. E. Semonin, A. J. Nozik, M. C. Beard, *ACS Nano* **2011**, *5*, 183–190.
- [212] E. A. Turner, H. Ro, Y. Huang, J. F. Corrigan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7319–7329.
- [213] L. A. Lane, A. M. Smith, T. Lian, S. Nie, *J. Phys. Chem. B* **2015**, dx.doi.org/10.1021/jp5064325.
- [214] D. Nminibapiel, K. Zhang, M. Tangirala, H. Baumgart, V. S. K. Chakravadhanula, C. Kubel, V. Kochergin, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2014**, *3*, P95–P100.
- [215] J. Zhang, J. Gao, E. M. Miller, J. M. Luther, M. C. Beard, E. Information, L. Road, N. Renewable, C. Boulevard, U. States, *ACS Nano* **2014**, *8*, 614–622.
- [216] J. He, K. Qiao, L. Gao, H. Song, L. Hu, S. Jiang, J. Zhong, J. Tang, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 936–943.
- [217] Y. Justo, L. K. Sagar, S. Flamee, Q. Zhao, Z. H. Physics, S. I. M. S. Project, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7948–7957.
- [218] A. Antanovich, A. Prudnikau, M. Artemyev, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21104–21109.
- [219] C. Wang, H. Chen, W. Dong, J. Ge, W. Lu, X. Wu, L. Guo, L. Chen, *Chem. Commun. (Camb)* **2014**, *50*, 1202–1204.
- [220] Z. Li, A. Lim, K. Lui, K. H. Lam, L. Xi, Y. M. Lam, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10874–10880.
- [221] M. G. Panthani, T. A. Khan, D. K. Reid, D. J. Hellebusch, M. R. Rasch, J. A. Maynard, B. A. Korgel, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4294–4298.
- [222] W. Li, R. Zamani, P. Rivera Gil, B. Pelaz, M. Ibáñez, D. Cadavid, A. Shavel, R. a Alvarez-Puebla, W. J. Parak, J. Arbiol, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7098–101.
- [223] V. Stavila, D. B. Robinson, M. A Hekmaty, R. Nishimoto, D. L. Medlin, S. Zhu, T. M. Tritt, P. a Sharma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6678–6686.
- [224] H. Li, R. Brescia, M. Povia, M. Prato, G. Bertoni, L. Manna, I. Moreels, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12270–12278.
- [225] K.-H. Cho, Y.-M. Sung, *Nanoscale* **2013**, *5*, 3690–3697.
- [226] D. I. Garcia-Gutierrez, L. M. De Leon-Covian, D. F. Garcia-Gutierrez, M. Treviño-Gonzalez, M. a. Garza-Navarro, S. Sepulveda-Guzman, *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15*, DOI 10.1007/s11051-013-1620-7.
- [227] T. P. A. Ruberu, H. R. Albright, B. Callis, B. Ward, J. Cisneros, H. Fan, J. Vela, *ACS Nano* **2012**, 5348–5359.
- [228] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Zeitschrift für Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1010–1018.
- [229] F. A. Devillanove, *Handbook of Chalcogen Chemistry*, **2007**.

- [230] K. B. Capps, B. Wixmerten, A. Bauer, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2861–2864.
- [231] N. Sandblom, T. Ziegler, T. Chivers, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2363–2371.
- [232] C. M. Evans, M. E. Evans, T. D. Krauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10973–10975.
- [233] Z. Quan, Z. Luo, W. S. Loc, J. Zhang, Y. Wang, K. Yang, N. Porter, J. Lin, H. Wang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17590–17593.
- [234] R. E. Bailey, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100–7106.
- [235] T. P. A. Ruberu, J. Vela, *ACS Nano* **2011**, 5775–5784.
- [236] C. Song, *Catal. Today* **2002**, *77*, 17–49.
- [237] C. Zhang, L. Zhang, W. Zhou, Y. Wang, S. H. Chan, *Electrochim. Acta* **2014**, DOI 10.1016/j.electacta.2014.10.059.
- [238] F. G. Welsch, K. Stöwe, W. F. Maier, *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 518–529.
- [239] S. Vázquez, J. Basbus, A. L. Soldati, F. Napolitano, A. Serquis, L. Suescun, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 318–323.
- [240] J. Cheng, L. Guo, S. Xu, R. Zhang, *J. Chem.* **2014**, *2014*, 1–7.
- [241] F. Ahmad, E. Sheha, *J. Adv. Res.* **2013**, *4*, 155–161.
- [242] A. Fazil, R. Chetty, *Electroanalysis* **2014**, *26*, 2380–2387.
- [243] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 8526–8544.
- [244] A. K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, a. K. Shukla, *Bull. Mater. Sci.* **2009**, *32*, 285–294.
- [245] X. Liang, G. Pan, L. Xu, J. Wang, *Fuel* **2015**, *139*, 393–400.
- [246] F. Welsch, Entwicklung einer elektrooptischen Hochdurchsatzscreeningmethode zur Entdeckung neuer Anodenkatalysatoren für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ( DMFC ), **2011**.
- [247] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Today* **2009**, *4*, 81–95.
- [248] K. Yuge, Y. Koyama, A. Kuwabara, I. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, doi:10.1088/0953-8984/26/35/355006.
- [249] W. A. Rigdon, X. Huang, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 845–859.
- [250] Y. Li, M. Li, L. Jiang, L. Lin, L. Cui, X. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23196–23205.
- [251] J. Liu, L. Jiang, B. Zhang, J. Jin, D. S. Su, S. Wang, G. Sun, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2998–3001.
- [252] Y. Peng, C. Liu, C. Pan, L. Qiu, S. Wang, F. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2752–2760.

- [253] Y. Liu, S. Chen, X. Quan, H. Yu, H. Zhao, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14992–14998.
- [254] Y. Liang, H. Wang, P. Diao, W. Chang, G. Hong, Y. Li, M. Gong, L. Xie, J. Zhou, J. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15849–15857.
- [255] N. Ramaswamy, Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Alkaline Media and a Study of Perfluorinated Ionomer Membrane Degradation, **2011**.
- [256] H.-C. Huang, C.-H. Wang, I. Shown, S.-T. Chang, H.-C. Hsu, H.-Y. Du, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14692–14699.
- [257] S. Maldonado, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4707–4716.
- [258] A. Morozan, B. Josselme, S. Palacin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1238–1254.
- [259] C. L. Liu, C.-C. Hu, S.-H. Wu, T.-H. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, H547–H552.
- [260] S. Yasuda, L. Yu, J. Kim, K. Murakoshi, *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49*, 9627–9629.
- [261] Y. Wang, E. Laborda, K. R. Ward, K. Tschulik, R. G. Compton, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9699–9708.
- [262] R. W. Zurilla, E. Yeager, *J. el* **1978**, 1103–1109.
- [263] C. Dogan, Optisches Hochdurchsatz-Screening nach sauerstoffreduzierenden Elektrokatalysatoren zur Anwendung in Brennstoffzellen, **2014**.
- [264] H. B. H. Binder, G. Sandstede, *Electrochem. commun.* **1975**, *20*, 111–117.
- [265] G. Liu, H. Zhang, J. Hu, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 2643–2648.
- [266] K. Lee, L. Zhang, J. Zhang, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1704–1708.
- [267] K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4981–4989.
- [268] L. Zhu, D. Susac, M. Teo, K. Wong, P. Wong, R. Parsons, D. Bizzotto, K. Mitchell, S. Campbell, *J. Catal.* **2008**, *258*, 235–242.
- [269] G. Liu, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2058–2065.
- [270] K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* **2009**, *192*, 165–169.
- [271] G. Wu, G. Cui, D. Li, P.-K. Shen, N. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6581–6589.
- [272] G. Ramos-Sánchez, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12105–12110.
- [273] A. S. Gago, L. G. Arriaga, Y. Gochi-Ponce, Y. J. Feng, N. Alonso-Vante, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *648*, 78–84.
- [274] A. S. Gago, D. Morales-Acosta, L. G. Arriaga, N. Alonso-Vante, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1324–1328.

- [275] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 546–550.
- [276] Q. Zheng, X. Cheng, T.-C. Jao, F.-B. Weng, A. Su, Y.-C. Chiang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14599–14607.
- [277] K. Miecznikowski, P. J. Kulesza, S. Fiechter, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8215–8222.
- [278] L.-R. Yang, D.-S. Tsai, Y.-S. Chao, W.-H. Chung, D. P. Wilkinson, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7381–7390.
- [279] T. Xu, H. Zhang, Y. Zhang, H. Zhong, H. Jin, Y. Tang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5849–5852.
- [280] P. Nekooi, R. Ahmadi, M. K. Amini, *J. Iran. Chem. Soc.* **2012**, *9*, 715–722.
- [281] J. Xiao, Q. Kuang, S. Yang, F. Xiao, S. Wang, L. Guo, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, DOI: 10.1038/srep02300.
- [282] T. Wang, D. Gao, J. Zhuo, Z. Zhu, P. Papakonstantinou, Y. Li, M. Li, *Chemistry* **2013**, 11939–11948.
- [283] Q. Liu, J. Jin, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5002–5008.
- [284] A. Dobrzyniecka, P. J. Kulesza, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, M61–M66.
- [285] Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F694–F697.
- [286] H. Li, D. Gao, X. Cheng, *Electrochim. Acta* **2014**, *138*, 232–239.
- [287] L. Zhang, C. Zhang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1782–1789.
- [288] A. P. Periasamy, W.-P. Wu, G.-L. Lin, Z.-Y. Shih, Z. Yang, H.-T. Chang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11899–11904.
- [289] N. Alonso Vante, H. Tributsch, *Nature* **1986**, *323*, 431–432.
- [290] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, “<http://www.sigmaaldrich.com/germany.html>,” can be found under <http://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, **2014**.
- [291] Y. J. Feng, T. He, Alonso-Vante, *Fuel Cells* **2010**, *10*, 77–83.
- [292] R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, K. Scott, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4237–4250.
- [293] R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. Hamnett, S. A. Haydock, S. C. Roy, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3463–3471.
- [294] J. J. Hanak, *J. Mater. Sci.* **1970**, *5*, 964–971.
- [295] E. M. Chan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, DOI: 10.1039/c4cs00205a.
- [296] J. Loskyl, W. F. Maier, K. Stöwe, T. Chemie, **2012**, 600–604.

- [297] J. Loskyl, K. Stöwe, W. F. Maier, *ACS Comb. Sci.* **2012**, *14*, 295–303.
- [298] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 6122–6179.
- [299] A. Corma, J. M. Serra, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 3–11.
- [300] M. Kramer, M. Duisberg, K. Stöwe, W. F. Maier, *J. Catal.* **2007**, *251*, 410–422.
- [301] M.-S. Chen, J. Han, P. S. Yu, *IEEE Trans. Knowl. Data Eng.* **1996**, *8*, 866–883.
- [302] J. N. Cawse, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 213–221.
- [303] E. Chan, *A Robot Called WANDA*, **2011**.
- [304] E. M. Chan, G. Han, J. D. Goldberg, D. J. Gargas, A. D. Ostrowski, P. J. Schuck, B. E. Cohen, D. J. Milliron, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3839–3845.
- [305] J. P. Feser, E. M. Chan, A. Majumdar, R. A. Segalman, J. J. Urban, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2122–7.
- [306] F. Ozel, H. Kockar, S. Beyaz, O. Karaagac, T. Tanrisever, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, *24*, 3073–3080.
- [307] S. Gabriel, Assessment of Lead Chalcogenide Nanostructures as Possible Thermoelectric Materials, **2013**.
- [308] R. De Palma, S. Peeters, M. J. Van Bael, H. Van Den Rul, K. Bonroy, W. Laureyn, J. Mullens, G. Borghs, G. Maes, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1821–1831.
- [309] Y. Lu, J. D. Miller, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *256*, 41–52.
- [310] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [311] P. J. Thistlethwaite, M. L. Gee, D. Wilson, *Langmuir* **1996**, *12*, 6487–6491.
- [312] A. G. Young, N. Al-Salim, D. P. Green, A. J. Mcquillan, *Langmuir* **2008**, *24*, 3841–3849.
- [313] Advanced Chemistry Development Inc., **2004**.
- [314] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227–250.
- [315] K. A. Chernyshev, L. B. Krivdin, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 785–790.
- [316] A. R. Stiles, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *V74*, 3281–3284.
- [317] L. Cademartiri, J. Bertolotti, R. Sapienza, D. S. Wiersma, G. von Freymann, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 671–673.
- [318] J. W. Thomson, L. Cademartiri, M. Macdonald, S. Petrov, G. Calestani, P. Zhang, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9058–9068.
- [319] H. Shao, Y. Huang, H. Lee, Y. J. Suh, C. Kim, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 08N701–08N703.

- [320] Y. Hu, L. Chen, K. Liu, J. Xiong, **2012**, 9, 372–376.
- [321] B. Tietze, *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [322] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, **1987**, 1–19.
- [323] C. C. Costain, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 777–782.
- [324] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., **1990**.
- [325] B. H. Kim, M. J. Hackett, J. Park, T. Hyeon, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 59–71.
- [326] M. J. B. Li, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15378–15379.
- [327] EDAX INC., “<http://www.edax.com/literature/periodic.aspx>,” **2014**.
- [328] Persönliche Mitteilung Dr. Robert Haberkorn, **2012**.
- [329] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*, **2002**.
- [330] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, **2007**.
- [331] C.-D. Wen, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2010**, 53, 2035–2043.
- [332] W.-K. Li, G.-D. Zhou, T. Chung Wai Mak, *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press Inc., **2008**.
- [333] Q. Zhang, L. Du, Y. Weng, L. Wang, H. Chen, **2004**, 15077–15083.
- [334] SCHOTT Technical Glass Solutions GmbH, “Thermal Properties,” can be found under <http://www.schott.com/borofloat/english/attribute/thermic/>, **2014**.
- [335] D. D. Chung, *Appl. Therm. Eng.* **2001**, 21, 1593–1605.
- [336] L. Hallo, O. Riou, C. Stenz, V. T. Tikhonchuk, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2006**, 39, 5272–5279.
- [337] D. Kupferinstitut, *Kupfer-Zink-Legierungen (Messing und Sondermessing)*, **2007**.
- [338] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, *Rost-, Säure und Hitzebeständige Stähle*, **2014**.
- [339] Advanced Chemistry Development Inc., **2010**.
- [340] ALV-Laser GmbH, **2000**.
- [341] Bruker Corporation, **2009**.
- [342] Mettler-Toledo AG, **2002**.
- [343] INFICON AG, **2008**.

- [344] PSS-Polymer Standard Service-USA, **2006**.
- [345] PANalytical B. V., **2007**.
- [346] Bruker AXS GmbH, **2009**.
- [347] EDAX Inc., **2002**.
- [348] Agilent Technologies Inc., **2002**.
- [349] PerkinElmer Inc., **2004**.
- [350] Chemspeed Technologies AG, **2005**.

## 7 Anhang

### 7.1 Chemikalien

#### 7.1.1 Auf Tauglichkeit zur Synthese von Metall(II)oleaten getestete Reagenzien

Tab. 49: Zur Herstellung von MeOL<sub>2</sub> getestete Reagenzien.

Substanz	Hersteller	Reinheit	Erfolg/Fehlschlag
CdO	Sigma Aldrich	99.95 %	Erfolg
CdAc <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	98 %	Erfolg
Mn <sub>1-x</sub> O	Sigma Aldrich	> 99.99 %	Fehlschlag
MnAc <sub>2</sub> • 4 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	> 99 %	Erfolg
Fe <sub>1-x</sub> O	Sigma Aldrich	99 %	Fehlschlag
FeBr <sub>2</sub>	Alfa Aesar	98 %	Fehlschlag
Fe(II)oxalat	Alfa Aesar	99 %	Fehlschlag
FeAc <sub>2</sub>	ABCR	97 %	Fehlschlag
FeAcac <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	99.98 %	Erfolg
Co <sub>1-x</sub> O	Sigma Aldrich	> 99.99 %	Fehlschlag
CoCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	Zentrales Chemikalienlager	> 98 %	Fehlschlag
CoAc <sub>2</sub> • 4 H <sub>2</sub> O	Lancaster	99 %	Fehlschlag
Co(OH) <sub>2</sub>	ABCR	99.9 %	Erfolg
Ni <sub>1-x</sub> O	ABCR	99.99 %	Fehlschlag
NiBr <sub>2</sub> • 3 H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	98 %	Fehlschlag
NiAc <sub>2</sub> • 4 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	98 %	Erfolg
CuO <sub>1-x</sub>	Merck	> 99 %	Fehlschlag
CuI	Zentrales Chemikalienlager	98 %	Fehlschlag
CuAc <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	> 98 %	Erfolg
ZnO	Sigma Aldrich	99.99 %	Erfolg
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Riedel-de Haën	> 97.5 %	Fehlschlag
SbAc <sub>3</sub>	Riedel-de Haën	> 97.5 %	Erfolg
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	> 98 %	Fehlschlag
BiAc <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	> 99.99 %	Erfolg

Einige der hier aufgeführten getesteten Substanzen sind weder in Kapitel 2 „*Ergebnisse und Diskussion*“ noch in Kapitel 3 „*Experimenteller Teil*“ erwähnt, werden aber aus Gründen der Vollständigkeit und zur Aufzeigung der Möglichkeiten der in dieser Arbeit entwickelten Herstellungsmethoden angeführt.

## 7.1.2 Verwendete Phosphine und Chalkogene

Tab. 50: In dieser Arbeit verwendete Phosphine und Chalkogene zur Herstellung der Phosphinchalkogenidpräkursoren.

Phosphin	Hersteller	Reinheit	Dichte	Molare Masse
TOP	ABCR	97 %	0.803 g/cm <sup>3</sup>	370.72 g/mol
TBP	Sigma Aldrich	98 %	0.834 g/cm <sup>3</sup>	202.32 g/mol
DEP	ABCR	99 %	1.048 g/cm <sup>3</sup>	214.25 g/mol
TPP	Sigma Aldrich	97 %	1.184 g/cm <sup>3</sup>	310.30 g/mol
DTA	ABCR	97 %	0.903 g/cm <sup>3</sup>	247.37 g/mol
DPP	ABCR	99 %	1.070 g/cm <sup>3</sup>	186.19 g/mol
Schwefel	Sigma Aldrich	99.98 %	-	32.07 g/mol
Selen	ABCR	99.999 %	-	78.96 g/mol
Tellur	Chempur	99.999 %	-	127.60 g/mol

## 7.1.3 Sonstige wichtige verwendete Chemikalien

Tab. 51: Sonstige wichtige in dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Dichte	Verwendung bzw. molare Masse
ÖS	ABCR/Sigma Aldrich	90 %	0.89 g/cm <sup>3</sup>	282.47 g/mol
ODE	ABCR/Sigma Aldrich	90 %	0.789 g/cm <sup>3</sup>	252.48 g/mol
OA	Sigma Aldrich	70 %	0.813 g/cm <sup>3</sup>	267.49 g/mol
TMS <sub>2</sub> S	Sigma Aldrich	synthesis grade	0.846 g/cm <sup>3</sup>	178.44 g/mol
TOPO	Sigma Aldrich	99 %	-	NMR
Diphenyldisulfid	Sigma Aldrich	99 %	-	NMR
Diphenyldiselenid	Sigma Aldrich	98 %	-	NMR
Diphenylditellurid	Sigma Aldrich	98 %	-	NMR
Argon	Praxair	5.0	-	Inertgas

## 7.2 XRD-Referenzen und Verfeinerungsergebnisse

Tab. 52: Literaturwerte der zur Rietveldverfeinerung verwendeten Referenzen. Alle Winkel  $\alpha$  betragen  $90^\circ$ .

Stoff	Raumgruppe; Nummer	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	ICSD#
CdO	$Fm\bar{3}m$ ; 225	4.6990	4.6990	4.6990	90	90	24802
Cd	$P6_3/mmc$ ; 194	2.9760	2.9760	5.6200	90	120	64702
CdO <sub>2</sub>	$Pa\bar{3}$ ; 205	5.3130	5.3130	5.3130	90	90	36151
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Ia\bar{3}$ ; 206	9.4080	9.4080	9.4080	90	90	76087
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$I4_1/amd$ ; 141	5.7570	5.7570	9.4240	90	90	77478
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$R\bar{3}c$ ; 167	5.0380	5.0380	13.7720	90	120	15840
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$Fd\bar{3}m$ ; 227	8.0720	8.0720	8.0720	90	90	36256
NiO	$Fm\bar{3}m$ ; 225	4.1680	4.1680	4.1680	90	90	24014
CuO	$C12/c1$ ; 15	4.6820	3.4240	5.1270	99.42	90	36256
Cu	$Fm\bar{3}m$ ; 225	3.6100	3.6100	3.6100	90	90	53755
CdS	$F\bar{4}3m$ ; 216	5.8100	5.8100	5.8100	90	90	29278
CdS	$P6_3mc$ ; 186	4.1500	4.1500	6.7370	90	120	31074
CdSe	$F\bar{4}3m$ ; 216	6.0770	6.0770	6.0770	90	90	41528
CdSe	$P6_3mc$ ; 186	4.2990	4.2990	7.010	90	120	41825
CdTe	$Fm\bar{3}m$ ; 225	6.4100	6.4100	6.4100	90	90	31841
CdTe	$P6_3mc$ ; 186	4.5700	4.5700	7.4800	90	120	150941
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	$R32$ ; 155	5.7463	5.7463	7.1347	90	120	10424
Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	$C222$ ; 21	9.3360	11.2190	9.4300	90	90	63080
Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	$R32$ ; 155	6.0338	6.0338	7.2510	90	120	27093
NiTe	$P6_3/mmc$ ; 194	3.9690	3.9690	5.3580	90	120	42557
Ni <sub>1.297</sub> Te	$Pmc2_1$ ; 26	3.9090	6.8630	12.3400	90	90	99273
Ni <sub>1.2</sub> Se <sub>0.18</sub> Te <sub>0.82</sub>	$P6_3/mmc$ ; 194	3.8360	3.8360	12.4000	90	120	42452
NiTe <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ ; 164	3.8480	3.8480	5.2510	90	120	42559
CuS-lt	$P12_1/c1$ ; 14	15.2283	11.8840	13.4940	116.215	90	53329
CuS-ht	$P6_3/mmc$ ; 194	3.9610	3.9610	6.7220	90	120	23596

Tab. 53: Mittels Rietveldverfeinerung sinnvoll bestimmte Phasen, deren Parameter und Anteile.

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Winkel $\gamma$ [°]	KG [nm]	Anteil [%]
<b>CdO_XRD</b>						
CdO	4.69562(4)	4.69562(4)	4.69562(4)	90	90.6(6)	97.30
Cd	2.9799(3)	2.9799(3)	5.6182(8)	120	240(70)	1.11
CdO <sub>2</sub>	5.1972(4)	5.1972(4)	5.1972(4)	90	160(30)	1.59
<b>MnO_XRD</b>						
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.4094(3)	9.4094(3)	9.4094(3)	90	46.1(3)	Haupt
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.65(1)	2.65(1)	7.65(9)	90	0.3(3)	Neben
<b>FeO_XRD</b>						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.03134(5)	5.03134(5)	13.7385(2)	120	70.2(5)	100
<b>CoO_XRD</b>						
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.0664(1)	8.0664(1)	8.0664(1)	90	55.3(6)	100
<b>NiO_XRD</b>						
NiO	4.17671(7)	4.17671(7)	4.17671(7)	90	40.4(6)	100
<b>CuO_XRD</b>						
CuO	4.6887(3)	3.4293(3)	5.1331(4)	$\beta = 99.395(4)$	Fix	98.13
Cu	3.621(3)	3.621(3)	3.621(3)	90	13(3)	1.87
<b>NiSe_270r_30</b>						
Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	6.03063(6)	6.03063(5)	7.25000(7)	120	230(2)	100, NP
<b>NiTe_270r_30</b>						
NiTe <sub>2</sub>	3.85932(5)	3.85932(5)	5.28041(9)	120	107.9(9)	100
<b>NiSSe_270r_30</b>						
Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	6.0173(1)	6.0173(1)	7.2437(2)	120	76.7(7)	100
<b>NiSTe_270r_30</b>						
Ni <sub>1.297</sub> Te	3.9063(4)	6.8654(8)	12.356(1)	90	150(12)	18.05
NiTe	3.96404(7)	3.96404(7)	5.3666(1)	120	152(2)	81.95
<b>NiSeTe_270r_30</b>						
Ni <sub>1.2</sub> Se <sub>0.18</sub> Te <sub>0.82</sub>	3.8744(3)	3.8744(3)	12.195(2)	120	67(4)	6.92
NiTe	3.95941(5)	3.9690	5.36733(9)	120	118(1)	93.08
<b>NiSTe_270r_10_DPP_V</b>						
NiTe <sub>2</sub>	3.85313(9)	3.85313(9)	5.2719(2)	120	34.2(2)	100
<b>NiSTe_200r_10_DPP_I</b>						
NiTe	3.9588(1)	3.9588(1)	5.3659(2)	120	19.1(1)	76.01
Ni <sub>1.2</sub> Se <sub>0.18</sub> Te <sub>0.82</sub>	3.8826(3)	3.8826(3)	12.221(2)	120	18.2(3)	23.99

## 7.3 Technische Zeichnungen

Alle technischen Zeichnungen sind in Zusammenarbeit mit Herrn Diplom-Ingenieur Rudolf Richter von der Universität des Saarlandes entstanden.

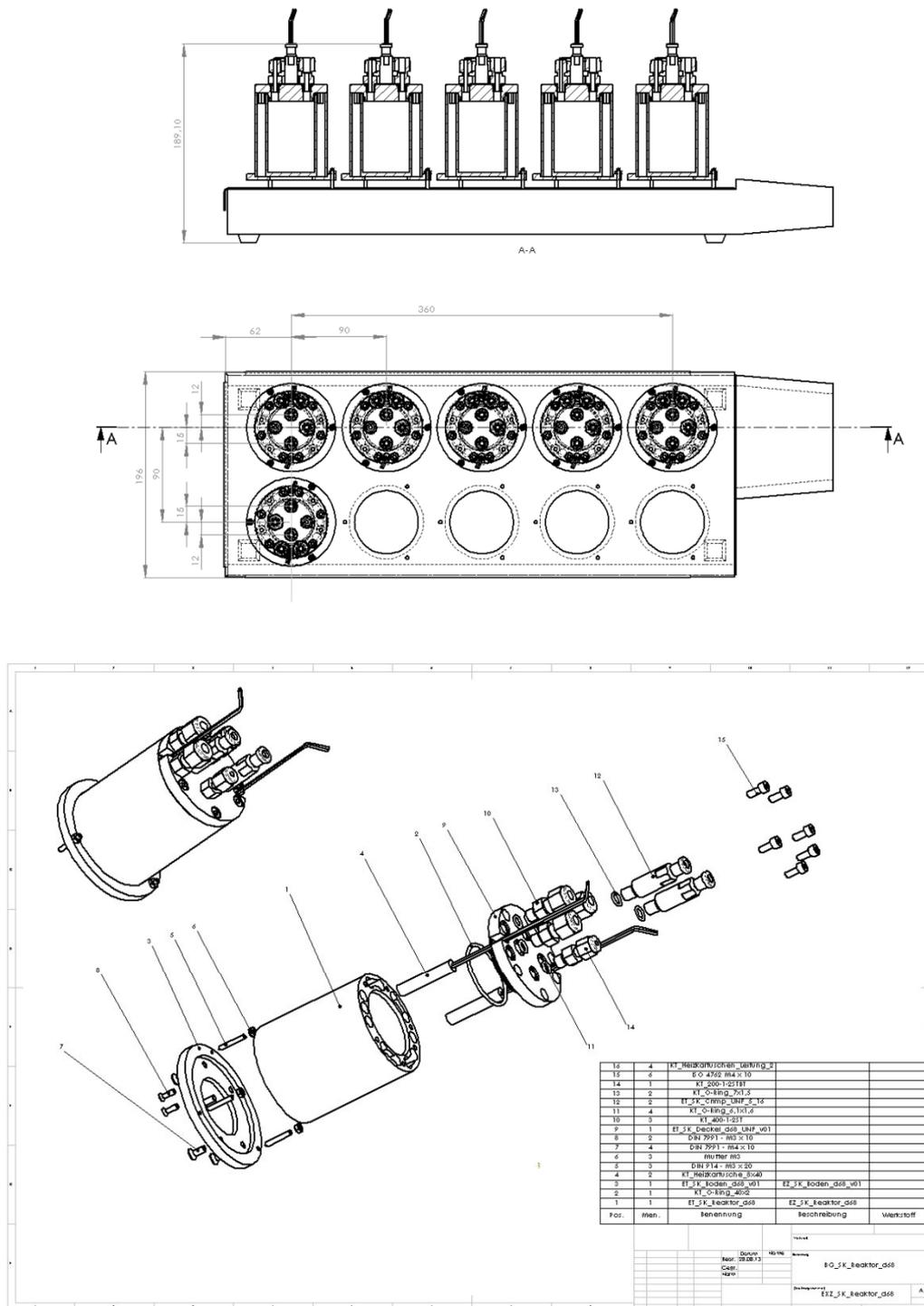


Abb. 134: **Oben:** Anordnung und Maße der Reaktoren auf dem Mehrfachrührer mit Maske.  
**Unten:** Technische Explosionszeichnung des LTM-Reaktors mit Materialliste.

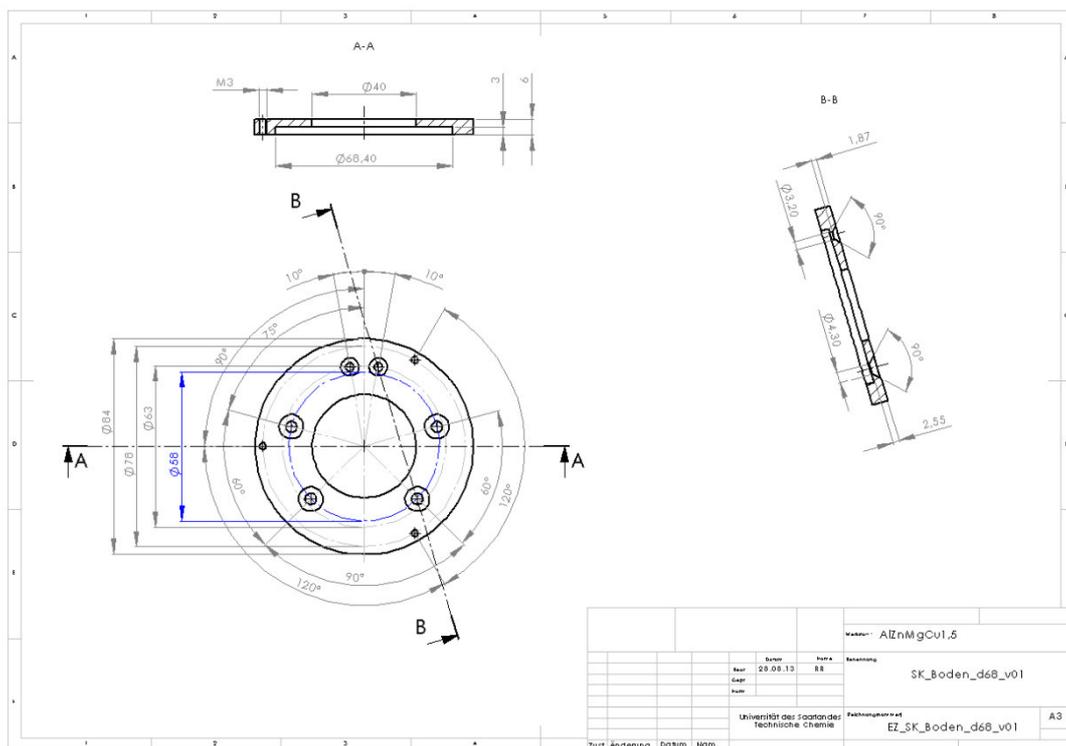
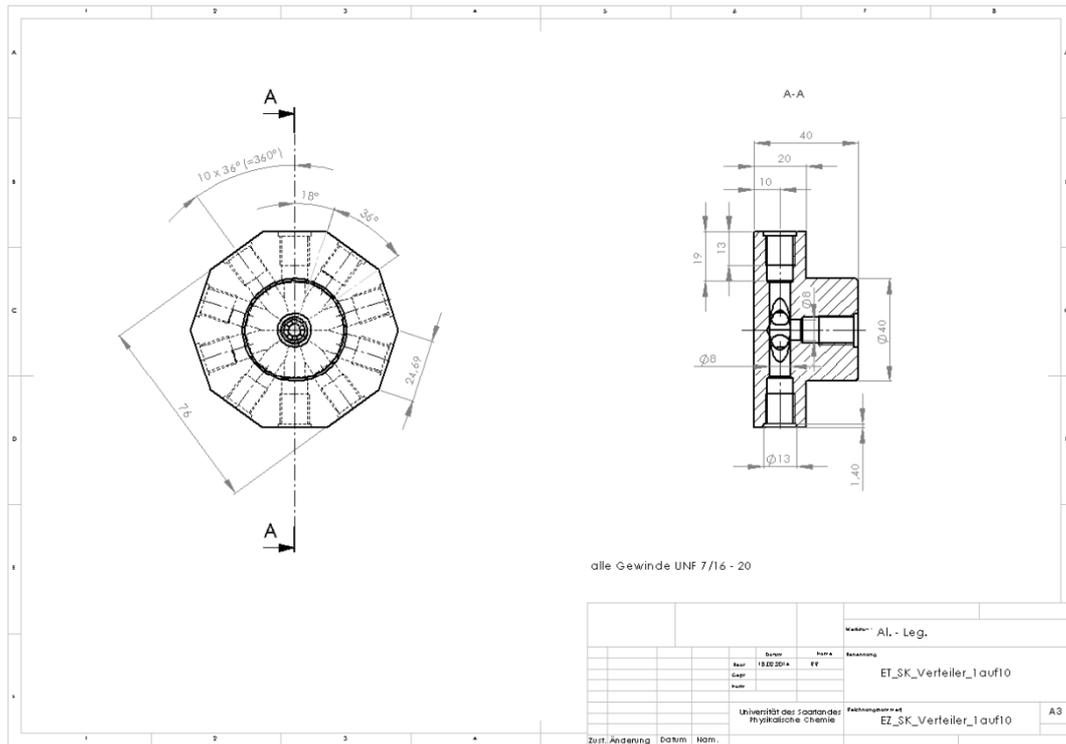


Abb. 135: Oben: Technische Zeichnung des Schutzgas- und Kühlluft-Zehnfach-Manifolds.  
Unten: Technische Zeichnung des Reaktorbodens.





## 7.4 Sonstige Geräte und Software

**Tab. 54: Sonstige zur Erstellung der Dissertationsschrift verwendete Software.**

Software	Hersteller	Typ
Microsoft Word 2010	Microsoft Corporation	Textverarbeitung
Microsoft Excel 2010	Microsoft Corporation	Tabellenkalkulation
Microsoft PowerPoint 2010	Microsoft Corporation	Präsentationsprogramm
Origin Pro 9.0.0G (64-bit) b45 (Lehre)	OriginLab Corporation	Datenverarbeitung
ACD/Chemsketch (Freeware) Version 12.01	Advanced Chemistry Development Incorporation	Zeichenprogramm
ChemBioDraw Ultra Version 11.0	CambridgeSoft	Zeichenprogramm
Mendeley Desktop Version 1.12.2	Mendeley Limited	Literaturverwaltung
BioVoxel – Scientific Image Processing an Analysis Version 4.0	Biovoxel/Dr. Jan Brocher	Bildbearbeitung
Adobe® Reader® XI Version 11.0.09	Adobe Systems Incorporated	PDF Tool
SolidWorks Lehr Edition	SolidWorks Corporation	CAD-Programm

**Tab. 55: Sonstige verwendete Geräte.**

Geräte	Hersteller	Typ
Heizrührer	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG	MR 3001 K
Waage	Sartorius AG	Analytic AC 210 S
Waage	Robert Bosch GmbH	GR-200
Membranpumpe	Vacuubrand GmbH & CO KG	CVC 2
Trockenschrank	Heraeus Instruments GmbH	VT 12
Rotationsverdampfer	IKA®-Werke GmbH & Co. KG	RV06-ML
Rotationsverdampferbad	IKA®-Werke GmbH & Co. KG	HB4 basic
Rotationsverdampferpumpe	Vacuubrand GmbH & CO KG	MZ2C
Reinstwasseranlage	ELGA Labwater Limited Liability Company	ELGA Classic UVF

## 7.5 ATR-IR-Spektrum von Ölsäure

In Abb. 138 sind die wichtigsten Schwingungen von ÖS (*technical grade*) gekennzeichnet.

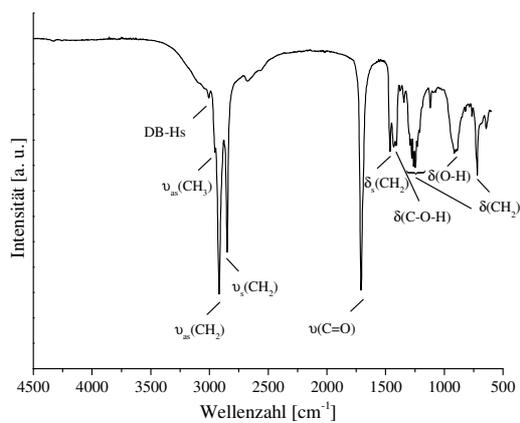


Abb. 138: ATR-IR-Reflexionsspektrum von ÖS (*technical grade*).

## 7.6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Anzahl der Veröffentlichungen in den letzten 20 Jahren mit dem Kontext „nanoparticles“, erfasst 09.10.2014 auf scifinder.cas.org. 2014 in schwarz: Zahl der Veröffentlichungen bisher, in rot: extrapoliert bis Jahresende. ....	1
Abb. 2:	FE-SEM-Abbildungen der $\gamma$ -MnS-Nanodrähte nach Beltran-Huarac <i>et al.</i> <sup>[82]</sup> .....	3
Abb. 3:	TEM-Aufnahmen von a, b) sphärischen und c, d) sternförmigen $\alpha$ -MnS-Nanopartikeln nach Hu <i>et al.</i> <sup>[88]</sup> .....	4
Abb. 4:	a) REM- und b) TEM-Aufnahmen der MnS-Nanofäden nach Airo <i>et al.</i> <sup>[90]</sup> .....	5
Abb. 5:	TEM-Aufnahmen von FeS <sub>2</sub> nach Kotov <i>et al.</i> a) sphärische Nanopartikel, b) Nanofäden und c) Nanoplatten. <sup>[99]</sup> .....	6
Abb. 6:	TEM-Aufnahmen von Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> -Nanopartikeln aus a) der Synthese in Octylamin bei 180 °C und b) in Dodecylamin bei 200 °C. <sup>[102]</sup> .....	7
Abb. 7:	REM-Aufnahme von kubischen FeS <sub>2</sub> -Nanokristallen in Pyritstruktur nach Huang <i>et al.</i> <sup>[105]</sup> .....	7
Abb. 8:	FE-REM-Aufnahmen von CoS mit einem Präkursorverhältnis von 1 (Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /TU) und einer Reaktionszeit von 24 h bei a) 150 °C, b) 160 °C und c) 180 °C nach Shi <i>et al.</i> <sup>[110]</sup> .....	8
Abb. 9:	REM-Aufnahmen von a) CoS und b) CoS/NiS sowie c) Querschnittsaufnahme von CoS/NiS nach Jeong <i>et al.</i> <sup>[112]</sup> .....	9
Abb. 10:	a) REM- und b) TEM-Aufnahmen der NiS <sub>2</sub> -Nanokugeln nach Arul Prakasam <i>et al.</i> <sup>[116]</sup> .....	10
Abb. 11:	TEM-Aufnahmen der nach Sundaresan <i>et al.</i> hergestellten Nanopartikelsysteme mit a) NiS <sub>2</sub> , b) NiS und c) Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> . <sup>[126]</sup> .....	11
Abb. 12:	TEM-Aufnahmen der Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> - a) Nanoprismen und b) Nanotetraeder nach Batteas <i>et al.</i> <sup>[119]</sup> .....	11
Abb. 13:	TEM-Aufnahmen von Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -Nanostrukturen hergestellt mit verschiedenen Lösemitteln und Tensiden a) OA/OA, b) ODE/OA, c) DDT/OA und d) OA/DDT nach Abdelhady <i>et al.</i> <sup>[103]</sup> .....	12
Abb. 14:	TEM-Aufnahmen der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hergestellten Cu <sub>2</sub> S-Nanopartikel nach Chen <i>et al.</i> <sup>[130]</sup> .....	13
Abb. 15:	FE-SEM-Aufnahmen der CuS-Nanostrukturen bei 140 °C und 90 min mit den Präkursoren a) Na <sub>2</sub> S und CuCl <sub>2</sub> , b) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und CuCl <sub>2</sub> , c) TAA und CuCl <sub>2</sub> und d) TAA und Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> nach Li <i>et al.</i> <sup>[135]</sup> .....	13
Abb. 16:	TEM-Aufnahmen von Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> nach einer HIM mit a) 1.25 mmol Präkursor bei 240 °C, b) 2.50 mmol Präkursor bei 280 °C und c) 5.00 mmol Präkursor bei 240 °C nach O'Brien <i>et al.</i> <sup>[133]</sup> .....	14
Abb. 17:	TEM-Aufnahmen von mit „anarcadic“ Säure modifizierten Cadmiumchalkogeniden a) CdS, b) CdSe und c) CdTe nach Revaprasadu <i>et al.</i> <sup>[143]</sup> .....	16
Abb. 18:	a) und b) TEM-Aufnahmen und c) Größenhistogramm von CdSe, synthetisiert nach Chan <i>et al.</i> <sup>[1]</sup> .....	16
Abb. 19:	Die TEM-Aufnahmen zeigen die Auflösung von CuSe-Nanopartikel und das Wachstum von CuIn <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> Se innerhalb dieser Partikel bei a) 130 °C, b) 160 °C, c) 200 °C und d) 230 °C. e) Vorgeschlagener Wachstumsmechanismus für CuIn <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> Se <sub>2</sub> nach Mhaisalkar <i>et al.</i> <sup>[160]</sup> ...	18
Abb. 20:	TEM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Reaktionszeiten genommenen CZTS-Nanopartikelproben bei a) 2 min, b) 8 min, c) 12 min und d) 90 min. e) Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Wachstumsmechanismus der CZTS-Nanopartikel nach Wong <i>et al.</i> <sup>[159]</sup> .....	19
Abb. 21:	a) Schematische Darstellung und b) realer Aufbau eines zur HIM genutzten Synthesesetups. <sup>[173]</sup> .....	20
Abb. 22:	Vorgeschlagener Übergangszustand für die Monomerbildung in der Nanopartikelsynthese von CdSe nach Liu <i>et al.</i> Vorgeschlagene Reaktion zwischen PbOL <sub>2</sub> und TOPSe für die Monomerbildung in der Nanopartikelsynthese von PbSe nach Steckel <i>et al.</i> <sup>[142,174]</sup> .....	21

Abb. 23: Reaktionsmechanismus für die Monomerbildung in der Nanopartikelsynthese von PbSe über die metallische Zwischenstufe $Pb^0$ bei Verwendung von DPP nach Steckel <i>et al.</i> <sup>[174]</sup> .....	22
Abb. 24: a) LaMer-Modell, gezeigt an der Entstehung von kolloidalem Schwefel in Ethanol und b) schematische Darstellung der Keimbildung, des Wachstums und Abhängigkeit der freien Gibbs-Energie in Bezug auf die Größe der Partikel. <sup>[179–181]</sup> .....	23
Abb. 25: a) Schematische Darstellung einer $\pi$ -Rückbindung eines besetzten p-Orbitals eines Chalkogens in ein leeres $\sigma^*$ -Orbital des Phosphors, b) mesomere Grenzformeln für die Bindungen eines Chalkogens zum Phosphor in tertiären Alkylphosphinchalkogeniden. <sup>[229]</sup> .....	25
Abb. 26: Schematische Darstellung der Bildung von ternären Mischchalkogeniden (oben) und Kern-Schale-Partikeln (unten) nach Fang <i>et al.</i> <sup>[233]</sup> .....	27
Abb. 27: Vergleich der Zusammensetzung der erhaltenen Bleimischchalkogenide in Bezug zu den verwendeten Chalkogenverhältnissen im Mischpräkursor. a) $PbSe_xTe_{1-x}$ , b) $PbS_xTe_{1-x}$ und c) $PbS_xSe_{1-x}$ . <sup>[211]</sup> .....	27
Abb. 28: Phosphinpräkursoren und deren Reaktivitäten in der Synthese von $CdS_xSe_{1-x}$ nach Vela <i>et al.</i> <sup>[227]</sup> .....	28
Abb. 29: a) Chemischer Aufbau einer Nafion <sup>®</sup> -Membran, b) schematischer Aufbau einer PEMFC und c) Aufbau einer MEA mit beidseitig angeschlossenen Gas-strömungsplatten. <sup>[242,243,248]</sup> .....	29
Abb. 30: Schrittweiser Arbeitsablauf für die Synthese und das Screening von optisch aktiven Nanopartikeln anhand a) des traditionell-konventionellen und b) des kombinatorischen HT-Verfahrens. <sup>[295]</sup> .....	32
Abb. 31: a) Mehrstufiges HT-Experiment und b) iterative Strategie für die kombinatorische Entwicklung beispielsweise eines neuen Katalysators. <sup>[295,300,302]</sup> .....	34
Abb. 32: Workstation for Automated Nanomaterials Discovery and Analysis (WANDA), 1) Entnahmenadel, 2) LTMR-Einheit, 3) Analysenwaage und 4) Vial-Greifarm sowie beheizbare Nadel. <sup>[1]</sup> .....	35
Abb. 33: a) Achtfach LTMR-Einheit, b) Querschnitt durch einen einzelnen Reaktor mit 1) Reaktorverschluss mit Gas- und Nadeldurchführung, 2) Reaktionsgasein- bzw. -auslass, 3) 40 mL Glasreaktionsgefäß, 4) Kühlkanal, 5) innerem, beheizbaren Kernmantel und 6) (eventuell) Anschluss der Reaktorkernheizung. <sup>[303]</sup> .....	35
Abb. 34: a) Vergleich der Absorptionsspektren von verschiedenen zeitabhängigen Probenahmen der Mehrfachsynthesen von Roboter und Mensch, b) Probenplatte mit CdSe-Nanopartikel, c) Fluoreszenzbild verschiedener kolloidaler CdSe- und CdTe-Lösungen. <sup>[303]</sup> .....	36
Abb. 35: <u>Links</u> : Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner ÖS ( <i>technical grade</i> , schwarz) und eines für die Analyse hergestellten CdOL <sub>2</sub> -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind. Ein vollständig beschriebenes ATR-IR-Spektrum der ÖS befindet sich im Anhang. <u>Rechts</u> : TGA-Messungen zweier synthetisierter CdOL <sub>2</sub> -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen: CdOL <sub>2</sub> _1: 14.4504 mg (schwarz), CdOL <sub>2</sub> _2: 15.8903 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes bei quantitativer Zersetzung des Präkursors zu CdO. ....	43
Abb. 36: Rietveldverfeinerung (rot) von CdO_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von CdO ( <i>Fm3m</i> , rosa) ICSD# 24802, Cd ( <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> , olivgrün) ICSD# 64702, CdO <sub>2</sub> ( <i>Pa3</i> , marineblau) ICSD# 36151 und der Differenzkurve (blau).....	44

- Abb. 37: **Links:** Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner  $\text{ÖS}$  (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten  $\text{MnOL}_2$ -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.  
**Rechts:** TGA-Messungen zweier synthetisierter  $\text{MnOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen:  $\text{MnOL}_2_1$ : 7.0953 mg (schwarz),  $\text{MnOL}_2_2$ : 13.8391 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes bei quantitativer Zersetzung des Präkursors zu  $\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ . ..... 45
- Abb. 38: Rietveldverfeinerung (rot) von  $\text{MnO}$ \_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (*Ia 3*, rosa) ICSD# 76087,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (*I41/amd*, olivgrün) ICSD# 77478 und der Differenzkurve (blau). ..... 46
- Abb. 39: **Links:** Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner  $\text{ÖS}$  (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten  $\text{FeOL}_2$ -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.  
**Rechts:** TGA-Messungen zweier synthetisierter  $\text{FeOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen:  $\text{FeOL}_2_1$ : 1.8813 mg (schwarz),  $\text{FeOL}_2_2$ : 12.1035 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes bei quantitativer Zersetzung des Präkursors zu  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . ..... 47
- Abb. 40: Rietveldverfeinerung (rot) von  $\text{FeO}$ \_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*R3c*, rosa) ICSD# 15840 und Differenzkurve (blau). ..... 48
- Abb. 41: **Links:** Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner  $\text{ÖS}$  (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten  $\text{CoOL}_2$ -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.  
**Rechts:** TGA-Messungen zweier synthetisierter  $\text{CoOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen:  $\text{CoOL}_2_1$ : 4.2031 mg (schwarz),  $\text{CoOL}_2_2$ : 3.9921 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes beim quantitativen Zersetzen des Präkursors zu  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ . ..... 49
- Abb. 42: Rietveldverfeinerung (rot) von  $\text{CoO}$ \_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (*Fd3m*, rosa) ICSD# 36256 und der Differenzkurve (blau). ..... 50
- Abb. 43: **Links:** Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner  $\text{ÖS}$  (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten  $\text{NiOL}_2$ -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.  
**Rechts:** TGA-Messungen zweier synthetisierter  $\text{NiOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen:  $\text{NiOL}_2_1$ : 23.2903 mg (schwarz),  $\text{NiOL}_2_2$ : 16.6904 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes beim quantitativen Zersetzen des Präkursors zu  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . ..... 51
- Abb. 44: Rietveldverfeinerung (rot) von  $\text{NiO}$ \_XRD (schwarz) mit den berechneten Reflexlagen von  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  (*Fm3m*, rosa) ICSD# 24014 und der Differenzkurve (blau). ..... 51
- Abb. 45: **Links:** Vergleich der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren von reiner  $\text{ÖS}$  (*technical grade*, schwarz) und eines für die Analyse hergestellten  $\text{CuOL}_2$ -Präkursors (rot). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind. **Rechts:** TGA-Messungen zweier synthetisierter  $\text{CuOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse (Einwaagen:  $\text{CuOL}_2_1$ : 13.9205 mg (schwarz),  $\text{CuOL}_2_2$ : 7.4209 mg (rot)) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C und Angabe des theoretischen Massenverlustes beim quantitativen Zersetzen des Präkursors zu  $\text{CuO}_{1-x}$ . ..... 52

- Abb. 46: Röntgendiffraktogramm von CuO\_XRD (schwarz) mit den Referenzen CuO (*C12/c1*, rot) ICSD# 36256 und Cu (*Fm3m*, blau) ICSD# 53755. .... 53
- Abb. 47: Verdünnte MeOL<sub>2</sub>-PLs zur Synthese, von links nach rechts: Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium..... 53
- Abb. 48: TGA-MS-Messung eines CuOL<sub>2</sub>-Präkursors für die Analyse (Einwaagen: CuOL<sub>2</sub>\_1\_MS: 7.9200 mg) mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter synthetischer Luft (30 mL/min und Spülgas 20 mL/min Stickstoff) von 30 °C bis 650 °C mit TGA-Messkurve (schwarz), Wärmestromdifferenzkurve (rot) Ionenstrom von ÖS1 (blau gestrichelt) und CO<sub>2</sub> (blau). ..... 56
- Abb. 49: <sup>1</sup>H- (links) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (rechts) der Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide TOPS (schwarz), TOPSe (rot) und TOPTe (blau) in CDCl<sub>3</sub>..... 58
- Abb. 50: <sup>31</sup>P- (links) bzw. <sup>77</sup>Se- und <sup>125</sup>Te-NMR-Spektren (rechts) der Tri-*n*-octylphosphinchalkogenide TOPS (schwarz), TOPSe (rot) und TOPTe (blau) in CDCl<sub>3</sub>. Als zusätzliche Referenz diente ein Äquivalent TOP..... 59
- Abb. 51: Phosphinchalkogenid-PLs zur Synthese, von links nach rechts: TOPS, TOPSe und TOPTe..... 60
- Abb. 52: Links: Vergleich der chemischen Verschiebungen der <sup>31</sup>P-Kerne von TOP, TOPO, TOPS, TOPSe und TOPTe.  
Rechts: Vergleich der chemischen Verschiebungen der <sup>31</sup>P-Kerne von TBPSe, DEPSe, TDATe, DPES, TBPS, TPPS und TDASE.  
 Aufgenommen wurden die Spektren in CDCl<sub>3</sub> und mit dem Spektrum-Referenz-Wert des Messgerätes kalibriert bzw. mit TOP verglichen. .... 61
- Abb. 53: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von, oben: CdS\_TOPS\_250r\_60 (schwarz), CdS\_DEPS\_250r\_60 (rot) und CdS\_TPPS\_250r\_60 (blau), unten: CdS\_TOPS\_230r\_60 (schwarz) und CdS\_TBPS\_230r\_60 (rot), gemessen in Cyclohexan..... 64
- Abb. 54: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von, oben: CdSe\_TOPSe\_250a\_20 (schwarz), CdSe\_TDASE\_250a\_20 (rot), Mitte: CdSe\_TOPSe\_180a\_3 (schwarz), CdSe\_DEPSe\_180a\_3 (rot) und CdSe\_TBPS\_180a\_3 (blau) und unten: CdTe\_TOPTe\_180a\_3 (schwarz), gemessen in Cyclohexan..... 65
- Abb. 55: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der fünf CdS-Standards CdS\_S1 (schwarz), CdS\_S2 (rot), CdS\_S3 (blau), CdS\_S4 (rosa) und CdS\_S5 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan..... 69
- Abb. 56: TEM-Aufnahmen der CdS-Standards, oben links: CdS\_S1, oben Mitte: CdS\_2, oben rechts: CdS\_S3, unten links: CdS\_S4, unten Mitte und unten rechts: CdS\_S5. .... 69
- Abb. 57: Links: Diffraktogramm von CdS\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot), den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von CdS (*F43m*) ICSD# 29278 (olivgrün) und CdS (*P6<sub>3</sub>mc*) ICSD# 31074 (rosa) und der Differenzkurve (blau).  
Rechts: Diffraktogramm von CdS\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot), den berechneten Reflexlagen der selbst erstellten Referenz (olivgrün) und der Differenzkurve (blau).  
 ..... 71
- Abb. 58: Links: Normierte Auftragung der Diffraktogramme aller fünf CdS-Standards. CdS\_S1 (schwarz), CdS\_S2 (rot), CdS\_S3 (blau), CdS\_S4 (rosa) und CdS\_S5 (olivgrün).  
Rechts: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der CdS-Standards CdS\_S1 (schwarz), CdS\_S2 (rot), CdS\_S3 (blau), CdS\_S4 (rosa) und CdS\_S5 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 72
- Abb. 59: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamischen Radienverteilungen der fünf CdSe-Standards CdSe\_S1 (schwarz), CdSe\_S2 (rot), CdSe\_S3 (blau), CdSe\_S4 (rosa) und CdSe\_S5 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan. .... 74
- Abb. 60: TEM-Aufnahmen der CdSe-Standards, oben links: CdSe\_S1, oben Mitte: CdSe\_2, oben rechts: CdSe\_S3, unten links: CdSe\_S4, unten Mitte und unten rechts: CdSe\_S5..... 75

- Abb. 61: **Links:** Diffraktogramm von CdSe\_S2 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot), den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von CdSe (*F43m*) ICSD# 41528 (rosa), CdSe (*P6<sub>3</sub>mc*) ICSD# 41825 (olivgrün) und der Differenzkurve (blau). **Rechts:** Normierte Auftragung der Diffraktogramme aller fünf CdSe-Standards mit CdSe\_S1 (schwarz), CdSe\_S2 (rot), CdSe\_S3 (blau), CdSe\_S4 (rosa) und CdSe\_S5 (olivgrün)..... 75
- Abb. 62: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der CdSe-Standards mit CdSe\_S1 (schwarz), CdSe\_S2 (rot), CdSe\_S3 (blau), CdSe\_S4 (rosa) und CdSe\_S5 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 76
- Abb. 63: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der fünf CdTe-Standards, CdTe\_S1 (schwarz), CdTe\_S2 (rot), CdTe\_S3 (blau), CdTe\_S4 (rosa) und CdTe\_S5 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan. .... 78
- Abb. 64: TEM-Aufnahmen der CdTe-Standards, oben links: CdTe\_S1, oben Mitte und unten rechts: CdTe\_S2, oben rechts: CdTe\_S3, unten links: CdTe\_S4 und unten Mitte CdTe\_S5. .... 79
- Abb. 65: **Links:** Diffraktogramm von CdTe\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot) mit den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von CdTe (*Fm3m*) ICSD# 31841 (olivgrün), CdTe (*P6<sub>3</sub>mc*) ICSD# 15094 (rosa) und der Differenzkurve (blau). **Rechts:** Normierte Auftragung der Diffraktogramme aller fünf CdTe-Standards mit CdTe\_S1 (schwarz), CdTe\_S2 (rot), CdTe\_S3 (blau), CdTe\_S4 (rosa) und CdTe\_S5 (olivgrün). .... 79
- Abb. 66: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der CdTe-Standards mit CdTe\_S1 (schwarz), CdTe\_S2 (rot), CdTe\_S3 (blau), CdTe\_S4 (rosa) und CdTe\_S5 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 80
- Abb. 67: ICP-MS-Kalibrierkurven des Multielementstandards bestehend aus den Einzelementstandards von Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, S, Se und Te. Zur Auswertung wurden die Isotope <sup>34</sup>S, <sup>55</sup>Mn, <sup>57</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>82</sup>Se, <sup>111</sup>Cd und <sup>125</sup>Te herangezogen. Die Konzentrationen der eingesetzten Lösungen lagen bei 0.37 ppm, 3.70 ppm und 37.0 ppm. .... 85
- Abb. 68: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von CdS\_270r\_30 (schwarz), CdSe\_270r\_30 (rot) und CdTe\_270r\_30 (blau), gemessen in Cyclohexan. .... 87
- Abb. 69: TEM-Aufnahmen von CdSe\_270r\_30. .... 87
- Abb. 70: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von NiS\_270r\_30 (schwarz), NiSe\_270r\_30 (rot) und NiTe\_270r\_30 (blau), gemessen in Cyclohexan. .... 88
- Abb. 71: TEM-Aufnahmen der binären Nickelchalkogenide: links: NiS\_270r\_30, Mitte und rechts: NiTe\_270r\_30. .... 89
- Abb. 72: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von CdSSe\_270r\_30 (schwarz) und CdSeTe\_270r\_30 (rot), gemessen in Cyclohexan. .... 89
- Abb. 73: TEM-Aufnahmen von CdSeTe\_270r\_30..... 90
- Abb. 74: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von NiSSe\_270r\_30 (schwarz), NiTe\_270r\_30 (rot) und NiSeTe\_270r\_30 (blau), gemessen in Cyclohexan. .... 90
- Abb. 75: TEM-Aufnahmen der ternären Nickelchalkogenide: links und Mitte: NiTe\_270r\_30, rechts: NiSeTe\_270r\_30. .... 91
- Abb. 76: Diffraktogramm von CdTe\_270r\_30 (schwarz) und dessen Rietveldverfeinerung (rot) mit den berechneten Reflexlagen von CdTe (*Fm 3 m*, rosa) ICSD# 31841, CdTe (*P6<sub>3</sub>mc*, olivgrün) ICSD# 15094 und Differenzkurve (blau)..... 91

- Abb. 77:** Links: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der metallreichen Cadmiummischchalkogenidreihe mit CdS\_270r\_30 (schwarz), CdSe\_270r\_30 (rot), CdTe\_270r\_30 (blau), CdSSe\_270r\_30 (rosa), CdSTe\_270r\_30 (olivgrün) und CdSeTe\_270r\_30 (marineblau).  
Rechts: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der metallreichen Nickelmischchalkogenidreihe mit NiS\_270r\_30 (schwarz), NiSe\_270r\_30 (rot), NiTe\_270r\_30 (blau), NiSSe\_270r\_30 (rosa), NiSTe\_270r\_30 (olivgrün) und NiSeTe\_270r\_30 (marineblau). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 92
- Abb. 78:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen von NiTe\_270r\_10\_DPP\_V, gemessen in Cyclohexan... 93
- Abb. 79:** TEM-Aufnahmen der ternären Mischchalkogenide, oben links: NiTe\_200r\_10\_DPP\_I, oben rechts: NiTe\_270r\_10\_DPP\_V, unten links und rechts: CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S. .... 94
- Abb. 80:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der metallreichen Mischchalkogenide NiTe\_200r\_10\_DPP\_I (schwarz), NiTe\_270r\_10\_DDP\_V (rot) und CdSTe\_160r\_10\_TMS<sub>2</sub>S (blau). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind. .... 94
- Abb. 81:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der Metallmischchalkogenidreihe CdS<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>\_250a\_20 mit CdS<sub>1</sub>Se<sub>0</sub>\_250a\_20 (schwarz), CdS<sub>3</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (rot), CdS<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (blau), CdS<sub>1</sub>Se<sub>3</sub>\_250a\_20 (rosa) und CdS<sub>0</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan. .... 97
- Abb. 82:** TEM-Aufnahmen der Metallmischchalkogenidreihe CdS<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>\_250a\_20, oben links: CdS<sub>1</sub>Se<sub>0</sub>\_250a\_20, oben Mitte: CdS<sub>3</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20, oben rechts: CdS<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20, unten links und unten Mitte: CdS<sub>1</sub>Se<sub>3</sub>\_250a\_20, unten rechts: CdS<sub>0</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20..... 98
- Abb. 83:** Links: Normierte Auftragung der Diffraktogramme der Metallmischchalkogenidreihe CdS<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>\_250a\_20 mit CdS<sub>3</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (schwarz), CdS<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (rot), CdS<sub>1</sub>Se<sub>3</sub>\_250a\_20 (blau) und CdS<sub>0</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (rosa).  
Rechts: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der Metallmischchalkogenidreihe CdS<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>\_250a\_20 mit CdS<sub>1</sub>Se<sub>0</sub>\_250a\_20 (schwarz), CdS<sub>3</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (rot), CdS<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (blau), CdS<sub>1</sub>Se<sub>3</sub>\_250a\_20 (rosa) und CdS<sub>0</sub>Se<sub>1</sub>\_250a\_20 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 100
- Abb. 84:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der Metallmischchalkogenidreihe CdSe<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>\_200a\_20 mit CdSe<sub>1</sub>Te<sub>0</sub>\_250a\_20 (schwarz), CdSe<sub>3</sub>Te<sub>1</sub>\_250a\_20 (rot), CdSe<sub>1</sub>Te<sub>1</sub>\_250a\_20 (blau), CdSe<sub>1</sub>Te<sub>3</sub>\_250a\_20 (rosa) und CdSe<sub>0</sub>Te<sub>1</sub>\_250a\_20 (olivgrün), gemessen in Cyclohexan. .... 101
- Abb. 85:** TEM-Aufnahmen der Metallmischchalkogenidreihe CdSe<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>\_200a\_20, oben links: CdSe<sub>1</sub>Te<sub>0</sub>\_200a\_20, oben Mitte: CdSe<sub>3</sub>Te<sub>1</sub>\_200a\_20, oben rechts CdSe<sub>1</sub>Te<sub>1</sub>\_200a\_20, unten links und unten Mitte: CdSe<sub>1</sub>Te<sub>3</sub>\_200a\_20, unten rechts: CdSe<sub>0</sub>Te<sub>1</sub>\_200a\_20. .... 102
- Abb. 86:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der Metallmischchalkogenidreihe CdSe<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>\_200a\_20 mit CdSe<sub>1</sub>Te<sub>0</sub>\_200a\_20 (schwarz), CdSe<sub>3</sub>Te<sub>1</sub>\_200a\_20 (rot), CdSe<sub>1</sub>Te<sub>1</sub>\_200a\_20 (blau), CdSe<sub>1</sub>Te<sub>3</sub>\_200a\_20 (rosa) und CdSe<sub>0</sub>Te<sub>1</sub>\_200a\_20 (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind. .... 102
- Abb. 87:** Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der fünf binären ÜMCs\_260\_25 mit MnS (schwarz), FeS (rot), CoS (blau), NiS (rosa) und CuS (olivgrün), gemessen in Cyclohexan..... 105
- Abb. 88:** TEM-Aufnahmen der binären ÜMCs\_260\_25, links: MnS, Mitte: CoS, rechts: NiS. .... 105

- Abb. 89: **Links:** Röntgendiffraktogramm von CuS<sub>260\_25</sub> (schwarz) mit den Referenzen Cu<sub>2</sub>S<sub>ht</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) ICSD# 53329 (rot) und Cu<sub>2</sub>S<sub>lt</sub> (P12<sub>1</sub>/c1) ICSD# 23596 (blau). **Rechts:** Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der binären ÜMCs<sub>260\_25</sub> mit MnS (schwarz), FeS (rot), CoS (blau), NiS (rosa) und CuS (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 106
- Abb. 90: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (oben) und massengewichtete (unten) solvodynamische Radienverteilungen der ternären ÜMCs<sub>260\_25</sub>: MnFeS (schwarz), MnCoS (rot), MnCuS (blau), FeCoS (rosa), FeNiS (olivgrün), FeCuS (marineblau), CoNiS (violett), CoCuS (lila) und NiCuS (braun), gemessen in Cyclohexan. .... 108
- Abb. 91: TEM-Aufnahmen der ternären ÜMCs<sub>260\_25</sub>, oben links: MnCoS, oben rechts: FeNiS, unten links: CoNiS, unten rechts: NiCuS. .... 109
- Abb. 92: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der ternären ÜMCs<sub>260\_25</sub> mit MnFeS (schwarz), MnCoS (rot), MnNiS (blau), MnCuS (rosa), FeCoS (olivgrün), FeNiS (marineblau), FeCuS (violett), CoNiS (lila), CoCuS (braun) und NiCuS (dunkelgelb). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 110
- Abb. 93: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (oben) und massengewichtete (unten) solvodynamische Radienverteilungen der quaternären ÜMCs<sub>260\_25</sub>: MnFeCoS (schwarz), MnFeNiS (rot), MnFeCuS (blau), MnCoNiS (rosa), MnCoCuS (olivgrün), MnNiCuS (marineblau), FeCoNiS (violett), FeCoCuS (lila), FeNiCuS (braun) und CoNiCuS (dunkelgelb), gemessen in Cyclohexan. .... 113
- Abb. 94: TEM-Aufnahmen der quaternären ÜMCs<sub>260\_25</sub>, oben links: MnCoNiS, oben Mitte: MnNiCuS, oben rechts: FeCoNiS, unten links: FeCoCuS, unten Mitte: FeNiCuS und unten rechts: CoNiCuS..... 114
- Abb. 95: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der quaternären ÜMCs<sub>260\_25</sub> mit MnFeCoS (schwarz), MnFeNiS (rot), MnFeCuS (blau), MnCoNiS (rosa), MnCoCuS (olivgrün), MnNiCuS (marineblau), FeCoNiS (violett), FeCoCuS (lila), FeNiCuS (braun) und CoNiCuS (dunkelgelb). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 115
- Abb. 96: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der quinären ÜMCs<sub>260\_25</sub>: MnFeCoNiS (schwarz), MnFeCoCuS (rot), MnCoNiCuS (blau) und FeCoNiCuS (rosa), gemessen in Cyclohexan..... 117
- Abb. 97: TEM-Aufnahmen des quinären ÜMCs MnCoNiCuS<sub>260\_25</sub>. .... 117
- Abb. 98: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der quinären ÜMCs<sub>260\_25</sub> mit MnFeCoNiS (schwarz), MnFeCoCuS (rot), MnFeNiCuS (blau), MnCoNiCuS (rosa) und FeCoNiCuS (olivgrün). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind. .... 119
- Abb. 99: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen des senären ÜMC MnFeCoNiCuS<sub>260\_25</sub>, gemessen in Cyclohexan..... 119
- Abb. 100: TEM-Aufnahmen des senären ÜMC MnFeCoNiCuS<sub>260\_25</sub>..... 120
- Abb. 101: ATR-IR-Spektrum des senären ÜMC MnFeCoNiCuS<sub>260\_25</sub>. Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind..... 120
- Abb. 102: Übersicht über die zur Reaktorbearbeitung getesteten Materialien inklusive der anodischen Oxidationsversuche. Bei den anodischen Oxidationsversuchen sind die Versuchsdauern und die verwendeten Stromstärken angegeben..... 126
- Abb. 103: Reaktorboden mit Standschrauben. (1) Äußerer Kranz, (2) innerer Kranz und (3) Gewindeschrauben. .... 128

- Abb. 104: Links: Reaktormittelteil von unten; zu sehen sind die Verläufe der Kühlkanäle (1), die Bohrungen für die Heizpatronen (2) und die Gewindegänge zur Anbringung des Bodens (3). Rechts: Reaktormittelteil von oben; zu sehen sind der Verlauf der Kühlgänge (1), die Bohrungen für die Heizpatronen (2) mit Abstandshaltern, die Gewindegänge zur Anbringung des Deckels (4), die Anschlüsse der Heizpatronen (5) und der Reaktorinnenraum (6)..... 129
- Abb. 105: Reaktordeckel von oben; zu sehen sind der Kühlluft Ein- und Ausgang (1), der Ein- und Ausgang für das Inertgas (2), der Eingang für das Thermoelement (3), der Eingang für die Injektionsnadel (4), die Löcher für die Schrauben (5) und der Auslass des Stromkabels (6).. 130
- Abb. 106: Explosionszeichnung eines selbst konstruierten LTM-Reaktors. .... 130
- Abb. 107: Links: Gebogene ¼"-Edelstahlkapillare zur Befestigung der Kühldruckluftleitung am Reaktordeckel.  
Rechts: Gebogener Schutzgasauslass mit Rückflusskühlerwirkung zur Anbringung am Reaktordeckel..... 131
- Abb. 108: Vollständig zusammengebauter LTM-Reaktor mit geschlossenem Reaktor aus Boden, Mittelteil und Deckel (1), Kühllufteingang (2), Schutzgasausgang mit Rückflusskühlerwirkung (3), Schutzgaseingang (4), Thermoelement (5) und Injektionsseptum (6)..... 132
- Abb. 109: Maske für den 10-Stellen-Mehrfachrührer zur Platzierung der LTM-Reaktoren. .... 132
- Abb. 110: Links: Zehnfach-Manifoldsystem zur Aufspaltung des Kühlmediumstroms.  
Rechts: Zehnfach-Manifoldsystem zur Aufspaltung des Inertgasstroms. .... 133
- Abb. 111: Links: Zehnfach-Ventileinheit zur Steuerung des Druckluftkühlgasstroms mit Zehnfach-Manifoldsystem (1) und Ventilen (2).  
Rechts: Schematische Darstellung der Chemspeed ASW2000-Arbeitsplattform zur Durchführung von Parallelsynthesen der Nanochalkogenide mit Position der zehn Injektionssepten (1), den zwei 250 mL (2) und sechs 50 mL Vorratsgefäßen (3). .... 133
- Abb. 112: Realer Aufbau aller zehn LTM-Reaktoren in der Arbeitsplattform der Chemspeed ASW2000. Zusätzlich zu sehen ist der Roboterarm (1), die Spritzenpumpeneinheit (2), das ODE-Vorratsgefäß (3), die Positionen für die 250 mL Vorratsflaschen (4), die Positionen für die 50 mL Vorratsflaschen und die Erdung am Chemspeedgehäuse (6)..... 134
- Abb. 113: Fließschema der Reaktoranlage..... 135
- Abb. 114: Vergleich der Abkühlkurven aller zehn LTM-Reaktoren von 270 °C auf 30 °C bei 5 bar Druck, mit Kühlung 1 (schwarz), Kühlung 2 (rot) und Kühlung 3 (blau)..... 136
- Abb. 115: Links: Abkühlkurven aller zehn LTM-Reaktoren von 290 °C auf 30 °C bei 5 bar Druck, mit R1 (schwarz), R2 (rot), R3 (blau), R4 (rosa), R5 (olivgrün), R6 (marineblau), R7 (violett), R8 (lila), R9 (braun) und R10 (dunkelgelb).  
Rechts: Abkühlkurven von zehn Dreihalskolbensynthesen von 290 °C auf 30 °C durch natürliche Abkühlung..... 137
- Abb. 116: Standardmäßig genutzter Dreifachaufbau zur manuellen Synthese der Chalkogenidnanopartikel. .... 137
- Abb. 117: Aufheizkurven von drei aufeinanderfolgenden, einzelnen Aufheizvorgängen der zehn LTM-Reaktoren von 30 °C auf 270 °C..... 139
- Abb. 118: Links: Aufheizkurven aller zehn LTM-Reaktoren von 30 °C auf 290 °C mit R1 (schwarz), R2 (rot), R3 (blau), R4 (rosa), R5 (olivgrün), R6 (marineblau), R7 (violett), R8 (lila), R9 (braun) und R10 (dunkelgelb).  
Rechts: Vergleich der Aufheizkurven von Reaktor R1 (schwarz) mit einer Aufheizung eines standardmäßig verwendeten Glasdrehalskolbens (rot)..... 140
- Abb. 119: Links: Aluminiumkopplung zur standfesten Fixierung zweier Reaktoren aneinander mit Haltestäben (1) und Stellschraube (2).  
Rechts: Schematische Darstellung der Chemspeed ASW2000-Arbeitsplattform zur Durchführung der Parallelreaktorabkühltests mit Anordnung der Reaktoren R2, R3, R4 und R9 (1), und Positionen der PLs (2, 3)..... 142

- Abb. 120: Vergleich der Kühlung zwischen den einzelnen Reaktoren und den einzelnen Reaktoren thermisch gekoppelt mit dem jeweiligen Partner. Es ist R2 mit R3 und R4 mit R9 gekoppelt. 143
- Abb. 121: Links: Vergleich der Kühlverhalten von R3 unter thermischer Kopplung mit R2 bei serieller Kühlung (schwarz) und bei Parallelkühlung (rot).  
Rechts: Vergleich der Kühlverhalten zweier Reaktoren bei thermischer Kopplung miteinander und im Einzelfall von R4 (schwarz bzw. blau) und R9 (rot bzw. rosa). ..... 144
- Abb. 122: Vergleich der Pipettiergenauigkeit zwischen manueller Injektion (rote Kreise) und Injektion mit Hilfe der Chemspeed ASW2000 (schwarze Quadrate) anhand von jeweils zehn Injektionen. . 145
- Abb. 123: Links: Schematische Darstellung der Chemspeed ASW2000-Arbeitsplattform zur Durchführung der Parallelsynthese der vier CdS-Standards nach der Proof of Principle-Synthesevorschrift, vgl. Kapitel 3.3.11 „*Robotersynthese CdS-Standards*“. Gezeigt sind die Positionen der Injektionssepten (1), die Position des CdOL<sub>2</sub>-Präkursors (2) und des TOPS (3).  
Rechts: Vergleich der Abkühlkurven der vier zur Parallelreaktion von CdS verwendeten Reaktoren R5, R6, R7, R8 bei thermischer Kopplung mit jeweils einem leeren Reaktor ohne Deckel. .... 147
- Abb. 124: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete (links) und massengewichtete (rechts) solvodynamische Radienverteilungen der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS\_CS\_S1 (schwarz), CdS\_CS\_S2 (rot), CdS\_CS\_S3 (blau) und CdS\_CS\_S4 (rosa), gemessen in Cyclohexan. .... 148
- Abb. 125: TEM-Aufnahmen der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards, oben links: CdS\_CS\_S1; oben Mitte: CdS\_CS\_S2, oben rechts, unten Mitte und unten rechts: CdS\_CS\_S3, unten links CdS\_CS\_S4. .... 149
- Abb. 126: Links: Diffraktogramm von CdS\_CS\_S1 (schwarz), dessen Rietveldverfeinerung (rot) mit den berechneten Reflexlagen und angepassten Phasen von kubischem CdS (*Fm3m*) ICSD# 29278 (rosa) und CdS (*P6<sub>3</sub>mc*) ICSD# 31074 (olivgrün) und der Differenzkurve (blau).  
Rechts: Normierte Auftragung der Diffraktogramme der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS\_CS\_S1 (schwarz), CdS\_CS\_S2 (rot), CdS\_CS\_S3 (blau) und CdS\_CS\_S4 (rosa). .... 150
- Abb. 127: Normierte Auftragung der in Reflexion gemessenen ATR-IR-Spektren der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS\_CS\_S1 (schwarz), CdS\_CS\_S2 (rot), CdS\_CS\_S3 (blau) und CdS\_CS\_S4 (rosa). Gekennzeichnet sind nur die Schwingungsbanden, welche für die Auswertung der Messergebnisse von Bedeutung sind.... 150
- Abb. 128: Zur Mehrfachsynthese der CdS\_CS-Standards verwendete Pipettierliste im Programm G735 Software zur Steuerung der Chemspeed ASW2000. .... 192
- Abb. 129: LabVIEW-Programm `lpt_Ventile1bis8V02` mit den verschiedenen Steuerelementen für die Schaltung von zwei Ventilen gleichzeitig (1), die Schaltung jedes einzelnen Ventils (2) und die Schaltung aller Ventile gleichzeitig (3). Zur Kontrolle dient die Binäranzeige (4). Das Programm kann unter Erhalt der Ventilstellung (5) oder unter Schließung aller Ventile (6) beendet werden. .... 193
- Abb. 130: LabVIEW-Programm `Quattro JUMOV02` mit Einstellung der Wartezeit zwischen den Messungen (1), der variablen Anschlussauswahl der JUMO-Regler (2), der Eingabe der Solltemperatur für die Reaktion (3), der Haltezeit dieser Solltemperatur (4), den Kontrolllampen (5), der Anzeige für die Nummer der jeweiligen Temperaturmessung (6), dem Istwert der JUMO-Regler zum Messzeitpunkt (7), der Sollwertanzeige (8), dem Zeitmesser (9), dem aktuellen Datum und der Uhrzeit (10), der Binäranzeige für die Ventilfunktion (11) und dem Schalter zum Beenden des Programmes (12). .... 194
- Abb. 131: Schematische Darstellung des Syntheseablaufs gegen die relative Zeit. Die relative Zeit bezieht sich auf die Injektionszeiten von TOPS in die verschiedenen Reaktoren, womit die Partikelsynthese initiiert wird. Die unterschiedlichen Farben stellen die vier verschiedenen Reaktoren dar. .... 195

Abb. 132: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete solvodynamische Radienverteilungen der vier binären ÜMCs_210_25 mit MnSe (schwarz), CoSe (rot), NiSe (blau) und CuSe (olivgrün), gemessen in Cyclohexan (links). TEM-Aufnahmen von CuSe_210a_25 (Mitte) und MnSe_210a_25 (rechts)..	199
Abb. 133: Mittels DLS bestimmte zahlengewichtete solvodynamische Radienverteilungen von Kern-Schale_CdS (schwarz) und Kern-Schale_CdTe@CdS (rot). TEM-Aufnahmen von Kern-Schale_CdS (Mitte) und Kern-Schale_CdTe@CdS (rechts).	200
Abb. 134: <u>Oben</u> : Anordnung und Maße der Reaktoren auf dem Mehrfachrührer mit Maske. <u>Unten</u> : Technische Explosionszeichnung des LTM-Reaktors mit Materialliste.	222
Abb. 135: <u>Oben</u> : Technische Zeichnung des Schutzgas- und Kühlluft-Zehnfach-Manifolds. <u>Unten</u> : Technische Zeichnung des Reaktorbodens.	223
Abb. 136: <u>Oben</u> : Technische Zeichnung der crimpbaren Einlässe für das Thermoelement und die Injektionsnadel. <u>Unten</u> : Technische Zeichnung des Reaktordeckels.	224
Abb. 137: <u>Oben</u> : Technische Zeichnung des Reaktormittelteils. <u>Unten</u> : Zeichnung und Anordnung der Reaktoren auf der Mehrfachrührermaske.	225
Abb. 138: ATR-IR-Reflexionsspektrum von ÖS ( <i>technical grade</i> ).	227

## 7.7 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Bindungslängen und Bindungsordnungen von $(\text{CH}_3)_3\text{PX}$ mit ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) nach Sandblom <i>et al.</i> . Die Bindungslänge in den Klammern ist experimentell bestimmt. <sup>[231]</sup> .....	26
Tab. 2:	Vergleich der wichtigsten Parameter der Mehrfachversuche zweier Robotersynthesen untereinander und Vergleich mit den manuellen Synthesen. <sup>[303]</sup> .....	36
Tab. 3:	Übersicht über die wichtigsten Analyseergebnisse aus TGA und ATR-IR-Spektroskopie der $\text{MeOL}_2$ -Präkursoren für die Analyse von Cadmium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer. ....	54
Tab. 4:	Ergebnisse der Pyknometriemessungen und der daraus berechneten dynamischen und kinematischen Viskositäten für TOPS, TOPSe und TOPTe bei RT.....	60
Tab. 5:	Chemische Verschiebung der Phosphinchalkogenide im $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, gemessen bei 161.98 Hz.....	61
Tab. 6:	Übersicht über die Reaktionsbedingungen und die Messergebnisse zur Reaktivität der verschiedenen Phosphinchalkogenidpräkursoren. Die solvodynamischen Radien wurden mittels DLS und die Elementzusammensetzung mittels ICP-MS bestimmt.....	63
Tab. 7:	Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Cadmiumchalkogenidstandards CdS, CdSe und CdTe.....	68
Tab. 8:	Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS sowie REM-EDX der CdS-Standards mit CdS_S1, CdS_S2, CdS_S3, CdS_S4 und CdS_S5.....	73
Tab. 9:	Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS und REM-EDX der CdSe-Standards. ....	77
Tab. 10:	Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS und REM-EDX der CdTe-Standards. ....	81
Tab. 11:	Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Cadmium- und Nickelchalkogenide nach der metallreichen Route. ....	86
Tab. 12:	Übersicht über die DLS- und ICP-MS-Analysen der metallreichen Synthesen. ....	96
Tab. 13:	Übersicht über die Reaktionsparameter der Metallmischchalkogenidreihe $\text{CdS}_x\text{Se}_y$ _250a_20 und Ergebnisse der DLS-Analyse. ....	98
Tab. 14:	Ergebnisse der Elementanalyse mittels ICP-MS der Metallmischchalkogenidreihen $\text{CdS}_x\text{Se}_y$ _250a_20 und $\text{CdSe}_x\text{Te}_y$ _200a_20. ....	100
Tab. 15:	Übersicht über die Reaktionsparameter der Metallmischchalkogenidreihe $\text{CdSe}_x\text{Te}_y$ _200a_20 und Ergebnisse der DLS-Analyse. ....	101
Tab. 16:	Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der binären ÜMCs_260_25 mit MnS, FeS, CoS, NiS, und CuS.....	107
Tab. 17:	Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der ternären ÜMCs_260_25 mit MnFeS, MnCoS, MnNiS, MnCuS, FeCoS, FeNiS, FeCuS, CoNiS, CoCuS und NiCuS.....	111
Tab. 18:	Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der quaternären ÜMCs_260_25 mit MnFeCoS, MnFeNiS, MnFeCuS, MnCoNiS, MnCoCuS, MnNiCuS, FeCoNiS, FeCoCuS, FeNiCuS und CoNiCuS. ....	116
Tab. 19:	Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der quinären ÜMCs_260_25 mit MnFeCoNiS, MnFeCoCuS, MnCoNiCuS und FeCoNiCuS. ....	118
Tab. 20:	Übersicht über die als Beschichtung für das Reaktormaterial getesteten Produkte.....	125

<b>Tab. 21:</b>	<b>Vergleich der durchschnittlichen Kühlleistungen der LTM-Reaktoren mit den standardmäßig zur Synthese verwendeten Glasdrehalskolben. Alle Werte, die in Bezug zu jeglichen Kühlkurven stehen, wurden explizit aus den aufgetragenen Graphen heraus abgelesen. Aus technischen Gründen wurden die Werte von 289 °C an berechnet („Rundungsfehler“ im Nachkommabereich des JUMO-Reglers).....</b>	<b>138</b>
<b>Tab. 22:</b>	<b>Überblick über die Aufheizzeiten aller zehn LTM-Reaktoren von 30 °C bis 270 °C bzw. 290 °C (letzter aufgezeichneter Temperaturwert &gt; 30 °C und erster aufgezeichneter Wert &gt; 270 °C bzw. 290 °C).....</b>	<b>141</b>
<b>Tab. 23:</b>	<b>Mittelwerte und STWs der zugegebenen Massen während der manuellen Injektion bzw. der Injektion mit Hilfe der Chemspeed ASW2000. Die genauen Pipettierparameter und die Einzelwerte sind dem experimentellen Teil zu entnehmen. Die verwendeten Einzelpipettiervolumina sind mit in Klammern angegeben [mL]. (* Ersatzsubstanz EG verwendet).....</b>	<b>145</b>
<b>Tab. 24:</b>	<b>Abkühlzeiten und deren STWs der Reaktoren in der Parallelsynthese der vier CdS-Standards auf der Chemspeed ASW2000-Plattform.....</b>	<b>147</b>
<b>Tab. 25:</b>	<b>Ergebnisse der DLS- und Elementanalyse mittels ICP-MS der vier im Mehrfachreaktorsystem synthetisierten CdS-Standards mit CdS_CS_S1, CdS_CS_S2, CdS_CS_S3 und CdS_CS_S4. 151</b>	<b>151</b>
<b>Tab. 26:</b>	<b>Messergebnisse der TGA, ATR-IR und XRD der MeOL<sub>2</sub>-Präkursoren zur Synthese.....</b>	<b>165</b>
<b>Tab. 27:</b>	<b>Überblick über die Reaktionsbedingungen der Synthesen zur Untersuchung der relativen Reaktivitäten der verschiedenen Phosphine. ....</b>	<b>174</b>
<b>Tab. 28:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Synthesen zur Untersuchung der relativen Reaktivitäten der verschiedenen Phosphine.....</b>	<b>175</b>
<b>Tab. 29:</b>	<b>Überblick über die Reaktionsbedingungen der Versuche zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Nanopartikelsynthesen. ....</b>	<b>176</b>
<b>Tab. 30:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Nanopartikelsynthesen. ....</b>	<b>176</b>
<b>Tab. 31:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zu den metallreichen Syntheserouten für Mischchalkogenide.....</b>	<b>178</b>
<b>Tab. 32:</b>	<b>Überblick über die Reaktionsbedingungen der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für Mischchalkogenide.....</b>	<b>179</b>
<b>Tab. 33:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für Mischchalkogenide.....</b>	<b>180</b>
<b>Tab. 34:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die binären Mischmetallchalkogenide. ....</b>	<b>181</b>
<b>Tab. 35:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die ternären Mischmetallchalkogenide. ....</b>	<b>181</b>
<b>Tab. 36:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die quaternären Mischmetallchalkogenide. ....</b>	<b>182</b>
<b>Tab. 37:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für die quinären Mischmetallchalkogenide. ....</b>	<b>182</b>
<b>Tab. 38:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Versuche zur metallarmen Syntheseroute für das senäre Mischmetallchalkogenid. ....</b>	<b>182</b>
<b>Tab. 39:</b>	<b>Überblick über die Ergebnisse der Viskositätsmessungen von ODE, ODE/ÖS, TOPS, TOPSe, TOPTe.....</b>	<b>185</b>
<b>Tab. 40:</b>	<b>Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an ODE (35.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.....</b>	<b>186</b>
<b>Tab. 41:</b>	<b>Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (14.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.....</b>	<b>187</b>

Tab. 42: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (3.00 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.....	187
Tab. 43: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Chalkogenpräkursor (5.00 mL TOP) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur manuellen Synthese.....	188
Tab. 44: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an ODE (35.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese. ....	189
Tab. 45: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (14.0 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese. ....	190
Tab. 46: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Oleat (3.00 mL) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese. ....	190
Tab. 47: Überblick über die gravimetrisch bestimmten Mengen an Chalkogenpräkursor (5.00 mL EG) der Pipettiergenauigkeitsmessungen zur Robotersynthese. ....	191
Tab. 48: Überblick über die Ergebnisse der Robotersynthese der Cadmiumsulfidstandards CdS_CS_S1, CdS_CS_S2, CdS_CS_S3 und CdS_CS_S4. ....	195
Tab. 49: Zur Herstellung von MeOL <sub>2</sub> getestete Reagenzien. ....	218
Tab. 50: In dieser Arbeit verwendete Phosphine und Chalkogene zur Herstellung der Phosphinchalkogenidpräkursoren.....	219
Tab. 51: Sonstige wichtige in dieser Arbeit verwendete Chemikalien.....	219
Tab. 52: Literaturwerte der zur Rietveldverfeinerung verwendeten Referenzen. Alle Winkel $\alpha$ betragen 90 °.....	220
Tab. 53: Mittels Rietveldverfeinerung sinnvoll bestimmte Phasen, deren Parameter und Anteile. ....	221
Tab. 54: Sonstige zur Erstellung der Dissertationsschrift verwendete Software.....	226
Tab. 55: Sonstige verwendete Geräte. ....	226