

# Syntese og karakterisering av $\text{Pt}_{1-x}\text{Rh}_x$ nanopartikler

*Kolloidal partikkelsyntese, røntgendiffraksjon og  
elektronmikroskopi*

Silje Andersen Bundli



Masteroppgave ved Fysisk institutt

60 studiepoeng

UNIVERSITETET I OSLO

Mai 2016

---

© Silje Andersen Bundli – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet,  
Universitetet i Oslo

2016

**Syntese og karakterisering av  $Pt_{1-x}Rh_x$  nanopartikler**

Kolloidal partikkelsyntese, røntgendiffraksjon og elektronmikroskopi

Silje Andersen Bundli

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Representeren, Universitetet i Oslo

---

## Forord

Arbeidet i denne masteroppgaven er utført ved forskningsgruppen Nanostrukturer og funksjonelle materialer, NAFUMA, ved Kjemisk institutt på Universitetet i Oslo. Oppgaven er en del av arbeidet for graden Master of Science ved studieprogrammet Materialer, Energi og Nanoteknologi, og er utført i tidsrommet august 2014 til mai 2016.

Først og fremst vil jeg takke min hovedveileder, professor Anja O. Sjøstad, for å ha introdusert meg til et spennende fagfelt, og for å ha gitt meg uvurderlig hjelp og veiledning gjennom to år. Jeg vil også takke min medveileder, førsteamanuensis Anette E. Gunnæs, for gode innspill og ideer knyttet til TEM. Jeg vil også takke David Wragg, som har lært meg å tilpasse røntgendata, Phuong Dan Nguyen, som har lært meg opp på og hjulpet meg når TEM-instrumentet ikke har villet samarbeide, og Kristian Lausund som har gitt meg verdifull hjelp på SEM-instrumentet. En stor takk går også til Eirini Zacharaki for å ha bidratt til god stemning på laben og for å ha gitt meg en bedre forståelse for fagfeltet.

En spesiell takk går til folka i kjelleren og øvrige studievenner for å ha bidratt til at studiehverdagen ikke bare har vært faglig, men også fylt av latter og godt selskap. En siste takk går til familie, venner og min bedre halvdel, Eivind, for å ha heiet meg fram ut siste time. Takk.

Silje Bundli

---

---

## Sammendrag

I denne masteroppgaven har bimetalliske nanopartikler med nominell sammensetning  $Pt_{1-x}Rh_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) blitt syntetisert via polyolmetoden. Som endefasene Pt og Rh, kan de binære sammensetningene  $Pt_{1-x}Rh_x$  beskrives med en kubisk tettete kulepakning. For å få en forståelse av ulike synteseparameteres effekt på grunnstoffordelingen i bimetalliske partikler har det blitt gjennomført systematiske variasjoner i reaksjonstemperatur og -tid, samt metall:PVP-forholdet i de to systemene Pt/Rh-PVP-1,4-butandiol og Pt/Rh-PVP-etylenglykol. PXRD, (S)TEM, EDS-analyser og ICP-MS har blitt benyttet for å studere faserenhet, akselengder, kjemisk sammensetning og partikkelstørrelse. I tillegg er det gjort enkle visuelle kinetikkstudier.

I 1,4-butandiol-systemet har en hypotese om dannelse av kjerne-skall-partikler vært utgangspunkt for å studere prøver med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ , syntetisert ved ulike reaksjonstemperaturer (180 – 230 °C) og -tider (0,5 – 10 timer), med metall:PVP-forholdet lik 1:10 og 20 mL 1,4-butandiol. De observerte dataene tilsier at platina og rhodium danner en fast oppløselighetsfase, der akselengdens størrelse avhenger av hvor mye platina som har blitt implementert i partiklene da metallradiusen til Pt ( $r_{Pt}$ ) er større enn metallradiusen til Rh ( $r_{Rh}$ ). Undersøkelse av platina og rhodiums kinetikk har vist at rhodium presipiterer raskere enn platina. Tidligere fremsatt hypotese om dannelse av kjerne-skall-partikler har blitt frafalt.

Korresponderende i etylenglykol-systemet ble akselengder studert som funksjon av reaksjonstemperatur og -tid for den nominelle sammensetningen  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ . PXRD og EDS-analyser viste at akselengden og mengde platina implementert i partiklene avtok ved reaksjonstemperatur 160 °C når reaksjonstiden økte. Den samme trenden var synlig for økt reaksjonstemperatur ved syntesetiden 2 timer. Undersøkelser av kinetikk viste at platina har en lavere nukleeringsbarriere enn rhodium ved 160 °C, men at rhodium presipiterer med en høyere hastighet.

I begge systemene viser undersøkelser av metall:PVP-forholdet at mer platina blir implementert i partiklene når PVP-konsentrasjonen økes – dette fører til økt akselengde ( $r_{Pt} > r_{Rh}$ ). Økt akselengde tas som mål for at mer Pt relativt til Rh er inkorporert i partikkelen. Ved å justere mengden PVP relativt til metallet er det mulig å påvirke hvordan platina og rhodium presipiterer, og dermed påvirke partikkelsammensetningen.

---

Alle observasjoner gjort i arbeidet peker mot at reell kjemisk sammensetning ikke samsvarer med den nominelle. Det er tydelig at reaksjonstemperaturen eller -tiden er for lav for at alt av metallforløperne skal bli redusert. For å oppnå en korrelasjon mellom nominell og reell kjemisk sammensetning må reaksjonstemperaturen, -tiden eller metall:PVP-forholdet styres bedre.

I arbeidet har karakteriseringsteknikkene SEM og TEM blitt vurdert opp mot hverandre. Gjennom arbeidet har det vist seg at SEM fungerer bra som en innledende karakteriseringsteknikk for å få en røff oversikt over partikkelstørrelser, partikkelstørrelsesfordelinger, morfologi og aggregering. Grundigere morfologi- og størrelsesvurderinger, analyser vedrørende grunnstoffordeling og EDS, krever derimot bruk av TEM.

---

## Forkortelser

bcc	-	Kubisk romsentrert
BSE	-	Tilbakespredte elektroner
ccp	-	Kubisk tetteste kulepakning
CFEG	-	Kaldt felts elektronkanon
EDS	-	Energidispersibel spektroskopi
EELS	-	Elektronenergitapspektroskopi
<i>et al.</i>	-	<i>et alii</i> («og fler», vanlig latinsk forkortelse)
fcc	-	Kubisk flatesentrert
FWHM	-	Full vidde ved halve maksimum
hcp	-	Heksagonal tetteste kulepakning
HRSEM	-	Høyoppløselig sveipelektronmikroskopi
HRTEM	-	Høyoppløselig transmisjonselektronmikroskopi
ICP-MS	-	Induktivt koplet plasma massespektroskopi
NAFUMA	-	Forskningsgruppen for Nanostrukturer og funksjonelle materialer
PEMFC	-	Protonutvekslingsmembranbrenselceller
PDF-database	-	Pulverrøntgendiffraksjondatabase
Pt	-	Platina
Pt(II)acac	-	Platina(II)acetylacetonat
PVP	-	Polyvinylpyrrolidone ((C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> )
PXRD	-	Pulverrøntgendiffraksjon
Rh	-	Rhodium
Rh(III)acac	-	Rhodium(III)acetylacetonat
rpm	-	Omdreininger per minutt
SE	-	Sekundære elektroner
SEM	-	Sveipelektronmikroskopi
STEM	-	Sveiptransmisjonselektronmikroskopi
TEM	-	Transmisjonselektronmikroskopi





---

# Innholdsfortegnelse

Forord .....	III
Sammendrag .....	V
Forkortelser .....	VII
Innholdsfortegnelse .....	IX
1. Innledning.....	1
1.1 Nanopartikler .....	2
1.2 Platina og rhodium.....	9
1.2.1 Anvendelse .....	9
1.2.2 I bulk .....	10
1.2.3 Tidligere arbeid på syntese av Pt <sub>1-x</sub> Rh <sub>x</sub> nanopartikler.....	11
1.3 Motivasjon og definisjon av oppgaven.....	19
2. Metoder og teori .....	21
2.1 Nukleering og vekst av nanopartikler.....	21
2.1.1 Partikkelmorfologi og -størrelse.....	25
2.1.2 Bimetalliske nanopartikler .....	26
2.1.2.1 Kriterier for fast oppløselighet.....	28
2.2 Syntese av nanopartikler.....	29
2.2.1 Polyolmetoden.....	30
2.3 Karakterisering av nanopartikler .....	32
2.3.1 Pulverrøntgendiffraksjon.....	34
2.3.1.1 Akselengdebestemmelse .....	37
2.3.1.2 Faseidentifikasjon .....	38

---

2.3.1.3	Partikkelstørrelsesberegninger .....	38
2.3.1.4	Rietveld-tilpasninger .....	39
2.3.2	Elektronmikroskopi .....	41
2.3.2.1	Sveipelektronmikroskopi .....	41
2.3.2.1.1	Ulike signaler og detektorer .....	43
2.3.2.2	Transmisjonselektronmikroskopi .....	46
2.3.2.2.1	Bildekontrast .....	48
2.3.2.3	Energidispersibel spektroskopi .....	50
2.3.2.4	Sveiptransmisjonselektronmikroskopi .....	51
3.	Eksperimentelt .....	53
3.1	Kjemikalieoversikt .....	53
3.2	Syntese av nanopartikler via polyolmetoden .....	54
3.3	Kinetikkeksperimenter .....	56
3.4	Karakterisering av nanopartikler .....	57
3.4.1	Pulverrøntgendiffraksjon .....	57
3.4.2	Elektronmikroskopi .....	58
3.4.2.1	Sveipelektronmikroskopi .....	59
3.4.2.2	Transmisjonselektronmikroskopi .....	59
3.4.2.2.1	Sveiptransmisjonselektronmikroskopi .....	60
3.4.3	Kjemisk analyse .....	60
4.	Resultater .....	61
4.1	Systemet Pt/Rh-PVP-1,4-butandiol .....	61
4.1.1	Undersøkelse av grunnstoffordelingen av Pt og Rh i Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub> -partikler .....	61
4.1.1.1	Hvordan reaksjonstid påvirker grunnstoffordelingen .....	61
4.1.1.2	Hvordan reaksjonstemperatur påvirker grunnstoffordelingen .....	67

---

4.1.2	Kartlegging av eventuelle kjerne-skall-partikler .....	72
4.1.2.1	Regneøvelse .....	73
4.1.2.2	TEM: Massekontrast, moarémønstre og gitteravbildninger .....	74
4.1.2.3	TEM/EDS .....	79
4.1.2.4	STEM .....	80
4.1.2.5	ICP-MS .....	84
4.1.3	Reproduksjon av Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub> partikler .....	85
4.1.4	Morfologi og størrelse .....	87
4.1.5	Effekt av metall:PVP-forholdet på Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub> partikler .....	92
4.1.6	Effekt av metall:PVP-forholdet på Pt <sub>1-x</sub> Rh <sub>x</sub> partikler .....	95
4.1.7	Kinetikkeksperimenter .....	98
4.2	Systemet Pt/Rh-PVP-etylenglykol .....	101
4.2.1	Akselengde som funksjon av reaksjonstid .....	101
4.2.2	Akselengde som funksjon av reaksjonstemperatur .....	105
4.2.3	Akselengde som funksjon av metall:PVP-forholdet .....	109
1.1.1	Kinetikkeksperimenter .....	113
1.2	Sammenlikning av SEM og TEM for nanopartikkelanalyse .....	115
5.	Diskusjon .....	119
5.1	Modell for grunnstoffordeling i Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub> nanopartikler; løsningsmiddel 1,4-butandiol .....	119
5.2	Etylenglykolsystemet .....	122
5.3	Metall:PVP-forholdet .....	124
5.4	Sammenlikning av SEM og TEM for nanopartikkelanalyse .....	125
6.	Konklusjon .....	127

---

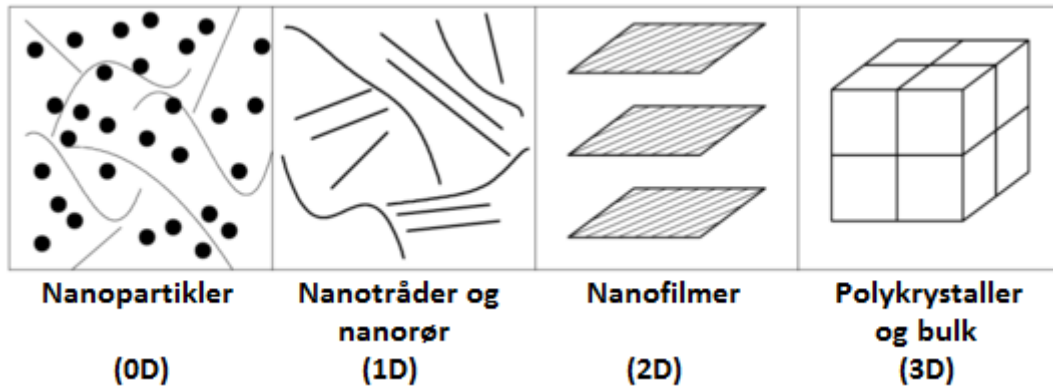
7. Videre arbeid .....	129
8. Vedlegg .....	131
8.1 Beregning av skalltykkelse .....	131
Referanser.....	133

---

# 1. Innledning

I 1914 introduserte Richard Adolf Zsigmondy begrepet "nanometer" for å beskrive partikler med en størrelsesorden på  $10^{-9}$  meter ( $10^{-9}$  m = 1 nanometer = 1 nm)[1]. Likevel er det ikke før etter at Richard Feynman sa de velkjente ordene "There's plenty of room at the bottom" i 1959 at interessen for hvilke muligheter som lå i miniatyrisering blusset opp [2]. Selve begrepet "nanoteknologi" ble tatt i bruk i 1974 [1, 2], og det var den japanske forskeren Nori Taniguchi som hevdet at nanoteknologien ville kunne gi muligheten til å designe materialer atom for atom.

Siden nanoteknologi er et relativt nytt forskningsområde, som omfatter alle naturvitenskapelige disipliner, florerer det av ulike måter å definere teknologien på. En av de mest utbredte definisjonene er at nanoteknologi er manipulasjon og bruk av materialer i størrelsesregimet der minst en dimensjon ligger mellom 1 og 100 nm. Forstavelsen "nano" representerer en milliarddel ( $10^{-9}$ ) og stammer fra det greske ordet *vávoç* (nânos), som betyr dverg. En annen vanlig måte å definere nanoteknologi på er at teknologien innebærer bruk av materialer i et størrelsesregime der materialeegenskapene endres som konsekvens av endringer i partikkelstørrelsen. For materialer i bulk regnes de fysiske og kjemiske egenskapene som uavhengig av dimensjonene på materialet. Motsatt, når materialets dimensjoner beveger seg inn i nanoregimet, vil både de fysiske og kjemiske egenskapene kunne endre seg i forhold til bulkmaterialet. Dette vil være egenskaper som blant annet reaktivitet, koke- og smeltepunkt, samt optiske og elektroniske egenskaper [3]. Avhengig av hvor mange dimensjoner av materialet som befinner seg i nanoregimet defineres materialet som tre-, to-, en- eller nulldimensjonalt. Tredimensjonale materialer foreligger som bulk, mens to-, en- og nulldimensjonale materialer har henholdsvis en, to og tre dimensjoner i nanoregimet [4], se figur 1.

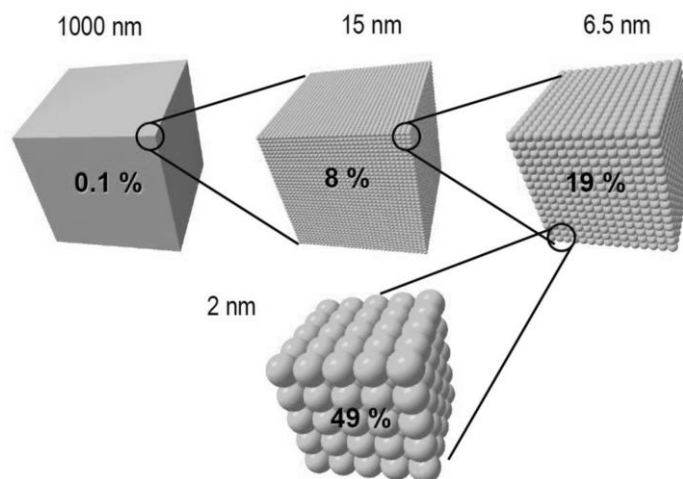


Figur 1: Klassifisering av ulike nanomaterialer etter dimensjonalitet (D). Figuren er hentet fra referanse [4].

## 1.1 Nanopartikler

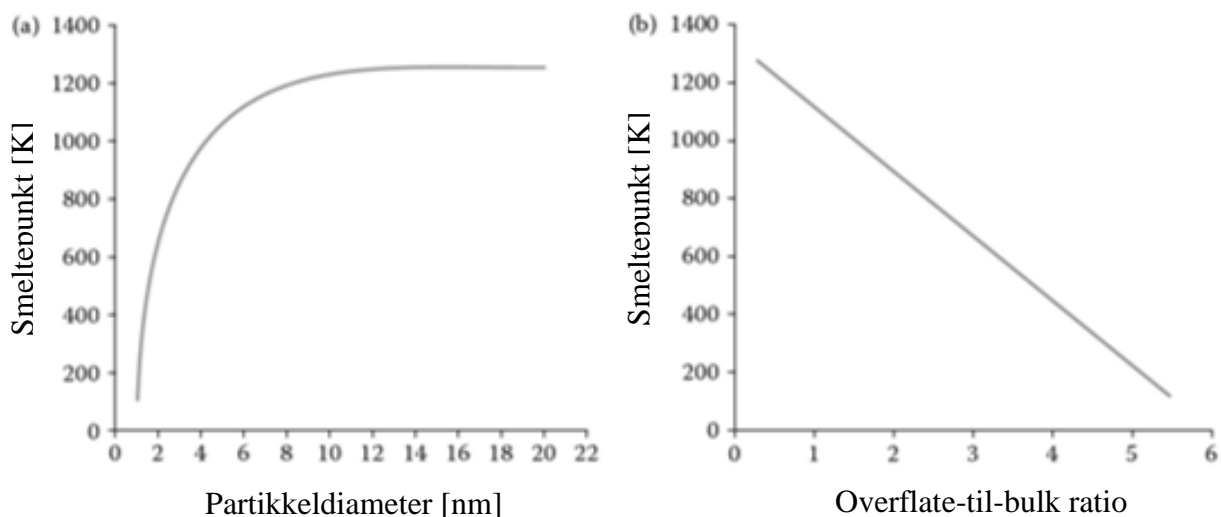
### *Størrelse*

Nanopartikler, der samtlige dimensjoner befinner seg i nanoregimet, defineres som et nulldimensjonalt materiale. Endringen av egenskapene til nanopartikler skyldes blant annet at ved å gå fra bulk- til nanodimensjoner vil antallet overflateatomer i forhold til bulkatomer øke. I mange kjemiske prosesser er det overflateatomene til materialet som hovedsakelig tar del i reaksjoner. Dette bidrar til at nanomaterialer er mer reaktive enn sine respektive bulkmaterialer [5]. Forholdet mellom prosentvis andel overflateatomer versus bulkatomer som funksjon av partikkelstørrelse er illustrert i figur 2. Desto mindre en partikkel blir, vil det ligge prosentvis flere atomer langs sideflatene, kantene og på hjørnene enn for større partikler. Atomene som ligger langs kanter og på hjørner har færre kjemiske bindinger til andre atomer og derfor forsterkes reaktiviteten til små partikler ytterligere.



**Figur 2:** Figur som illustrerer hvordan antallet overflateatomer øker i forhold til bulkatomer når materialet beveger seg inn i nanoregimet. Figuren er hentet fra referanse [6].

For å illustrere hvordan antall overflateatomer kan påvirke en fysisk egenskap til metaller i nanoregimet er smeltepunkt et godt eksempel. I figur 3 er det illustrert hvordan smeltepunktet til gull avhenger av partikkelstørrelse og antall overflateatomer.



**Figur 3:** Smeltepunktet til gull varierer med (a) partikkeldiameter og (b) overflate-til-volum ratioen. Figuren er hentet fra referanse [5].

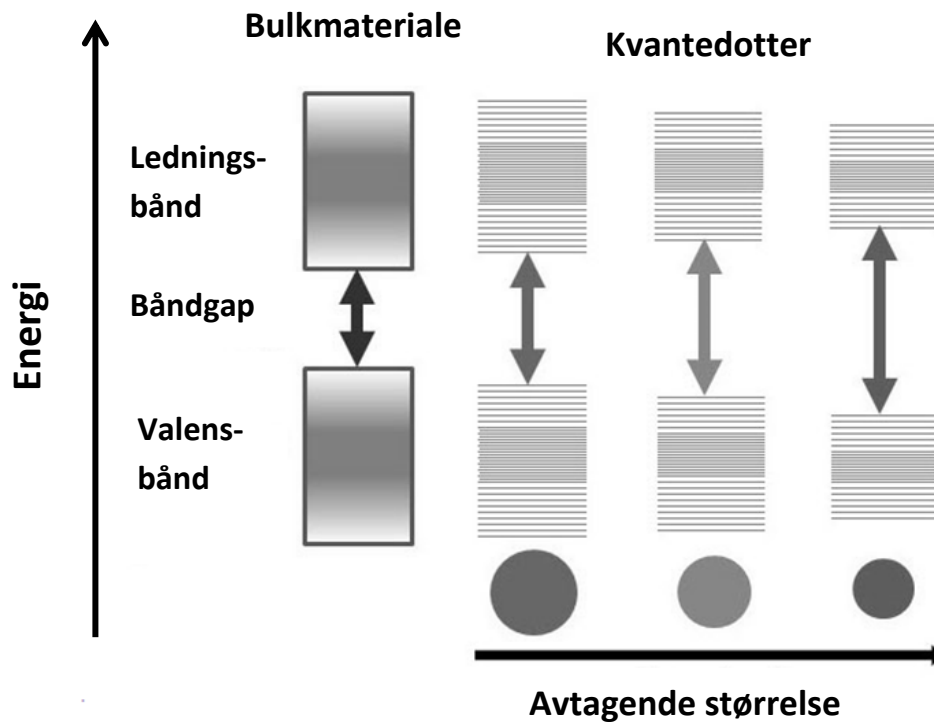
Årsaken til at gulls smeltepunkt avtar ved økende antall overflateatomer har sitt utspring i atomenes vibrering om egen atomposisjon. Dersom utslaget av atomvibrasjonene overstiger  $\sim 5\%$  [7] relativt til gitteravstanden vil forbindelsen smelte. Siden overflateatomer er mindre

---

sterkt bundet vil atomvibrasjonene bli større, og når antall atomer på overflaten øker vil dermed smeltepunktet avta. Effekten er større hos metaller enn ikke-metaller grunnet metaller har høyere koordinasjonstall.

En annen faktor som blir påvirket av nanopartiklers størrelse er materialets elektronstruktur. I faststoffysikk benyttes elektroniske båndstrukturer til å beskrive de ulike energitilstandene et elektron kan og ikke kan befinne seg i. Elektrontilstandene som ikke er tilgjengelige er forbudte energinivåer. Forbudte energinivå som ligger mellom materialets valensbånd og ledningsbånd omtales som materialets båndgap. Grunnet elektroners bølge-partikkel-dualitet kan ikke elektroners posisjon angis nøyaktig, men blir i stedet antatt å befinne seg inni en elektronsky som omgir en eller flere atomkjerner. Ved orbitalteori kan elektronets sannsynlige utstrekning og posisjon i denne skyen anslås. I et enkeltatom foreligger elektronene i en atomorbital, og når to eller flere atomer danner et molekyl vil atomorbitalene kombinere og danne en molekylorbital. Både atomorbitaler og molekylorbitaler befinner seg i diskrete energinivåer. Ved å gå fra atomer, via molekyler, til større partikler og bulk, vil energibåndenes utstrekning endres. De diskrete energinivåene vil begynne å overlappe, og til slutt vil de mange diskrete energinivåene kunne karakteriseres som et kontinuerlig energinivå. Samtidig som de diskrete energinivåene begynner å overlappe vil båndgapet bli mindre. For nanomaterialer vil altså den elektroniske båndstrukturen bestå av færre diskrete energinivåer, som vil føre til et større båndgap. Dette er egenskaper som særlig utnyttes i elektronikk- og optikkteknologi der halvledere er sentrale. Sammenhengen mellom partikkelstørrelse, elektronbåndstruktur og båndgap for halvledermaterialer er illustrert i figur 4.





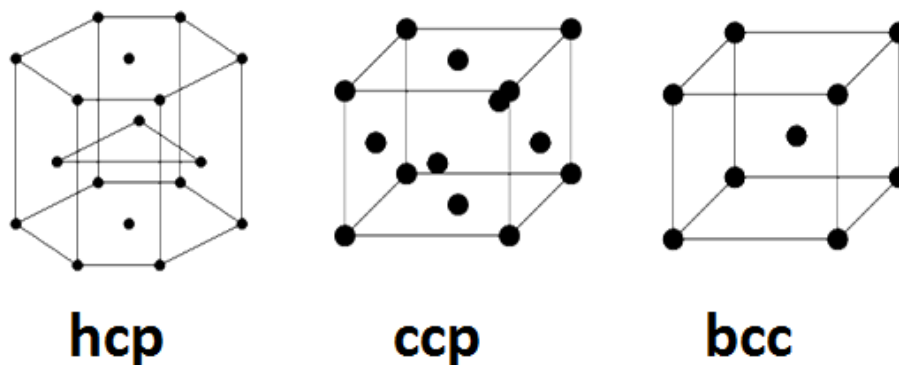
Figur 4: Illustrasjon av hvordan elektronbåndstrukturen endres i takt med størrelsen til et halvledermateriale. Figuren er hentet fra referanse [8].

Et kjent eksempel der de optiske egenskapene til metalliske partikler påvirkes av partikkelstørrelse er kolloidalt gull. Kolloidalt gulls fargeendring knyttet til partikkelstørrelse kan forklares med utgangspunkt i elektronbåndstrukturer og plasmonresonans. Med utgangspunkt i energibåndstrukturene vil det for metalliske partiklene som er mindre enn noen få nanometer oppstå farge fordi energibåndene består av mer distinkte energinivåer enn i store molekyler. Elektroner som eksiteres fra et energinivå til det neste vil videre kunne gi opphav til utsendelse av fotoner. I forbindelse med plasmonresonans er det kjent den midlere frie veilengden et elektron kan bevege seg før det kolliderer med et annet elektron er mellom 5 – 60 nm [9]. Dersom partikkelstørrelsen blir mindre enn den midlere frie veilengden vil elektronene kunne kolliderer med partikkeloverflaten før de treffer hverandre. Teorien ble først lagt fram av Gustav Mie i 1908, og fenomenet der ulike partikkelstørrelser opptrer i forskjellige farger på nanonivå er derfor også kjent som Mie-spredning [9].

---

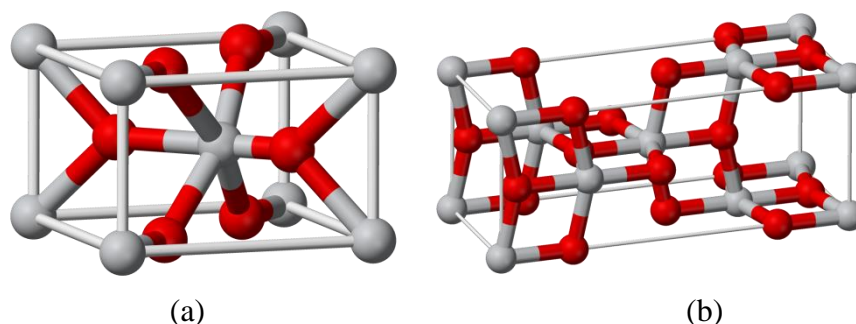
## Atomarrangement og morfologi

Atomarrangementet til en forbindelse kan også spille en viktig rolle for egenskapene til materialet. De fleste metallene i bulk krystalliserer enten med heksagonal tettste kulepakking (hcp), kubisk tettste kulepakking (ccp) eller i den noe mer åpne kubisk romsentrerte pakkingen (bcc) [10], som er illustrert i figur 5. Metalliske nanopartikler fremviser ofte andre stableformer enn hcp og ccp, eller helt andre strukturtyper enn det du finner for bulkanalogene. Et godt eksempel på dette er kobolt. I bulk foreligger kobolt som hcp opp til ca 430 °C og atmosfærisk trykk [11], men som nanopartikler syntetisert ved våtkjemiske metoder kan kobolt eksistere, ikke bare i hcp, men også som ccp, bcc og med  $\beta$ -Mn-type struktur [12].



**Figur 5:** De fleste bulkmetaller krystalliseres i hcp, ccp eller bcc.

Ulike atomarrangement vil kunne påvirke elektronbåndstrukturen til materialet, som igjen vil kunne føre til endring av materialets båndgap. Et materiale som illustrerer dette godt er titandioksid ( $\text{TiO}_2$ ), som er et vanlig mineral som er mye brukt innen fotokatalyse [13]. Naturlig forekommer titandioksid med flere polytyper, og to av disse er rutil og anatas. Selv om både rutil og anatas krystalliserer i det tetragonale systemet, utviser de ulik fotokatalytisk effekt. Dette kommer av at atomene orienterer seg litt forskjellig i de to fasene rutil og anatas, som henholdsvis krystalliserer i s romgruppen  $P4_2/mnm$  og  $I4_1/amd$ . Dette er illustrert i figur 6.

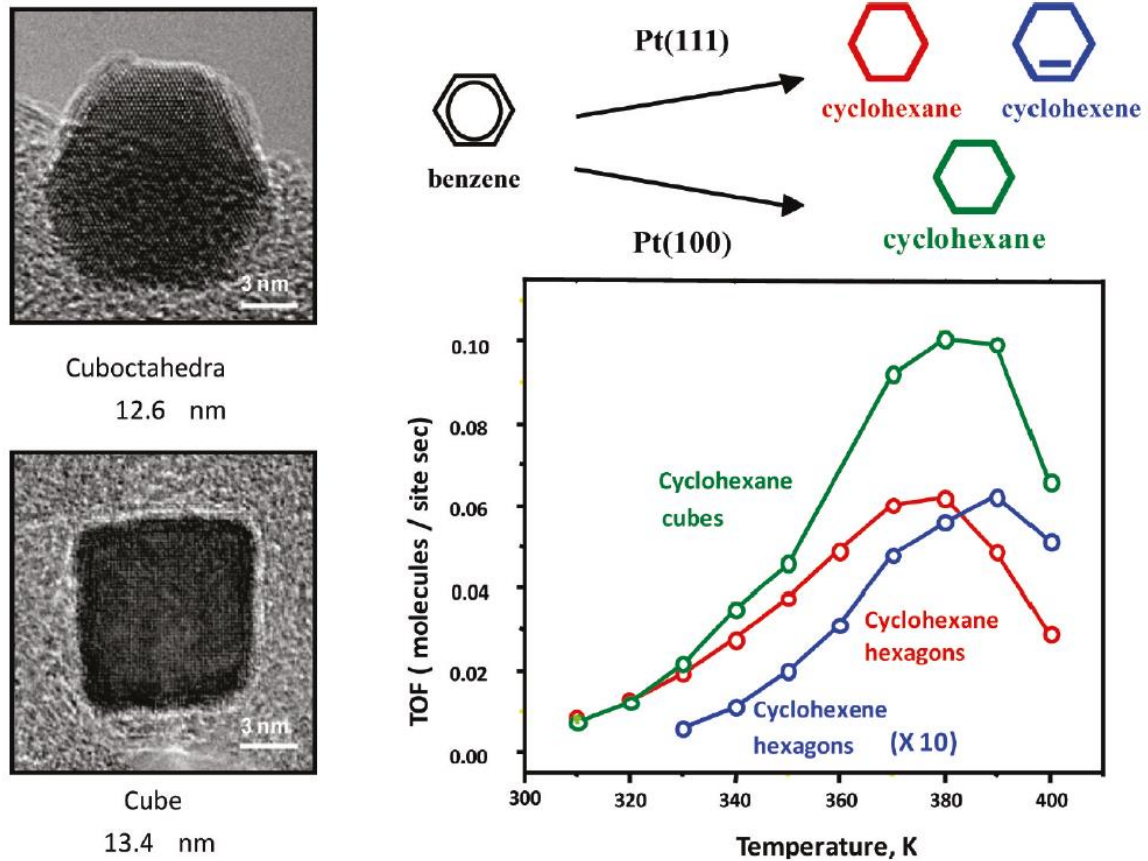


**Figur 6: Illustrasjon av krystallstrukturen til titandioksid,  $\text{TiO}_2$ , som (a) rutil ( $P4_2/mnm$ ), og (b) anatas ( $I4_1/amd$ ). Figurene er hentet fra referansene (a) [14], og (b) [15].**

Grunnet den ulike orienteringen av atomene vil lengden på en Ti-Ti-binding i anatas være kortere enn i rutil [16]. Dette bidrar til at det blir ulik massefordeling og tetthet i de to variantene av titandioksid, og deres elektronstrukturer blir derfor forskjellige. Forskjellen som oppstår i båndgapene til anatase (3,20 eV) og rutil (3,03 eV) bidrar til at anatas viser en økt fotokatalytisk effekt i forhold til rutil [17]. Det er også observert at anatasmodifikasjonen stabiliseres over rutil når partikkelstørrelsen går ned [18].

Generelt når det kommer til partiklers morfologi er den styrt av termodynamikk og det faktum at krystaller vil favorisere vekst som fremmer de fasettene med lavest Gibbs fri energi [19]. Avhengig av hvilke fasetter i krystallstrukturen som blir eksponert vil partikkelegenskapene kunne variere. For metaller som pakkes i ccp øker overflateenergien til fasettene på følgende måte  $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\} < \gamma\{hkl\}$ , der  $\{hkl\}$  representerer de øvrige fasettene [20, 21], og dette vil kunne føre til foretrukket partikkelvekst i utvalgte fasetter. Dette blir utdypet i kapittel 2.1.1. I tillegg vil ulike fasetter eksponere atomer med forskjellig koordinasjon, som igjen bidrar til forskjell i atomtetthet på overflaten, elektronstruktur og bindingsmuligheter til andre atomer og molekyler. Avhengig av disse egenskapene vil nanopartiklenes reaktivitet, og eventuelle produktsektivitet, kunne variere.

Dette er godt eksemplifisert gjennom arbeidet til Somorjai og Aliaga [22], der to ulike platinamorfologier (fasettinger) viser både ulik reaktivitet (TOF) og ulik produktsektivitet for hydrogenering av benzen. Kubiske nanopartikler av platina favoriserer dannelse av sykloheksan, mens de kubooktaedriske partiklene gir en blanding av både sykloheksan og sykloheksen, se figur 7.



Figur 7: Platinapartikler med ulike fasettering viser ulike reaktivitet (TOF) og ulike produktselektivitet for hydrogenering av benzen. Figuren er hentet fra referanse[22].

### Kjemisk sammensetning

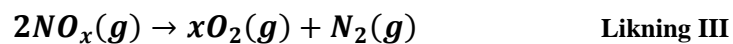
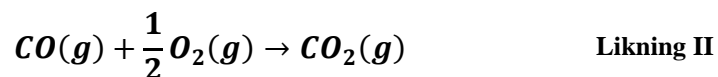
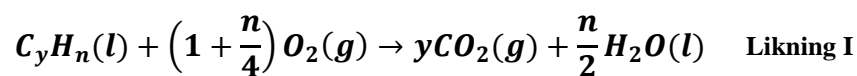
For nanopartikler bestående av mer enn ett grunnstoff vil den kjemiske sammensetningen spille inn på partikkelegenskapene. Dette gjelder spesielt metalliske nanopartikler som benyttes innen katalyse. For å illustrere hvordan den kjemiske sammensetningen til katalytiske aktive nanopartikler kan påvirke katalytisk aktivitet, selektivitet og stabilitet er protonutvekslingsmembranbrenselceller (PEMFC) et godt eksempel. PEMFC er en type elektrokjemisk celle som fremstiller elektrisk strøm ved å la oksygen reagere med et drivstoff som for eksempel hydrogengass, og i dag dominerer PEMFC transportmarkedet for lette nyttekjøretøy som utnytter brenselcelleteknologien [23]. I disse brenselcellene brukes Pt nanopartikler som katalysatorer i både anode- og katodereaksjonene. Dessverre er platina et dyrt materiale, og beregninger utført ved US Department of Energy har anslått at bruken av platina utgjorde 17 % av den totale produksjonskostnaden i 2012 av en 80 kW PEMFC [24]. For å redusere denne kostnaden blir det forsøkt å lage platinabaserte nanopartikkellegeringer

med rimeligere innskuddsmetaller som utøver tilnærmet like høy aktivitet, selektivitet og stabilitet som ren platina. Et alternativ som Wang *et al.* [25] har funnet er at ved å belegge kjerner av Pt<sub>3</sub>Co med 2-3 atomlag med ren platina øker den spesifikke aktiviteten av platinakatalysatoren med mer enn 300 % i forhold til både Pt<sub>3</sub>Co-partikler og Pt/C, som vil si platinapartikler fordelt utover et bæreremateriale av karbon [25]. Kostnadmessig blir bruken av Pt<sub>3</sub>Co@Pt-partikler mye rimeligere enn rene Pt partikler, og i tillegg viser de lovende katalytiske egenskaper som utfordrer den etablerte bruken av ren platina [25].

## 1.2 Platina og rhodium

### 1.2.1 Anvendelse

Platina (Pt) og rhodium (Rh) er relativt sjeldne innskuddsmetaller med henholdsvis atomnummer 78 og 45. Av utseende er de begge sølvhvite, og grunnet deres lave reaktivitet, samt høye korrosjons- og oksidasjonsbestandighet, blir de karakterisert som edelmetaller. Hovedparten av platina og rhodium som fremstilles i dag benyttes som katalysator i bilmotorers eksosystem [26]. Her blir platina- og rhodiumlegeringer benyttet for å konvertere farlige, ubrente hydrokarboner (HC), karbonmonoksid (CO) og ulike nitrogenforbindelser (NO<sub>x</sub>-gasser) som dannes som biprodukter i forbrenningsmotorer til miljøvennlige forbindelser [27]. Ved å fordele platina og rhodium ut på en bærer bestående av ceriumoksid og alumina (CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vil ubrente hydrokarboner og karbonmonoksid oksideres og nitrogenoksid reduseres som vist i likningene I-III [27, 28].

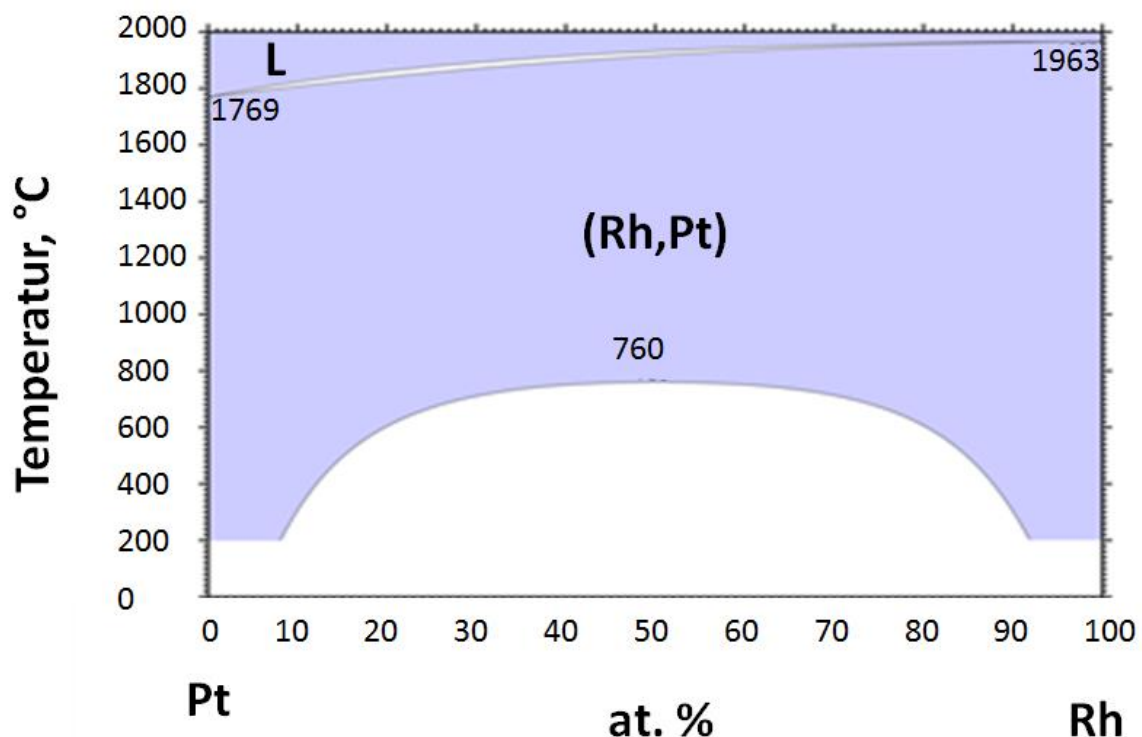


Andre applikasjoner av platina og rhodium er blant annet i andre katalysereaksjoner som Oswaldprosessen (HNO<sub>3</sub> produksjon) og Andrussov oksidasjon for HCN syntese [29], samt i smykker, glassindustri og elektronikk [30].

## 1.2.2 I bulk

Platina og rhodium i bulk krystalliseres begge i kubisk tetteste kulepakning (ccp), med romgruppe Fm-3m, og dermed er begge 12 koordinerte [31]. Begge grunnstoffene har en elektronegativitet på 2,28 [32], og atomradiene er 139 pm og 134 pm for henholdsvis platina og rhodium [33]. Denne forskjellen utgjør 3,6 %, og er langt innenfor Hume-Rothery kriteriet på 15 % som er forklart nærmere i kapittel 2.1.2.1.

Fasediagrammet til det binære Pt-Rh systemet er gjengitt i figur 8 [31], og viser at platina og rhodium i fast fase hovedsakelig danner en enfase med fast oppløselighet, men at en tofase kan oppstå når konsentrasjonen av rhodium er mellom 8 – 92 at. % og temperaturen er under 760 °C. I tofaseområdet vil platina og rhodium foreligge som fullt faseseparerte partikler der sammensetningen til partiklene er gitt av fasegrensen mellom en- og tofaseområdet. Akselengdene til ren platina og rhodium, samt Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> i den fast oppløselige fasen, er av ulike kilder oppgitt til ulike verdier. En liste over de ulike verdiene er gjengitt i tabell 1.



Figur 8: Fasediagrammet til det binære Pt-Rh systemet i bulk. Figuren er hentet fra referanse [31].

**Tabell 1: Rapporterte verdier for a-aksen til rent platina og rent rhodium, samt deres fastoppløselige enfase Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub>. Alle rapporterte verdier gjelder prøver som er definert som bulk materialer.**

Referanse	Pt / [Å]	Pt <sub>0,5</sub> Rh <sub>0,5</sub> / [Å]	Rh / [Å]
Gibaud <i>et al.</i> , 2009, [34]	3,9276		
Arblaster, 1997, [35] <sup>*1</sup>	3,9236 ± 0,0006		
Webelements [36]	3,9242		
Raub og Falkenburg, 1964, [37]		3,858	
Raub, 1959, [38]		3,864	
Nuding og Ellner, 1997, [39]			3,8033
Arblaster, 1997, [40] <sup>*2</sup>			3,8034 ± 0,0002
Webelements [41]			3,8034

<sup>\*1</sup> Gjennomsnitt av 14 referanser, <sup>\*2</sup> Gjennomsnitt av 9 referanser

### 1.2.3 Tidligere arbeid på syntese av Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> nanopartikler

En type våtkjemisk reaksjon som har blitt brukt mye for å lage metalliske nanopartikler er polyolmetoden, og i det følgende arbeidet er denne metoden brukt. Selve metoden er forklart i mer detalj i kapittel 2.2.1. I tabell 2 er det satt opp en oversikt over tidligere arbeid på Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> nanopartikler syntetisert via polyolmetoden, der PVP (polyvinylpyrrolidone, (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>) fungerer som surfaktant, og løsningsmiddelet er 1,4-butandiol eller etylenglykol. I det påfølgende arbeidet er det kun benyttet Pt(II)acac (platina(II)acetylacetonat) og Rh(III)acac (rhodium(III)acetylacetonat) som metallforløpere. I oversikten gitt i tabell 2 er det derfor fokusert på tidligere arbeid der de overnevnte kjemikaliene hovedsakelig har blitt benyttet.

**Tabell 2: Oversikten over tidligere arbeid på Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>- nanopartikler med vekt på reagensmatrisen: Pt(II)acetylacetonat, Rh(III)acetylacetonat, PVP, 1,4-butandiol og etylenglykol.**

Referanse	Nominell sammensetning Pt <sub>1-x</sub> Rh <sub>x</sub> (x)	$\sum(\text{Pt}+\text{Rh})^{*1}$ [mmol]	PVP [mmol]	Løsnings- middel [mL] <sup>*5</sup>	Reaksjons- temp. [°C]	Reaksjonstid [timer]	Partikkel- størrelse [nm]
<b>Zhang et al., 2007,</b> [42]	1	0,313 – 5	3,13 – 50	20	225	2	5,4 – 10,7
	1	1,25	12,5	20	195 – 225	2	7,1 – 8,3
	1	5	50	20	205	2	13,5 ± 1,4
<b>Park et al., 2008,</b> [43]	0	0,1 <sup>*2</sup>	1	20	185	1,5	9,5 ± 0,8
	0,2	0,025	0,25	20	225	1	9,2 ± 2,4
	0,4	0,025	0,25	20	225	1	9,3 ± 1,2
	0,5	0,025	0,25	20	225	1	8,1 ± 0,8
	0,6	0,05	0,5	20	220	1	8,5 ± 0,9
	0,8	0,025	0,25	20	225	1	9,2 ± 1,1
	1	0,025	0,25	20	215	2	9,0 ± 0,8
<b>Alayoglu og Eichhorn, 2008,</b> [44]	0,5	0,2 <sup>*3</sup>	0,5	20 <sup>*6</sup>	170	2	4,9
<b>Grass et al., 2009,</b> [45]	1	1,25	12,5	40	225	2	6,7 ± 0,7
	1	5	50	40	205	2	11,3 ± 1,6



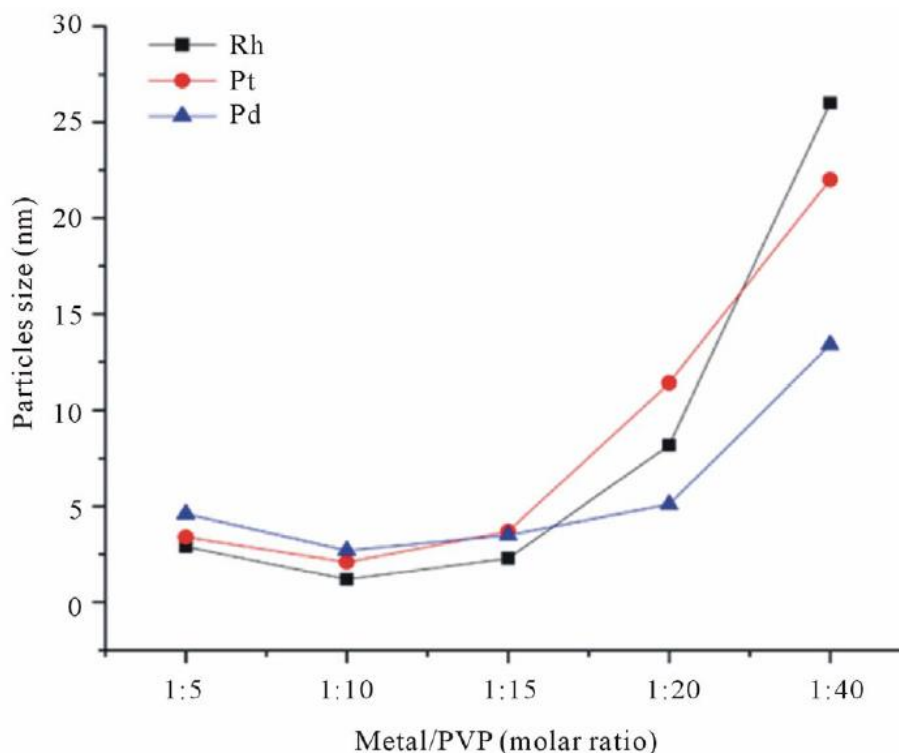
<b>Park et al., 2012, [46]</b>	0,5	0,0125	0,125	20	220	2	6,8 ± 0,6
	0,5	0,025	0,25	20	220	2	5,7 ± 0,7
	0,5	0,1	0,1	20	220	2	8,5 ± 1,1
	0,5	0,2	0,2	20	220	2	11,0 ± 1,7
<b>Quek, Guan og Hensen, 2012, [47]</b>	1	0,05	1	20	160	6	8,1 ± 1,1
	1	0,05	1	20	190	6	10,2 ± 2,1
	1	0,05	1	20	220	6	11,4 ± 1,9
<b>Hei et al., 2012, [48]</b>	0	0,004 – 0,192 <sup>*2</sup>	0,04 – 1,92	40 <sup>*6</sup>	190	2	3,2 – 6,4
	1	0,004 – 0,128 <sup>*4</sup>	0,04 – 1,28	40 <sup>*6</sup>	190	2	3,2 – 5,3
<b>Muri, 2015, [49]</b>	0	0,2	2	20	220	0,5, 1, 2, 3	9,1 – 16,7
	0	0,2	2	20	190-230	2	9,1 – 15,8
	0,2	0,2	2	20	220	2	6,0 ± 1,4
	0,5	0,2	2	20	220	0,5, 1, 2, 3	6,0 – 7,4
	0,5	0,2	2	20	190-230	2	6,3 – 7,4
	0,8	0,2	2	20	220	2	7,4 ± 1,5
	1	0,2	2	20	220	0,5, 1, 2, 3	6,8 – 9,9
	1	0,2	2	20	190-230	2	7,8 – 10,1

<sup>\*1</sup> Pt(II)acac, Rh(III)acac, <sup>\*2</sup> H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, <sup>\*3</sup> Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>\*4</sup> RhCl<sub>3</sub>, <sup>\*5</sup> 1,4-butandiol, <sup>\*6</sup> Etylenglykol

---

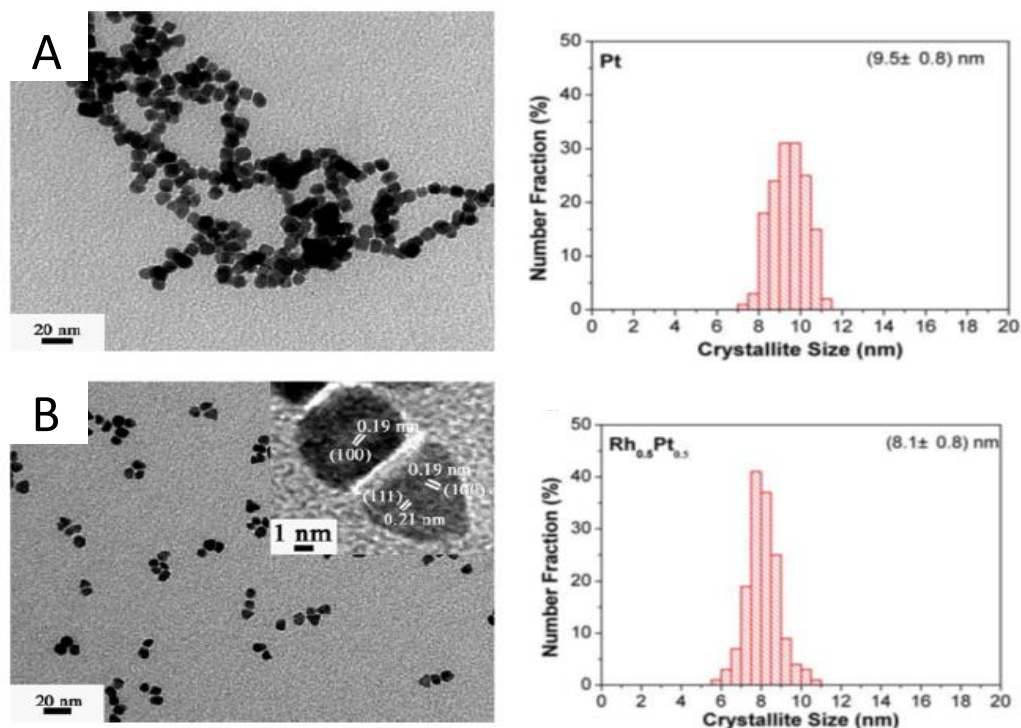
## Partikkelstørrelse

Av tabell 2 kan en lese at avhengig av nominell sammensetning ( $x$ ) for  $Pt_{1-x}Rh_x$ , reaksjonstemperatur og -tid varierer den observerte partikkelstørrelsen mellom 5,4 – 16,7 nm. I sitt arbeid observerte Muri [49] at partikkelstørrelsen for  $Pt_{1-x}Rh_x$ , der  $x = 0,50$  og 1, var på  $\sim 7$  nm uavhengig av reaksjonstemperatur og -tid. For rene platinapartikler ble det observert at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen,  $\sim 9-16$  nm, ble større for høyere reaksjonstemperaturer og lengre reaksjonstider [49]. Zhang *et al.* [42], Park *et al.* [46] og Hei *et al.* [48] observerte alle at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen ble større når mengden metallforløper ble økt og alle andre parametere holdt konstante. Med  $H_2PtCl_6$  og  $RhCl_3$  som forløpere og etylenglykol som løsningsmiddel undersøkte Hei *et al.* [48] hvordan partikkelstørrelsen endret seg med mengden PVP. I arbeidet ble metallkonsentrasjonen holdt konstant ved 0,1 mmol, og mengden PVP variert slik at metall:PVP-forholdet var mellom 1:5 – 1:40. Ved å øke mengden PVP i forhold til metall observerte Hei *et al.* [48] at akselengden økte, og det ble konkludert med at det ideelle forholdet mellom metall og PVP var 1:10. Resultatene er gjengitt i figur 9.

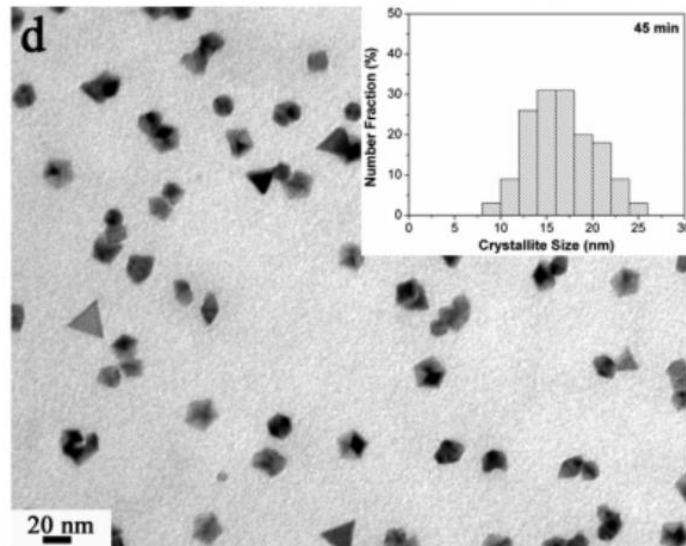


**Figur 9:** Oversikt over hvordan partikkelstørrelsen til rhodium, platina og palladium endrer seg når metall:PVP-forholdet endres. Figuren er hentet fra referanse [48].

I figurene 10 og 11 er det vist TEM-bilder av nanopartikler av Pt, Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> og Rh. I tillegg er partikkelstørrelsesdistribusjonen vist i tilhørende histogrammer. Fra bildene er det mulig å se at det er flere ulike partikkelformer som har blitt dannet.

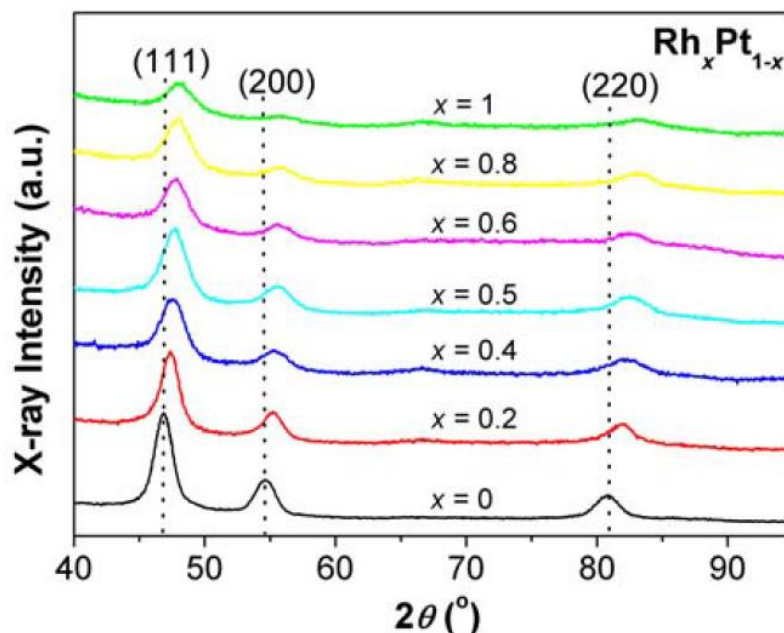


Figur 10: TEM-bilder av nanopartikler av (A) Pt, syntetisert ved 185 °C i 1,5 timer fra 0,1 mmol H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 2 mmol PVP, 4 mmol (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr og 20 mL etylenglykol, og (B) Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub>, syntetisert ved 225 °C i 1 time fra 0,0125 mmol Pt(acac)<sub>2</sub>, 0,0125 mmol Rh(acac)<sub>3</sub>, 0,25 mmol PVP og 20 mL 1,4-butandiol, med histogrammer som viser størrelsesdistribusjonen. Det innfelte bildet i (B) er et HR-TEM-bilde av de samme partiklene. Bildene er gjengitt fra referanse [43].



Figur 11: TEM-bilde av Rh nanopartikler syntetisert ved 215 °C i 45 minutter fra 12,5 mmol Rh(acac)<sub>3</sub>, 125 mmol PVP og 20 mL 1,4-butandiol. Innfelt: tilhørende histogram som viser partikkelstørrelsesfordelingen. Bildet er hentet fra referanse [42].

Park *et al.* [43] observerte i sin studie av den fastoppløselige rekken av Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>, der 0 ≤ x ≤ 1, at ved en gradvis økning av rhodium i partiklene ble (111)-fasetten mer foretrukket enn (200)-fasetten. Dette kan leses av fra pulverrøntgenanalysene gjengitt i figur 12.



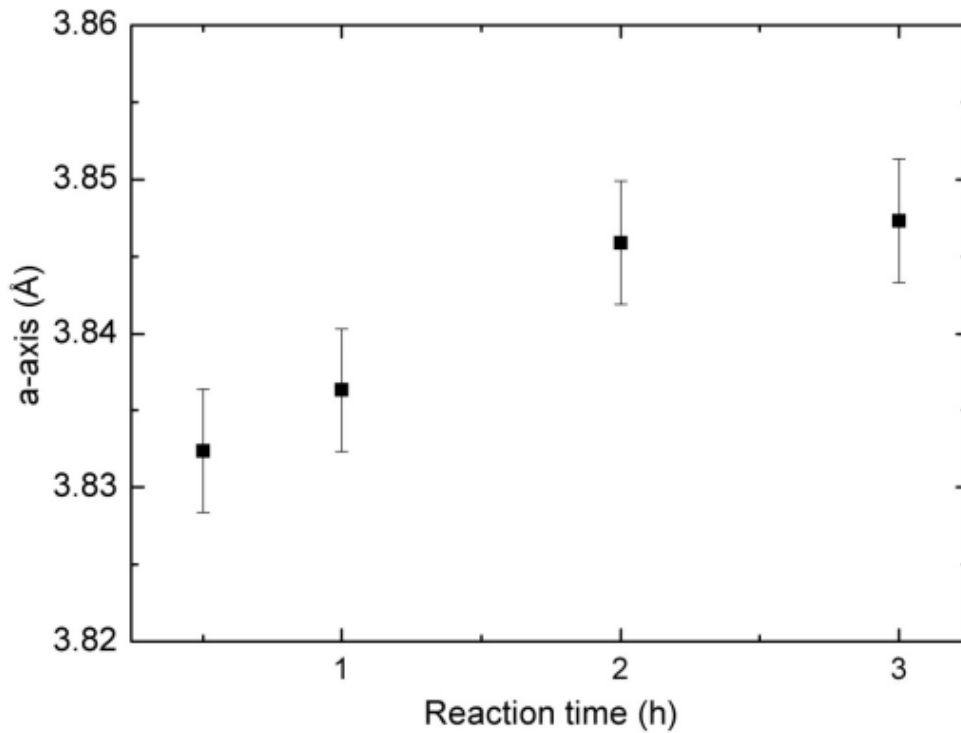
Figur 12: Pulverrøntgendata for Pt-Rh nanopartikler, rapportert av Park *et al.* Ved å øke mengden rhodium i partiklene blir Bragg-refleksen (200) gradvis svakere. Dette indikerer at (111)-fasetten gradvis blir mer foretrukket framfor (200)-fasetten for økende mengde rhodium [43].

---

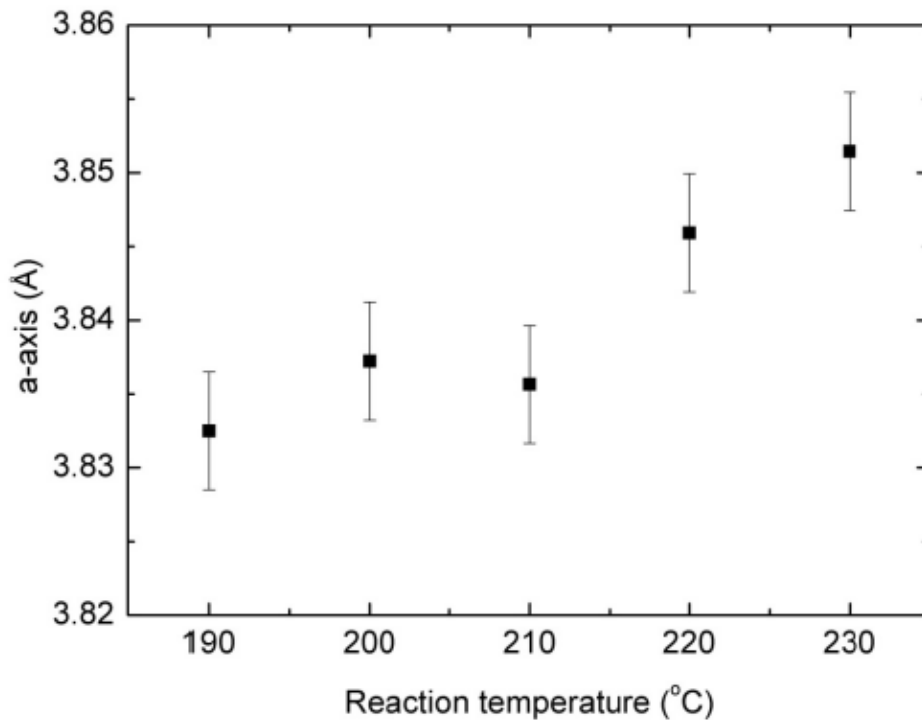
Wei-xia Tu, Xiao-bin Zuo og Han-fan Lie har i sitt arbeid studert hvordan PVP påvirker formasjonen av nanopartikler av ulike platinametaller [50]. I deres arbeid ble det tatt utgangspunkt i en reduksjonssyntese, der en blanding av etanol og vann fungerte som både reduksjons- og løsningsmiddel. I denne løsningen ble metall:PVP-forholdet satt til 1:1, 1:10 og 1:50. For platina og rhodium benyttet de henholdsvis forløperne  $H_2PtCl_6$  og  $RhCl_3$ . For dannelse av metallkolloider er det kjent at reduksjonspotensialet spiller inn på hvor raskt reduksjonsprosessen går. Dette er forklart i kapittel 2.1.2 for bimetalliske partikler. Ut i fra sitt arbeid fant Tu *et al.* [50] ut at forskjellige metallforløpere har ulik vekselvirkning med PVP, som igjen påvirker reduksjonspotensialet til metallforløperen. Hvor raskt metallkolloidene ble dannet, samt gjennomsnittlige partikkeldiameter ble derfor sterkt påvirket av mengden PVP som ble benyttet [50].

### *Akselengde*

Muri [49] studerte systematisk effekten reaksjonstemperatur og -tid har på akselengden til  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  når øvrige reaksjonsparametere ble holdt konstant ved 0,2 mmol metall, 2 mmol PVP og 20 mL 1,4-butandiol. Pulverrøntgendiffraksjon (PXRD) viste at alle syntetiserte prøver var faserene, og at akselengden økte med økt reaksjonstemperatur og -tid. Dette er gjengitt i figurene 13 og 14.



Figur 13: Effekten av reaksjonstid på akselengden til partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 220 °C med metall:PVP-forholdet li 1:10 og i 20 mL 1,4-butandiol. Figuren er hentet fra referanse [49].



Figur 14: Effekten av reaksjonstemperatur på akselengden til partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 og i 20 mL 1,4-butandiol. Figuren er hentet fra referanse [49].

---

Siden sentrifugatene etter syntesene var transparente ble det konkludert med at alt av platina- og rhodiumforløperne var utfelt. Det vil si at partiklenes bruttosammensetning var antatt å samsvare med den nominelle sammensetningen. Siden akselengden var for kort til å være fra en 50:50 sammensetning ble det konkludert med at det ble dannet kjerne-skall-partikler der en rhodiumrik kjerne var omsluttet av et platinarikt skall som var for tynt til å detekteres med røntgendiffraksjon.

### 1.3 Motivasjon og definisjon av oppgaven

Kjemiske og fysikalske materialegenskaper kan bli avhengig av partikkelstørrelse når man beveger seg inn i nanoregimet. For eksempel innen fagområdet heterogen katalyse vet vi at metalliske nanopartikler kan virke som gode katalysatorer, mens de korresponderende bulkmaterialene er katalytisk inaktive. Likedan vil for eksempel strukturarrangementet for to polymorfe former av samme forbindelse kunne gi ulike materialegenskaper. Korresponderende vet vi at enkelte kjemiske reaksjoner katalyseres på bestemte fasetter av krystallen, gjerne med en optimal kjemisk sammensetning. Sagt med andre ord; partikkelstørrelse, kjemisk sammensetning og fordeling av grunnstoffene gjennom partikkelen, atomarrangement og partikkelmorfologi er faktorer som kontrollerer materialegenskapene til nanopartikler. For å kunne gjøre systematiske studier der man ønsker å forstå effekten av disse parameterne hver for seg, trengs gode syntese- og karakteriseringsmetoder, samt forståelse av og kontroll på hvilke parametere som styrer dannelse og vekst av nanopartikler.

Dette masterprosjektet er en del av en større aktivitet i NAFUMA-gruppen der det jobbes systematisk med å utvikle syntesemetoder for fremstilling av veldefinerte binære metalliske nanopartikler med anvendelser innen kjemisk prosessindustri. Helt konkret, i dette arbeidet har fokuset vært satt på å forstå hvordan grunnstoffordelingen av Pt og Rh i bimetalliske  $Pt_{1-x}Rh_x$  nanopartikler kan styres ved valg av syntesebetingelser. Videre har noe fokus vært satt på å sammenlikne høyoppløselig SEM relativt til TEM i karakterisering av størrelse og morfologi for de fremstilte partiklene.

Den såkalte polyalkohol-syntesemetoden (polyolmetoden) er en veletablert metode for fremstilling av metalliske nanopartikler i våre laboratorier. Metoden gir kolloidale metalliske partikler der løsningsmiddelet (polyalkoholen) virker som reduksjonsmiddel. Derimot har vi svakere forståelse av effekten av ulike synteseparametere som reaksjonstemperatur og -tid,

---

mengdeforhold mellom metallforløpere og surfaktanter, samt valg av type polyalkohol på kjemisk sammensetning og grunnstoffordeling i de produserte bimetalliske partiklene. Med utgangspunkt i dette, samt noen resultater fra et tidligere masterstudium [49], settes det derfor fokus på å gjennomføre systematiske variasjoner i de nevnte synteseparametere for å forstå effekten de har på grunnstoffordelingen i binære  $Pt_{1-x}Rh_x$  nanopartikler, samt hvordan man kan oppnå samsvar mellom nominell og reell kjemisk sammensetning.

Del to av prosjektet er å implementere TEM som arbeidsverktøy i den generelle karakteriseringen av metalliske nanopartikler, og evaluere bruken av denne instrumenteringen opp mot høyoppløselig SEM.

Syntese av nanopartikler vil foregå i Schlenk-linjer for inert håndtering, og høyhastighetssentrifuger vil brukes for sedimentering av produserte nanopartikler. Pulverrøntgendiffraksjon vil generelt brukes for faseidentifikasjon, bestemmelse av enhetscelledimensjoner samt for å estimere krystallittstørrelse. Høyoppløselig SEM og TEM brukes for generell partikkelmorfologikarakterisering. I tillegg brukes TEM for å studere grunnstoffordeling gjennom fasekontrast, gitteravstandsbetraktninger og moarémønstre. EDS på TEM og ICP-MS vil brukes for bestemmelse av kjemisk grunnstoffsammensetning.



---

## 2. Metoder og teori

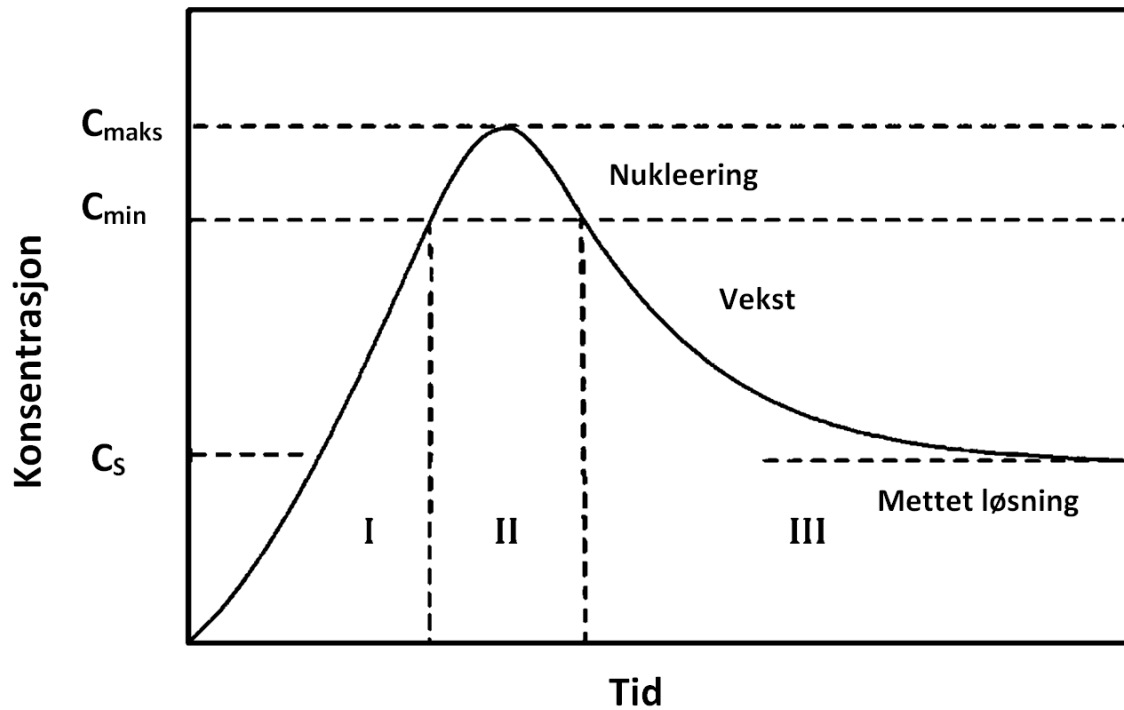
I det påfølgende kapittelet vil det bli redegjort for teori for dannelse an kolloidale nanopartikler, samt syntese- og karakteriseringsmetoder. Hovedvekten vil ligge på de metodene som er benyttet i arbeidet med oppgaven.

### 2.1 Nukleering og vekst av nanopartikler

Nanopartikler kan syntetiseres via mange ulike synteseruter, men de mest utbredte tar utgangspunkt i kolloidalkjemi, der en nukleeringsprosess er etterfulgt av partikkelvekst i løsning. Denne prosessen kan være enten homogen eller heterogen. I den homogene prosessen vil nukleeringen foregå uniformt i hele løsningen når forholdene ligger til rette for dette. For den heterogene prosessen vil tilstedeværelsen av kim, som for eksempel beholderens overflate, støvpartikler, luftbobler og andre urenheter eller tilsatte nukleeringskim, øyeblikkelig føre til aktivisering av nukleeringsprosessen. En heterogen nukleeringsprosess er den enkleste og rimeligste prosessen for dannelse av partikler, men resulterer ofte i en bred partikkelstørrelsesfordeling. Dette er lettere å styre i homogene prosesser. Felles for homogene nukleeringsprosesser er at den kolloidale løsningen anses som inaktiv inntil konsentrasjonen av metall har nådd et kritisk nivå for overmetning. Ved dette nivået er betingelsene lagt til rette for en spontan nukleeringsprosess etterfulgt av partikkelvekst. For at partiklene skal bli monodisperse, det vil si at de foreligger med en meget smal partikkelstørrelsesfordeling, er det nødvendig at nukleeringsprosessen er momentan, og at den ikke overlapper med partikkelveksten. Ved å styre nukleerings- og vekstmekanismene er en partikkelstørrelsesfordeling med standardavvik  $\sigma_r, \leq 5 \%$  oppnådd [19].

Victor LaMer forklarte i sin studie hydrosoler [51] om nukleerings- og vekstprosessen, og er her illustrert i figur 15. I trinn I øker konsentrasjonen av metall gradvis til den når det kritiske nivået for overmetning,  $C_{\min}$ . På dette tidspunktet går prosessen over i fase II, nukleeringsfasen. Metallkonsentrasjonen vil fortsette å øke gradvis inntil den når den maksimalt oppnåelige konsentrasjonen,  $C_{\max}$ . Samtidig vil det via spontan nukleering dannes små metallkim. Følgelig vil metallkonsentrasjonen falle til under det kritiske nivået for nukleering, og systemet beveger seg inn i fase III, vekstfasen. Her er metallkonsentrasjonen så lav at ingen nye kim dannes, men via diffusjon vil metallet i løsningen bidra til at de eksisterende kimene vokser. Under forutsetning at det ikke er tilsatt noen form for

veksthemmende tilsetningsstoffer, for eksempel surfaktant, vil partiklene fortsette å vokse så lenge det er metall i løsningen.



Figur 15: Illustrasjon av LaMer-modellen. Nukleeringsprosessen skjer spontant når konsentrasjonen av metall overgår  $C_{min}$ . Etter hvert som konsentrasjonen avtar til under  $C_{min}$  vil vekstfasen slå inn. Denne vil fortsette inntil alt metallet foreligger som partikler. Figuren er hentet fra referanse [52].

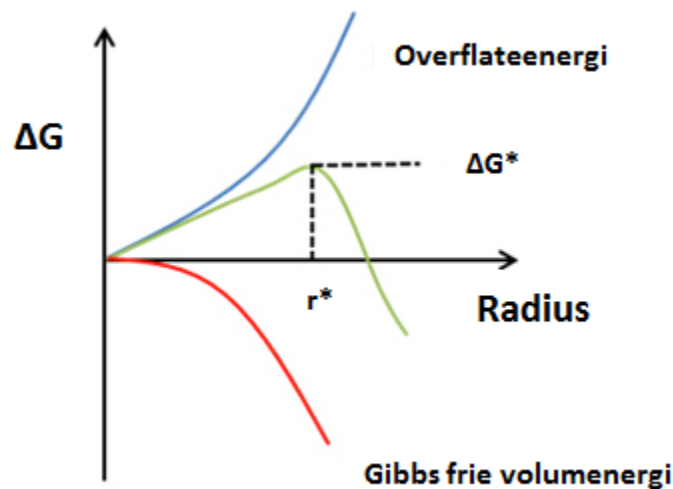
Homogen nukleering kan i tillegg beskrives ved hjelp av termodynamikk. Gibbs frie nukleeringsenergi for sfæriske partikler er gjengitt i likning IV.

$$\Delta G_N = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Likning IV}$$

der  $\Delta G_V$  er forandring i Gibbs frie energi per krystallvolum,  $\gamma$  er overflateenergien mellom krystallen og løsningen og  $r$  er partikkelens radius. Siden den krystallinske tilstanden har lavere fri energi enn løsningen, vil  $\Delta G_V < 0$ . For små partikler vil overflateenergien dominere, og partiklene vil være ustabile. De ustabile partiklene vil i utgangspunktet løses opp, men ved statistiske sannsynligheter vil noen av dem nå en kritisk radius,  $r^*$ . Ved denne radien vil volumenergien dominere, og partiklene vil gå fra å være ustabile til å bli stabile. Deretter kan

---

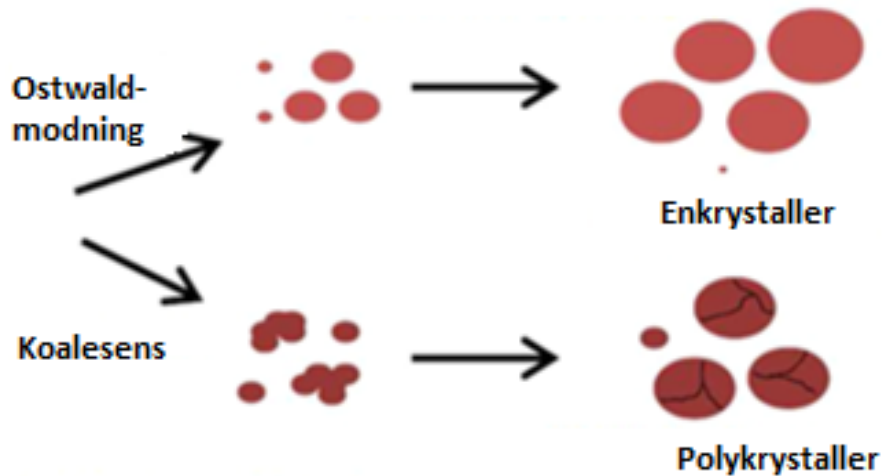
de vokse videre [9, 53]. Gibbs frie nukleeringsenergi i forhold til partikkelradius er illustrert i figur 16.



**Figur 16:** Illustrasjon av Gibbs frie nukleeringsenergi (grønn kurve) der bidragene fra volumenergien til partiklene som dannes (rød kurve) og overflateenergien mellom partiklene som dannes og løsningen (blå kurve) også er illustrert. Figuren er hentet fra referanse [54].

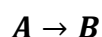
Det er flere ulike mekanismer som kan påvirke den videre veksten av partiklene, og to av de mest beskrevne er koalesens og Ostwald-modning [55]. Koalesens er en form for aggregering, der to eller flere partikler vokser sammen. For partikler som gjennomgår koalesens vil den totale overflateenergien til partiklene minke. Siden små partikler har stor mobilitet og høy overflateenergi er koalesens mest utbredt blant disse. Koalesens kan videre føre til dendrittisk vekst [56]. Ostwald-modning er en vekstmekanisme der små partikler løses opp og bidrar til at de store partiklene kan vokse videre. Masseforflytningen fra de små til de store partiklene skjer atom for atom, og kommer av at små partikler er mindre energetisk stabile enn store. Siden begge mekanismene kan finne sted samtidig kan det være vanskelig å avgjøre hvilken mekanisme som dominerer veksten av partiklene. Størrelsesfordelingen og partikkelmorfologien vil likevel kunne gi indikasjoner på hvilken mekanisme som har dominert. For partikler som vokser via Ostwald-modning vil partiklene, grunnet den stegvise veksten, vokse slik at overflateenergien minimeres. Dette resulterer i avrundede partikler, men med en relativt stor størrelsesfordelingen [57]. I tilfellet med koalesens vil partiklene vanligvis slå seg sammen i tilfeldige retninger, men orientert sammenslåing, der spesifikke

fasetter slås sammen kan også finne sted. Denne sammenslåingen resulterer i at partiklene totalt sett får en mer variert morfologi enn ved Ostwald-modning. Over tid vil partiklene likevel kunne bli noe avrundet grunnet diffusjon. Resultatet av partikkelsammenslåing under koalesens er dannelse av polykrystallinske partikler, vanligvis med relativt stor partikkelstørrelsesdistribusjon [55]. Mekanismene for Ostwald-modning og koalesens er illustrert i figur 17.

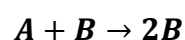


Figur 17: Illustrasjon av hvordan partikler dannes via vekstmekanismen Ostwald-modning og koalesens. Figuren er hentet fra referanse [58].

Andre beskrevne vekstmekanismer er "digestive"-modning og Finke-Watzkys to-steg-mekanisme. I motsetning til Ostwald-modning er det i "digestive"-modning de store partiklene som brytes ned og som gir grunnlag for at de små partiklene kan vokse [58]. I Finke-Watzkys to-steg-mekanisme overlapper en treg og kontinuerlig nukleeringsprosess med en autokatalytisk vekstprosess. I den autokatalytiske vekstprosessen er et av produktene som dannes under vekstfasen også en reaktant i samme eller tilhørende prosess, og prosessen blir derfor katalysert av seg selv. Finke-Watzkys vekstmekanisme er oppsummert i likningene V og VI. Selv om mekanismen ikke er bevist eksplisitt, er det bevist at det passer godt for systemer som inkluderer iridium, platina, rutenium og rhodium [58].



Likning V



Likning VI

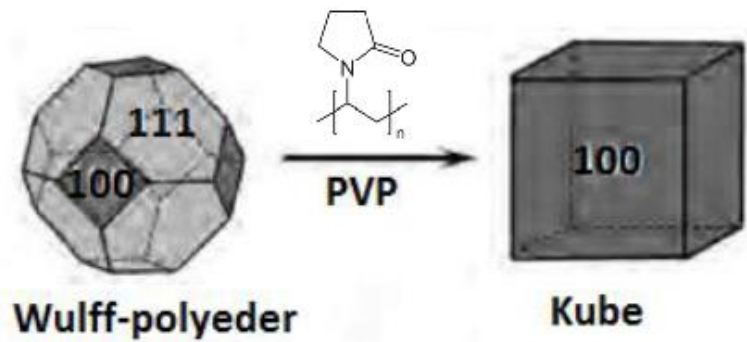
---

### 2.1.1 Partikkelmorfologi og -størrelse

Siden de fysikalske egenskapene til nanopartikler kan endre seg på atomnivå, er det viktig med god kunnskap om hvordan størrelse og form kan påvirkes og styres. For å hindre uønsket vekst, samt agglomerering av partikler, benyttes det vanligvis en surfaktant under syntesen av kolloidale partikler. Via funksjonelle grupper vil surfaktanten binde seg til og danne et beskyttende lag rundt partiklene. Dersom mengden surfaktant er liten vil det beskyttende laget være tynt, og partikler vil kunne vokse og agglomerere. Ved økt surfaktantkonsentrasjon vil det beskyttende laget bli tykkere, og surfaktanten vil fungere som en stabilisator som hindrer videre partikkelvekst og agglomerering [53]. For partikler som lett lar seg oksidere vil laget med surfaktant i tillegg beskytte mot uønsket oksidasjon.

Som nevnt innledningsvis i kapittel 1.1 er det kjent at nanopartikler ofte pakkes i tettete kulepakninger. For å minske overflatearealet og -energien har tettpakkede strukturer en tendens til å forme Wulff-polyedre, det vil si avkortede oktaedre omsluttet av (111)- og (100)-fasetter. For ccp-strukturer er det disse fasettene som termodynamisk sett er de mest stabile, og derfor er det fordelaktig for partiklene å eksponere disse krystallplanene [19, 53]. Ved å være bevisst på valget av surfaktant er det likevel mulig å frembringe andre partikkelformer. Surfaktanter kan ha ulike funksjonelle grupper, som igjen vil kunne binde seg til partiklene på forskjellige måter. Ved å velge en surfaktant som fortrinnsvis vil binde seg til en bestemt fasett, vil videre partikkelvekst i denne retningen hindres, og i stedet blir partikkelveksten fremmet i de resterende retningene [19]. Forskjellige krystallplan i en nanopartikkel kan ha ulike egenskaper, og ved å fremme partikkelvekst i bestemte retninger er det derfor mulig å styre partiklenes egenskaper mot det som er ønskelig [59].

En av de mest utbredte polymersurfaktantene til bruk innen metallpartikkelsyntese er PVP. Enslige elektronpar fra nitrogen- og oksygenatomene i PVP kan doneres til to sp-hybridiserte orbitaler hos metallionene og danne kompleksjoner mellom PVP og metallet [60]. Bindingen som oppstår binder PVP fortrinnsvis til (100)-fasetten på metallpartiklene, noe som resulterer i at partiklene slutter å vokse i denne retningen. I stedet vokser partiklene i den gjenstående gunstige fasetten, (111). Dette fører til at Wulff-polyedrenes (111)-fasetter uteblir, og partiklene blir kubiske. Dette er illustrert i figur 18. Foruten å stabilisere og påvirke partiklenes vekst har det i tillegg blitt observert at PVP kan virke svakt reduserende på metallforløperne i den innledende delen av partikkelsyntesen [61].



**Figur 18:** Via oksygenatomer vil PVP fortrinnsvis binde seg til (100)-fasetten. Resultatet blir at partiklene vokser i (111)-fasetten og partiklene blir kubiske.

Foruten om bruk av surfaktant til å påvirke partikkelmorfologien er det i tillegg mulig å tilsette spormengder av sekundære innskuddsmetaller eller halogenioner. Disse vil, i likhet med surfaktanten, kunne binde seg til bestemte fasetter og fremme vekst i de øvrige fasettene [62]. Biologisk materiale, som peptider, har også vist seg og selektivt kunne påvirke partikkelveksten i enkelte fasetter [21].

### 2.1.2 Bimetalliske nanopartikler

Ved å kombinere to metaller er det mulig å oppnå andre kjemiske og fysikalske egenskaper enn hva metallene har enkeltvis. En slik partikkel klassifiseres som bimetallisk, og avhengig av hvordan de to metallforløperne dekomponerer eller reduseres i forhold til hverandre under syntesen vil partiklene som dannes bestå av en eller flere faser. Dersom dekomponeringen eller reduksjonen av metallforløperne finner sted samtidig vil det kunne dannes partikler med en fast oppløselighet. Hvis reaksjonene foregår suksessivt vil det dannes partikler med full fase-seperasjon eller kjerne-skall-partikler. Dette er illustrert i figur 19.



**Figur 19: Mulige grunnstoffordelinger i bimetalliske nanopartikler.**

For bimetalliske nanopartikler vil forholdet mellom de ulike komponentene, samt grunnstoffordelingen i partiklene kunne spille en viktig rolle for egenskapene. For kjerne-skall-partikler vil særlig metallet som danner skallet, samt tykkelsen på dette, påvirke egenskapene i størst grad [63]. I tillegg til kjerne-skall-partikler med en fast kjerne er det mulig å fremstille kjerne-skall-partikler med en hul eller porøs kjerne. En slik partikkel vil, i tillegg til den ytre overflaten, ha en indre overflate. Det totale overflatearealet vil bli større, og dersom en slik partikkel benyttes innen katalyse vil dette kunne bidra til en bedre effektivitet grunnet økt overflateareal [59].

Dannelse av partikler bestående av flere faser via reduksjon oppstår ved at de minst edle metallatomene overfører et elektron til de mer edle, noe som medfører at det edleste metallet reduseres først. Dersom reduksjonen av det resterende metallet skjer på overflaten av den allerede etablerte kjernen vil resultatet bli en kjerne-skall-partikkel [63]. Hvilket metall som klassifiseres som det mest edle avhenger av de ulike forløpernes reduksjonspotensialer. Avhengig av metallforløperne som benyttes er det derfor mulig å lage motsatte kjerne-skall-partikler, der metall A danner kjernen i partikkel en og skallet i partikkel to, mens metall B danner skallet i partikkel en og kjernen i partikkel to.

Foruten om reduksjonspotensialer kan også kinetikk spille inn når det kommer til hvordan metallene nukleeres. Kinetikk er et mål på hvor raskt en kjemisk reaksjon skjer, og foruten metallforløperne selv, påvirkes kinetikken av forløpernes tilstand og konsentrasjon, reaksjonstemperatur og av eventuelle katalysatorer som benyttes.

---

### 2.1.2.1 Kriterier for fast oppløselighet

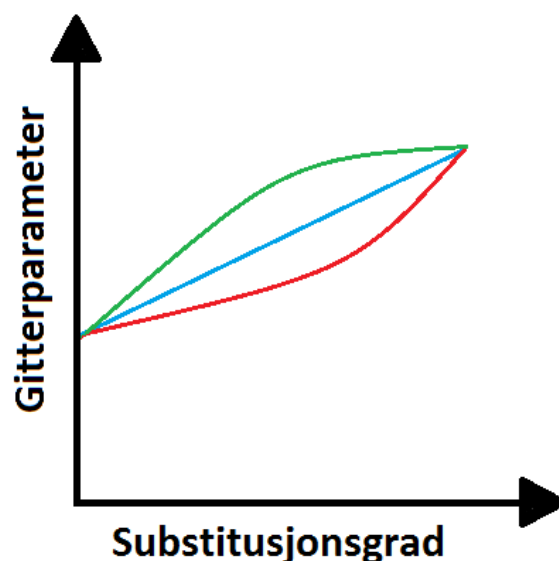
I tillegg til reduksjonsforløpet er det flere kriterier som påvirker dannelsen av bimetaller. I følge Hume-Rotherys kriterier for fast oppløselighet øker sannsynligheten for å danne bimetaller med fast oppløselighet under fire betingelser. For det første er det nødvendig at begge metallene har samme krystallstruktur. Deretter er det gunstig med tilnærmet lik elektronnegativitet og samme foretrukne koordinering. I tillegg kan ikke forskjellen i metallenes atomradier overstige 15 % [10].

En empirisk regel som ofte brukes for å beskrive sammenhengen mellom gitterparametere for fast oppløselige faser og deres rene komponenter er Vegards lov [64]. I loven heter det at sammenhengen mellom gitterparametere og substitusjonsgraden av komponent B i komponent A er lineær. Dette kan forenklet uttrykkes som i likning VII og prinsippet er skissert i figur 20.

$$a_{AB} = (1 - x)a_A + xa_B \qquad \text{Likning VII}$$

Her er  $x$  substitusjonsgraden av komponent B i komponent A og  $a_A$ ,  $a_B$  og  $a_{AB}$  er gitterparametere til henholdsvis komponent A og B og deres faste oppløselige fase. Det er sjeldent at Vegards lov følges eksakt, og det vil ofte forekomme enkeltstående eller systematiske avvik fra den lineære tilpasningen. Disse avvikene skyldes atomiske interaksjoner som modifierer størrelseeffektene. Det positive avviket skyldes frastøtende interaksjoner mellom komponentene, mens det negative avviket skyldes tiltrekkende interaksjoner. Vegards lov er å regne som en tilnærming i stedet for en regel [64, 65].





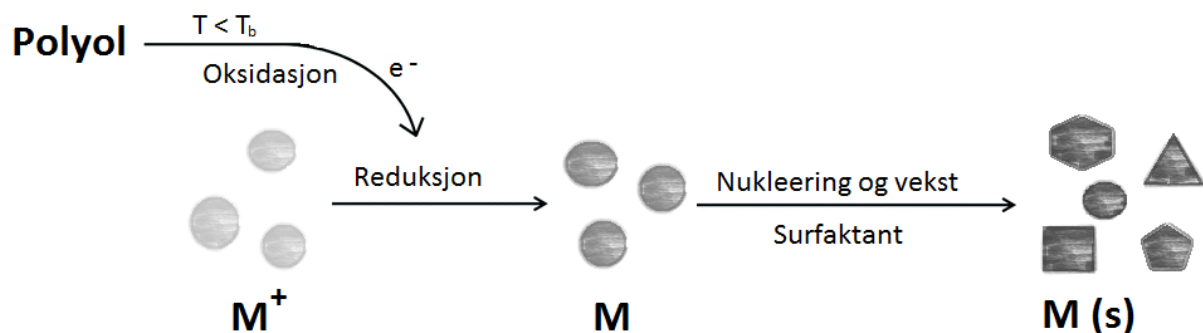
**Figur 20: Illustrasjon av Vegards lov (blå kurve). Positive (grønn kurve) og negative (rød kurve) avvik fra Vegards lov er ikke uvanlig, og av den grunn anses Vegards lov som en tilnærming i stedet for en lov.**

## 2.2 Syntese av nanopartikler

Metalliske nanopartikler kan fremstilles med utgangspunkt i mange ulike metoder, blant annet kjemisk reduksjon, laserablasjon, fotolyse, templatmetoder, hydrotermal syntese, metallisk dampavsetning og sol-gel-syntese [53, 66]. Via ulike synteseruter har det blitt fremstilt alt fra enkle partikler som kuler, kuber, tetraeder og oktaeder, til to- og tredimensjonale tråder, diskere og plater, samt mer komplekse strukturer som bipyramider og tetrapoder. Siden mange av partiklenes egenskaper avhenger av overflatearealet har det blitt syntetisert partikler med trappeformasjoner, vinklede knekker og avsatsler [19, 53]. Den første som belyste den preparative metoden for vandige dispersjoner av nanopartikler av metall var Michael Faraday på 1800-tallet [67]. Gjennom sin forskning på kolloidalt dispergerte metallpartikler observerte Faraday at kolloidalt gull kunne opptre i et bredt spekter av farger, og med det ble grunnlaget for moderne kolloidalkjemi lagt [68-70].

## 2.2.1 Polyolmetoden

For å oppnå monodisperse partikler, gjerne med kontrollert morfologi og sammensetning, er homogen og rask nukleering essensielt. Flere syntesemetoder er utviklet for å promotere rask nukleering etterfulgt av kontrollert vekst. En av disse er polyolmetoden, en synteserute som innebærer kjemisk reduksjon. Via denne synteseruten fremstilles det hovedsakelig nanopartikler av kobolt, nikkell, kobber og edelmetaller som platina, rhodium og rhenium [71]. Navnet på syntesemetoden har sitt utspring i at en polyalkohol, også kalt polyol, bestående av minst to alkoholgrupper (-OH) fungerer som både løsnings- og reduksjonsmiddel. Først vil polyolen løse en eller flere metallforløpere til positive metallkationer og anioner. Videre vil polyolen redusere metallionene til metalliske partikler [72]. Til løsningen blir det i tillegg tilsatt en surfaktant som via sine funksjonelle grupper vil bidra til å stabilisere og kontrollere veksten av nanopartiklene i løsningen. Ved å velge metallforløpere, surfaktant og løsningsmiddel med omhu, og tilpasse reaksjonstemperatur og -tid, er det mulig å syntetisere nanopartikler som kan varieres i størrelse og morfologi, samt påvirke distribusjonen av komponentene A og B for en partikkel AB. Selv om polyolsyntesen regnes som en homogen syntesemetode er det mulig å tilføre løsningen nukleeringsseter i form av små nanopartikler som vil fremme heterogen partikkelvekst på disse med kjerne-skall-partikler som resultat. Avhengig av metallforløperne og løsningsmiddelet som benyttes kan reduksjonen av metallforløperne gå via intermediattilstander. Disse tilstandene regnes ikke som allmenne, men har blitt hyppig observert for blant annet nikkell- og kobolthydroksider i etylenglykol [71, 73]. Felles for samtlige polyolreaksjoner er likevel at nukleeringen skjer raskt og spontant når løsningen blir overmettet i forhold av metallatomer. Deretter inntreffer vekstfasen, som er forklart i LaMer-modellen i kapittel 2.1. En generell skisse av polyolsyntesen er vist i figur 21.



**Figur 21:** En polyalkohol vil først redusere positive metallioner til nøytrale metallatomer. Når konsentrasjonen av metallatomer når et kritisk nivå for overmetning vil en rask og spontan nukleeringsprosess, etterfulgt av partikkelvekst, slå inn.

Det er flere reaksjonsparametere som vil kunne påvirke størrelsen på partiklene som formes. Blant annet observerte Fievet *et al.* [73] at partikler av nikkel, kobolt og kobber i etylenglykol ble mindre dersom de ble syntetisert ved høyere temperaturer. Dette skyldes at ved høyere temperaturer vil nukleeringsprosessen gå raskere enn ved lave temperaturer. Som følge av dette dannes det flere nukleeringskimer på kort tid, og ettersom mer av det tilgjengelige metallet går med i nukleeringsprosessen vil det være mindre metall tilgjengelig for diffusjon og videre partikkelvekst. Resultatet blir at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen avtar [73]. Hvilken reaksjonstemperatur som benyttes under syntesen er begrenset av kokepunktet til løsningsmiddelet som anvendes. For polyoler vil kokepunktet stige i takt med antall hydroksylgrupper, samt med økt molekylvekt. En oversikt over de mest brukte løsningsmidlene i polyolsyntesen er listet opp i tabell 3. Forskningen til Fievet *et al.* viste i tillegg at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen økte i samsvar med at startkonsentrasjonen av metallforløper i forhold til polyol økte. Dette tyder på at dannelsen av partikkelkimer under nukleeringsprosessen er uavhengig av metallkonsentrasjonen så lenge konsentrasjonen er over det kritiske nivået for nukleering [73].

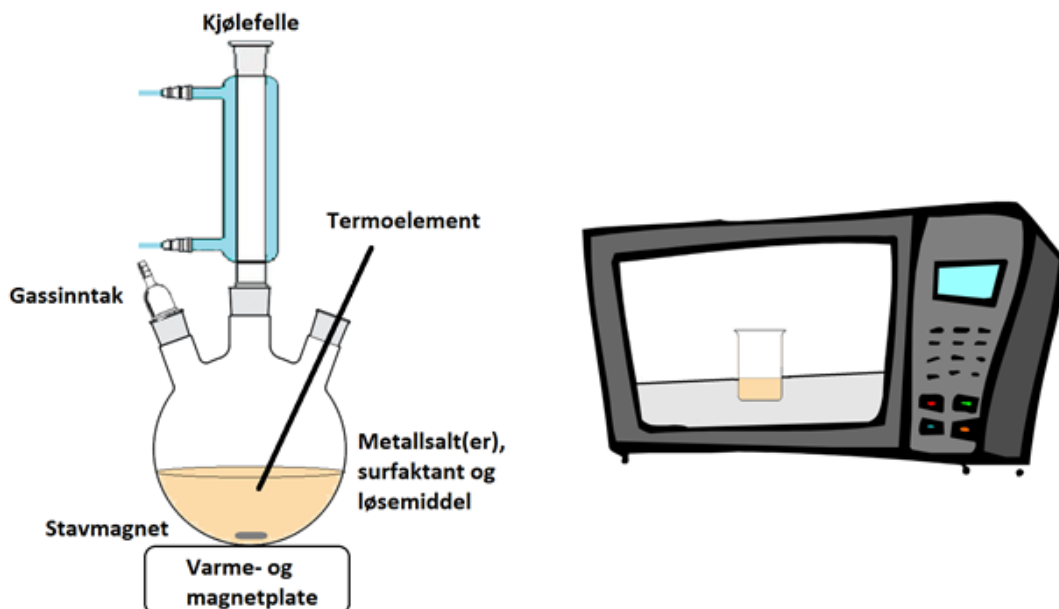
**Tabell 3: Oversikt over de mest brukte løsningsmidlene i polyolsyntesen [74].**

<b>Polyol</b>	<b>Forkortelse</b>	<b>Struktur</b>	<b>Kokepunkt [°C]</b>
<b>Etylenglykol</b>	EG	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	197
<b>Dietylenglykol</b>	DEG	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	244
<b>Trietylenglykol</b>	TrEG	HO-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	291
<b>Tetraetylenglykol</b>	TEG	HO-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	314
<b>Polyetylenglykol</b>	PEG	HO-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>n</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	> 350 (dekomponering)
<b>Propandiol</b>	PDO	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	213
<b>Butandiol</b>	BD	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	235
<b>Pentandiol</b>	PD	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	242
<b>Glycerol</b>	GLY	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -(OH)-CH <sub>2</sub> -OH	290
<b>Pentaerytritol</b>	PE	C(CH <sub>2</sub> -OH) <sub>4</sub>	276 (10 <sup>2</sup> Pa)

Oppsettet av polyolsyntesen vil variere ut i fra hvilken varmekilde som blir benyttet. Vanligvis blir syntesen utført i et system der reaksjonstemperaturen holdes konstant ved hjelp av et termoelement og en varmeplate. Alternativt kan det benyttes mikrobølger, og da utføres syntesen enten i en vitenskapelig eller i en husholdningsmikrobølgeovn. For mikrobølgeovnnassisterte synteseser er de dielektriske egenskapene til løsningsmiddelet viktig.

---

For lettere å fjerne rester av vann og oksygen, samt hindre oksidasjon av metallpartiklene etter reduksjonen har skjedd, utføres polyolsyntesen vanligvis under inerte betingelser. De to ulike synteseoppsettene er illustrert i figur 22.



Figur 22: Oppsett av apparatur for to ulike polyolsynteser. Til venstre er syntesens varmekilde en varmeplate, og syntesen foregår under konstant magnetrøring og inerte betingelser. Til høyre utføres syntesen i en mikrobølgeovn uten tilførsel av en inert gass.

### 2.3 Karakterisering av nanopartikler

Avhengig av om nanopartiklene foreligger som pulver, suspensjon eller i gassfase er det nødvendig å benytte ulike karakteriseringsteknikker. Nanopartikler syntetisert ved polyolmetoden vil etter endt syntese foreligge i suspensjon, men kan enkelt tørkes og dermed karakteriseres i fast fase. Ulike karakteriseringsteknikker som kan være gunstige for nanopartiklene syntetisert via polyolmetoden er oppsummert i tabell 4 [75].

**Tabell 4: Oversikt over ulike karakteriseringsteknikker for nanopartikler.**

<b>Karakteriseringsteknikk</b>	<b>Fase-identifikasjon</b>	<b>Sammen-setning</b>	<b>Partikkelstørrelse og -distribusjon</b>	<b>Morfologi</b>	<b>Krystallografi</b>	<b>Suspensjonstabilitet</b>
<b>Røntgen/Nøytron-diffraksjon (XRD/ND)</b>	X	X	X		X	
<b>Elektronmikroskop (EM)</b>			X	X	X	
<b>Energidispersibel spektroskopi (EDS)</b>	X	X				
<b>Induktivt koplet plasma massespektroskopi/atomemisjon-spektroskopi (ICP-MS/ICP-AES)</b>		X				
<b>Dynamisk lysspredning (DLS)</b>			X	X		X
<b>Røntgen fotoelektronisk spektroskopi (XPS)</b>		X				
<b>Småvinkel røntgenspredning (SAXS)</b>			X	X		
<b>Disksentrifuge</b>			X			
<b>Zetapotensial</b>						X

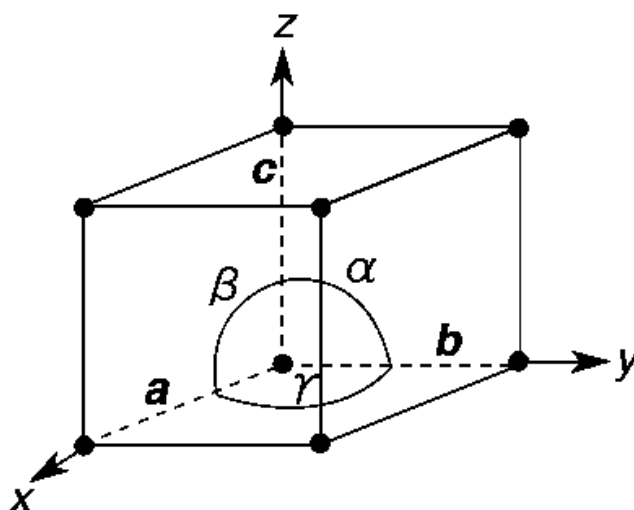
---

I det følgende arbeidet ble partiklene primært valgt karakterisert ved hjelp av pulverrøntgendiffraksjon, ulike elektronmikroskop og energidispersibel spektroskopi.

### 2.3.1 Pulverrøntgendiffraksjon

Pulverrøntgendiffraksjon (PXRD) er en utbredt, enkel og effektiv karakteriseringsteknikk som brukes for å studere den atomære oppbygningen av et krystallinsk materiale og krystallstrukturer. Fra røntgendataene er det mulig å utføre faseidentifikasjon, bestemme materialets akselengde og partikkelstørrelse. Det krystallinske materialet kan være en enkrystall, film eller pulver. Ulik instrumentering brukes for de ulike materialformene. Dette vil bli gått nærmere inn på under, men først en introduksjon av teorien bak røntgenkarakterisering.

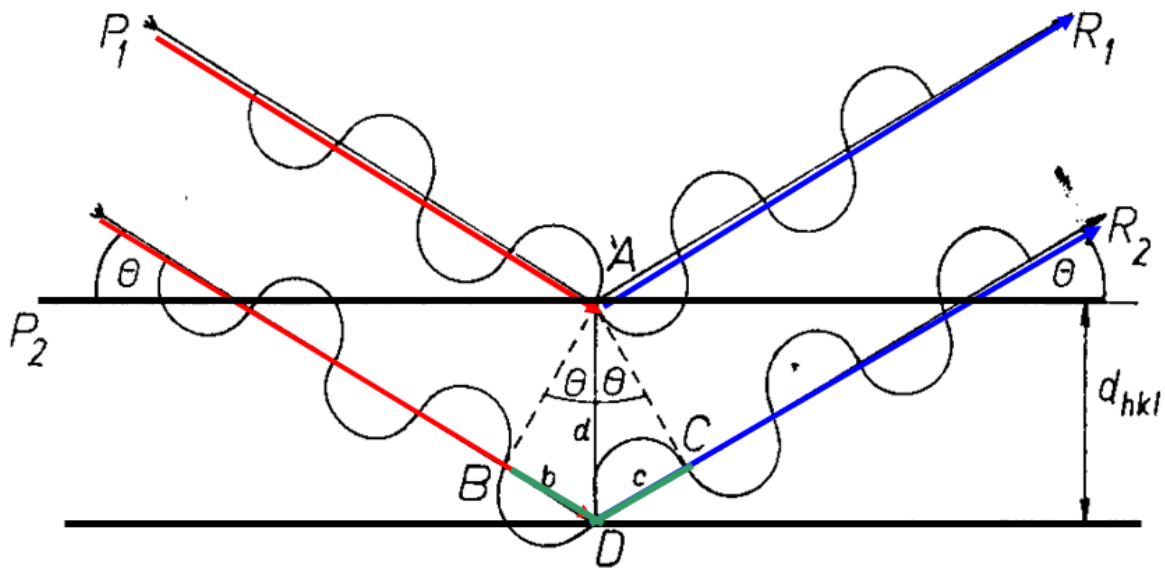
Et hvert krystallinsk materiale kan beskrives ved hjelp av gitterpunkter orientert i et unikt, gjentakende mønster. Avhengig av materialet vil gitterpunktene representere enkeltatomer eller atomgrupper. Den minste repeterende enheten bestående av gitterpunkter, og som kan beskrive hele krystallen i tre dimensjoner, kalles for materialets enhetscelle. Denne beskrives igjen ved tre akselengder,  $a$ ,  $b$  og  $c$ , med mellomliggende vinkler  $\alpha$ ,  $\beta$  og  $\gamma$ , og er illustrert i figur 23.



Figur 23: Enhetscelle. Akselengdene  $a$ ,  $b$  og  $c$  går langs henholdsvis  $x$ -,  $y$ - og  $z$ - aksene med de mellomliggende vinklene  $\alpha$ ,  $\beta$  og  $\gamma$ . Figuren er hentet fra referanse [76].

For å angi de ulike planene i krystallen benyttes Miller indekser (hkl) som beskriver alle plan som skjærer punktene a/h, b/k og c/l, eller et multiplum av disse. Dersom en eller flere av Miller indeksene er lik null ligger planet parallelt med tilsvarende akse. Miller indeksene beskriver alle parallelle gitterplan i en krystall [10].

Når det sendes en røntgenstråle mot prøveoverflaten vil strålen grunnet interferens med atomene i krystallstrukturen bli spredt. De spredte røntgenstrålene fra parallelle krystallplan vil gi konstruktiv eller destruktiv interferens. For å få konstruktiv interferens må Braggs lov være oppfylt, se figur 24 og likning VIII. Bølgene P<sub>1</sub> og P<sub>2</sub> vil forsterke hverandre dersom den ekstra veilengden bølge P<sub>2</sub> må gå, det vil si lengden BDC, er lik nλ, der n er et heltall.



$$BD = d \sin \theta \quad DC = d \sin \theta \Rightarrow BDC = 2d \sin \theta = n\lambda$$

Figur 24: Illustrasjon av Braggs lov. Innkommende bølgelengder, A og B, er koherente med bølgelengden λ, og reflekteres fra atomer i parallelle plan med avstanden d.

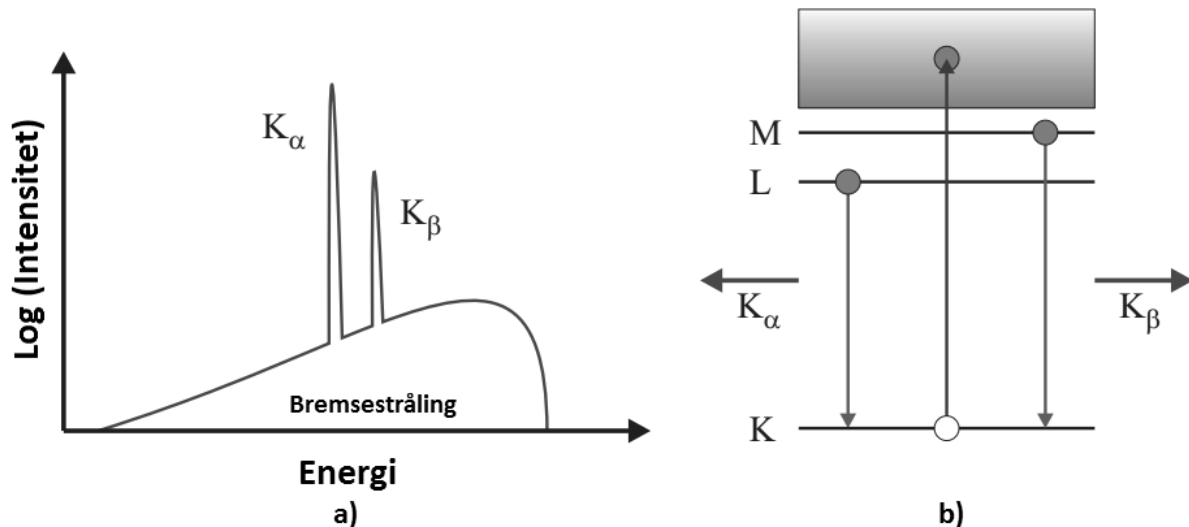
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Likning VIII

der n er et heltall, λ er bølgelengden på røntgenstrålingen, d<sub>hkl</sub> er avstanden mellom gitterplanene i krystallen gitt ved Miller indeksene h, k og l, og θ er vinkelen mellom innkommende røntgenstråle og gitterplanet.

All elektromagnetisk stråling med en bølglengde mellom 0,01 og 10 nm karakteriseres som røntgenstråling. Ved å akselerere en fokusert elektronstråle gjennom et røntgenrør mot et anodemateriale vil det emitteres både bremsestråling som skyldes elektronenes gradvis oppbremsing, samt karakteristisk stråling for anodematerialet. Avhengig av energien på de innkommende elektronene vil de kunne støte ut elektroner som befinner seg i de innerste elektronskallene til anodematerialet, og resultatet vil bli et elektronhull. Dette hullet kan så fylles av et elektron fra et ytre liggende skall. Dersom dette skjer vil det sendes ut røntgenstråling som svarer til energiforskjellen mellom elektronets opprinnelige og nye skall.

Bremsestråling og karakteristisk røntgenstråling er illustrert i figur 25. De vanligste røntgenstrålene som kan detekteres er  $K_{\alpha 1}$  og  $K_{\alpha 2}$ . For å filtrere ut uønskede røntgenstråler benyttes en monokromator. Det vanligste anodematerialet som benyttes er kobber med stråling av typen  $K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$  (1,5418 Å). Andre anodematerialer som kan benyttes er krom, jern, kobolt, sølv og molybden. For noen anodematerialer kan det for bestemte grunnstoffer i materialet oppstå fluoressens, og riktig valg av anodemateriale i forhold til prøven som studeres er derfor viktig.

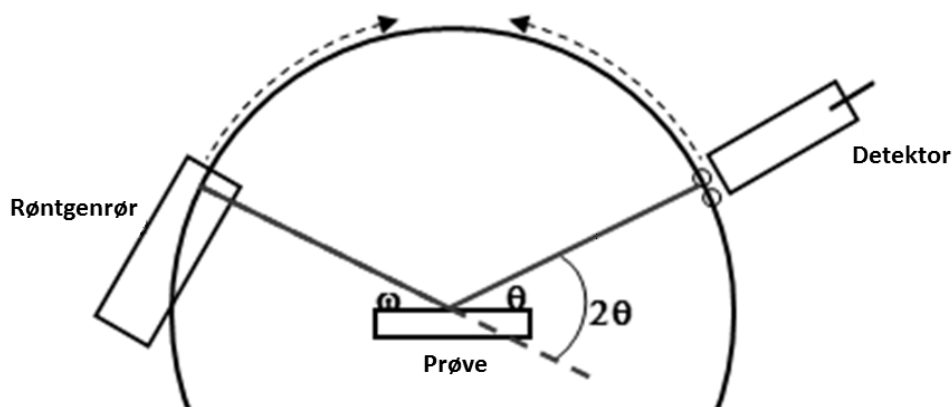


Figur 25: (a) Viser forholdet mellom bremsestrålingen og den karakteristiske strålingen som oppstår i røntgenrøret. (b) Viser hvilke skalloverganger de karakteristiske røntgenstrålene  $K_{\alpha}$  og  $K_{\beta}$  stammer fra; henholdsvis fra L- og M-skallet. Figuren er hentet fra referanse [77].

Den parallelle røntgenstrålingen som ikke blir filtrert ut sendes mot prøven, og en detektor vil måle intensiteten av den reflekterte elektronstrålingen som oppfyller Braggs lov. Vanligvis



gjøres dette i et oppsett med Bragg-Brentano-geometri. I dette oppsettet blir prøven fastmontert på en prøveplate som blir rotert, og røntgenrøret og detektoren blir rotert i  $\theta$ - $2\theta$ -posisjon relativt til prøveplata. Dette er illustrert i Figur 26. Intensiteten som detektoren registrerer blir plottet i et diffraktogram der de ulike gitterplanenes intensitet plottes mot  $2\theta$ .



Figur 26: Illustrasjon av Bragg-Brentano-geometrien som benyttes i pulverrøntgendiffraksjon. Figuren er hentet fra referanse [78].

### 2.3.1.1 Akselengdebestemmelse

Hvilke sett av gitterplan som gir opphav til Braggrefleksjon avhenger av materialets gittertype. Siden planavstandene,  $d_{hkl}$ , avhenger av enhetscellens form, er det denne som avgjør posisjonen til de tilhørende Bragg-refleksene som blir detektert. Intensiteten på Bragg-refleksene bestemmes av hvilke atomtyper og symmetri som bygger opp enhetscellen. For materialer pakket i ccp, og dermed med flatesentrert (F) enhetscelle, er det kjent at de synlige Bragg-refleksene i diffraktogrammet stammer fra plan der samtlige Miller indekser enten er par- eller oddetall [79]. Sammenhengen mellom Miller indekser og planavstanden  $d$  gjør det mulig å beregne akselengden til materialet. For kubiske krystallsystemer, der alle aksene er like, er sammenhengen mellom Miller indeksene ( $hkl$ ), planavstanden  $d$  og akselengden  $a$  ( $= b = c$ ) gitt av likning IX

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

Likning IX

---

### 2.3.1.2 Faseidentifikasjon

Hver krystallinske forbindelse har et unikt røntgendiffraktogram som gjenspeiler den krystallinske fasens atomtyper, symmetri og enhetscelle. Krystallfasens Bragg-refleksjonsvinkler og -intensiteter kan derfor anses som et fingeravtrykk. For å få oversikt over ulike krystallinske faser som eksisterer er alle velkjente og publiserte krystallinske faser samlet i den internasjonale pulverrøntgendiffraksjonsdatabasen (PDF-databasen). Ved å sammenlikne et detektert diffraktogram med kjente faser fra denne databasen er det mulig å identifisere hvilken eller hvilke faser som er til stede i prøven. I flerfaseprøver er det i tillegg mulig å avgjøre mengdeforholdet mellom de ulike fasene ut i fra deres respektive intensiteter.

I forbindelse med deteksjon av Bragg-reflekterte røntgenstråler er det viktig å merke seg at eventuelle ujevnheter på selve prøveoverflaten vil kunne bidra til feilaktige Bragg-refleksjonsvinkler. For å korrigere for slike høydefeil er det vanlig å tilsette et kjent referansemateriale til prøven. Ved å sammenlikne de målte dataene til referansematerialet med standardverdier oppgitt i PDF-databasen vil det være mulig å korrigere de målte  $2\theta$  verdiene slik at de sammenfaller med referansens velkjente Braggreflekser.

### 2.3.1.3 Partikkelstørrelsesberegninger

Foruten om høydefeil er det andre feilkilder i forbindelse med pulverrøntgendiffraksjon det er nødvendig å kjenne til. Dersom prøven er ukjent er det viktig å være klar over at ulike faser kan gi opphav til overlappende Bragg-refleksjoner, og at forbredning av Bragg-reflekser også kan skjule mindre intense Bragg-refleksjoner fra samme eller andre faser. Forbredning av Bragg-refleksjonene kan være et resultat av instrumentelle feilkilder eller komme fra selve prøven. Når det gjelder instrumentet kan kilder til Bragg-refleksjonsforbredning være at røntgenstrålen ikke er konsentrert og monokromatisk, eller at diffraktometeret er feiljustert. For selve prøven vil mindre krystalittstørrelser føre til bredere Bragg-refleksjoner, noe som fører til at nanopartikler alltid innehar Bragg-reflekser med stor forbredning.

Via Scherrer-likningen [80], likning X, er det mulig å relatere forbredningen av Bragg-refleksene til krystalittstørrelsen til partiklene.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Likning X}$$

I likningen er  $D$  krystallittstørrelsen,  $k$  en konstant som avhenger av partikkelformen,  $\lambda$  er bølgelengden på røntgenstrålen og  $\beta$  er den fulle vidden av Bragg-refleksjonen ved halve høyden (full width half maximum (FWHM)) ved Braggvinkelen  $\theta$ . Siden forbredningen kan stamme fra både prøven og instrumentet er det nødvendig å gjennomføre tilsvarende målinger av en velkjent krystallinsk standard der eventuell forbredning kun vil skyldes instrumentet. Instrumentforbredningen kan så relateres til partikkelforbredningen ved likning XI.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Likning XI}$$

I likningen er  $\beta$  forbredning grunnet prøven,  $B$  er FWHM for prøven og  $b$  er FWHM for standarden.

#### 2.3.1.4 Rietveld-tilpasninger

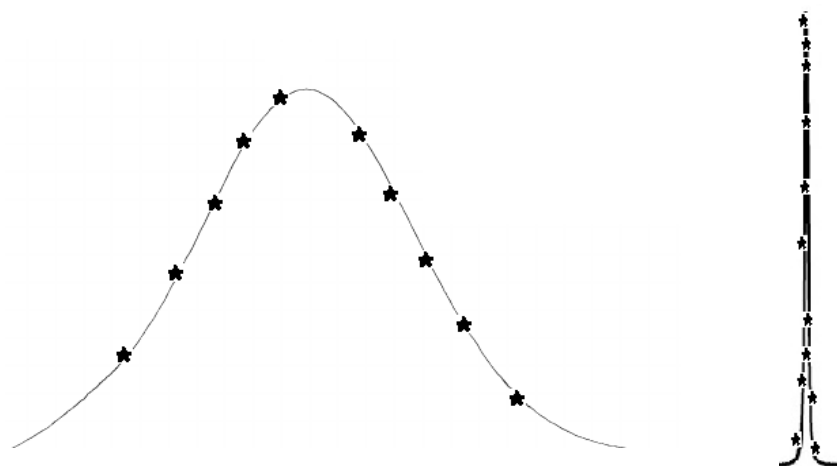
Alternativt til å beregne akselengde og krystallittstørrelser manuelt som beskrevet i kapitlene 2.3.1.1 og 2.3.1.3 er det mulig å utføre databaserte Rietveld-tilpasninger. Rietveld-metoden ble utarbeidet i 1966 [81] med det formål å kunne gjøre en detaljert strukturanalyse. Programmet regner ut diffraksjonsmønsteret på basis av romgrupper, enhetscelleparametere og atomposisjoner. Rietveld-tilpasningen brukes med andre ord til å forfine krystallstrukturen. Metoden kan også brukes til å kvantifisere mengdeforholdet mellom faser i en prøve. Dette forutsetter at krystallstrukturen til samtlige faser er kjent, samt at man vet hvilke faser som er tilstede. Med utgangspunkt i den fulle informasjonen i diffraktogrammet sammenliknes de observerte intensitetene med kalkulererte verdier for strukturen ved hjelp av en minste kvadraters metode, se likning XII [82].

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2 \quad \text{Likning XII}$$

der  $y_i^{obs}$  er den observerte intensiteten for punktet  $i$ ,  $y_i^{calc}$  er den beregnede verdiene for samme punkt,  $W_i$  er en statistisk vektingsfaktor og  $c$  er en skaleringsfaktor gitt slik at  $y_i^{calc} = c y_i^{obs}$ . For å kunne utføre tilpasningen er det også nødvendig å oppgi instrumentell informasjon som hvilken bølgelengde som ble benyttet, samt geometri på instrumentet.

---

Ekspérimentelt for å kunne gjøre en god Rietveld-tilpasning er det viktig å samle inn nok målepunkter slik at refleksprofilen kan beskrives på en god måte. Typisk vil man trenge 5-10 målepunkter over en Bragg-refleksjon [83]. Se figur 27. Videre er det nødvendig å korrigere for nullpunktsfeil og høydefeil på prøven om røntgendiffraktogrammet er samlet inn ved flat-plate-geometri. Dersom prøven som skal undersøkes er velkrystallinsk og med skarpe topper vil programvaren finneriktige korreksjoner for høydefeil og nullpunktsfeil. Derimot om prøven inneholder brede reflekser grunnet for eksempel liten partikkelstørrelse må ekstra tiltak gjennomføres. Som nevnt tidligere kan det tilsettes et referansemateriale for å korrigere for høydefeil i prøver som inneholder brede reflekser. Et velkrystallinsk referansemateriale vil gi veldig skarpe Bragg-reflekser. For at Bragg-refleksene fra både nanopartiklene og referansematerialet skal bli gode er det derfor nødvendig å gjennomføre to skann av prøven, et tilpasset nanopartiklene med lang steglengde, og et tilpasset referansemateriale med kort steglengde. Dette er illustrert i figur 27. For at skannene skal kunne relateres til hverandre blir de kjørt rett etter hverandre, uten å bevege på prøven i mellomtiden. Siden den interne standarden er velkjent vil den gi det samme diffraktogrammet for hver kjøring. Ved å korrigere for høyde- og nullpunktsfeil med utgangspunkt i diffraktogrammet for referansematerialet kan derfor korreksjonen for høyde- og nullpunktsfeil direkte overføres til prøven med brede reflekser og gi de korrekte  $2\theta$ -verdiene for Bragg-refleksjonene.



**Figur 27:** Figur som viser hvordan målepunktene for en bred Bragg-refleks (venstre) og en skarp Bragg-refleks (høyre) kan fordele seg. Av figuren ser man at målepunktene for den brede Bragg-refleksen har større innbyrdes avstand enn for den skarpe. Denne forskjellen skyldes at den optimale steglengden for nanopartikler og velkrystallinske prøver er ulik.

---

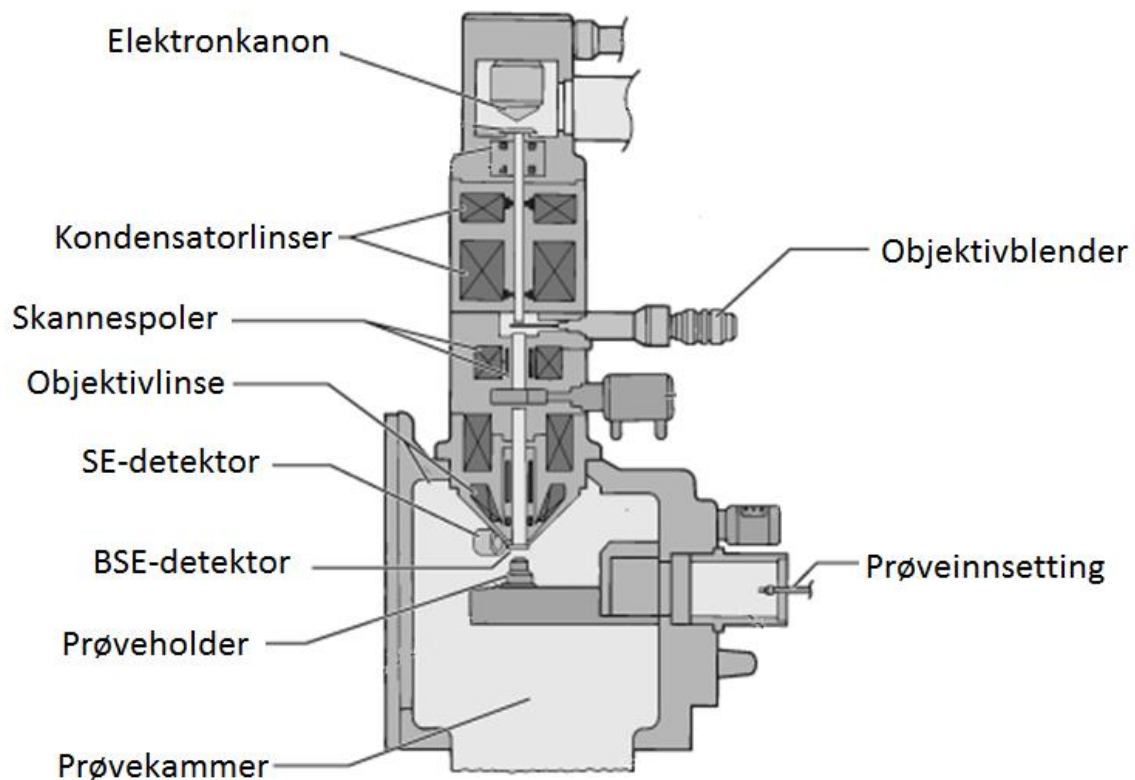
Til slutt er det viktig å være klar over at det for pulverprøver kan oppstå fortrukket orientering der enkelte Bragg-refleksjoner uteblir. Det er et resultat av at pulverprøver pakkes flatt i prøveholderen på en slik måte at enkelte Bragg-reflekser ikke blir detektert selv om de er karakteristiske for materialet. Dersom dette er problematisk kan det unngås ved å benytte andre røntgenteknikker som krever en annen form for prøvepreparering, for eksempel der pulveret pakkes i kapillærer.

## **2.3.2 Elektronmikroskopi**

Et mikroskop er et instrument som benyttes for å se på prøver det ikke er mulig å se på med det blotte øyet. I et lysmikroskop benyttes det synlig lys (fotoner) med en bølgelengde mellom 380-750 nm sammen med et linsesystem av glass for å forstørre prøven. I et elektronmikroskop benyttes det i stedet et linsesystem bestående av elektromagnetiske linser og akselererte elektroner. Elektronene kan ha en bølgelengde opptil 100 000 ganger kortere enn fotoner, og gir derfor en bedre oppløsning.

### **2.3.2.1 Sveipelektronmikroskopi**

I et sveipelektronmikroskop (SEM) sendes høyenergetiske elektroner ut fra en elektronkanon. Avhengig av instrumentet som benyttes vil elektronkanonene kunne ha ulike egenskaper tilpasset instrumentets bruksområde. For å se på nanopartikler blir det vanligvis benyttet en høyoppløselig SEM (HRSEM), med tilhørende elektronkanon av typen kaldt felts elektronkanon (CFEG). Under innflytelse av et sterkt elektrisk felt blir elektroner emittert fra en 1  $\mu\text{m}$  stor enkrytall av wolfram. En akselerasjonselektrode, der akselerasjonsspenningen kan varieres opptil 30 eV, vil videre akselerere elektronene gjennom ulike linser og blenderåpninger, som igjen bidrar til at elektronstrålen blir mer fokusert. Via forskjellige spoler vil den fokuserte elektronstrålen bli ledet i x- og y-retning slik at prøveoverflaten blir sveipet piksel for piksel, linje for linje. Ved bruk av en CFEG er det viktig at wolframkrytallen er helt fri for urenheter, og elektronkanonen er derfor plassert i et kammer som innehar vakuum rundt  $10^{-8}$  Pa [84]. Figur 28 viser oppbygningen av en SEM.



Figur 28: En forenklet skisse av oppbygningen til SEM. Figuren er hentet fra referanse [85].

Hvor stor oppløsning mikroskopet har er tett knyttet opp til hvilken akselerasjonsspenning som benyttes, samt diameteren på elektronstrålen. Høyere akselerasjonsspenning og mindre strålediameter vil begge gi bedre oppløsning. En annen begrensende faktor for oppløsningen er linsefeil. De vanligste linsefeilene er sfærisk og kromatisk aberrasjon, samt astigmatisme. Av disse igjen er det sfærisk aberrasjon som er av størst betydning. Grunnet sfærisk aberrasjon blir elektronene spredd ulikt avhengig av hvor de passerer gjennom linsa. For å redusere den sfæriske aberrasjonen benyttes en blender som blokkerer ut de mest avbøyde elektronene, det vil si de elektronene som treffer linsen i ytterkant. Moderne HR-SEM vil under optimale forhold kunne gi en oppløsning bedre enn en 1 nm. For instrumentet benyttet i det følgende arbeidet er den teoretiske oppløsningen på 1,1 nm [86].

For å kunne avbilde prøvene i en SEM er det en fordel at prøveoverflaten er elektrisk ledende og at prøven er jordet til prøveholderen, slik at det ikke oppstår oppladning på prøveoverflaten. Ikke-ledende prøver kan kun studeres ved lave spenningsforhold, eller må bli belagt med et

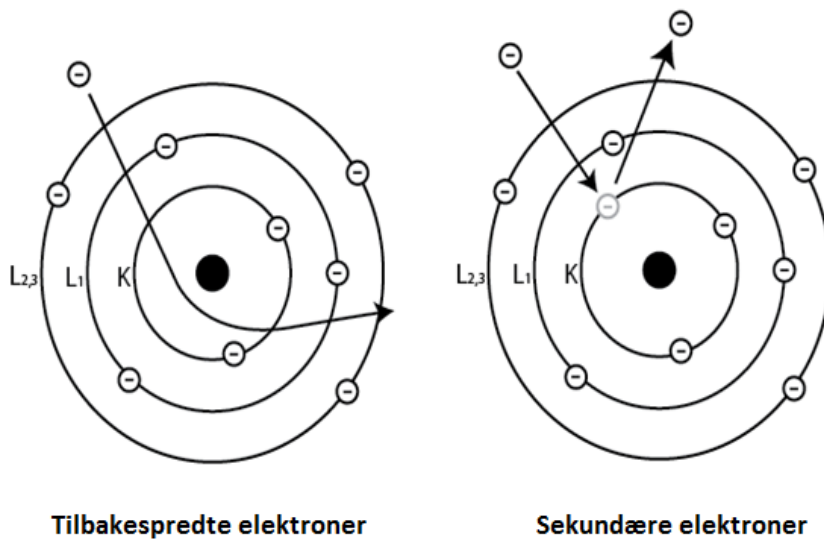
---

tynt lag elektrisk ledende film av for eksempel karbon eller gull. I en SEM er det mulig å studere prøver i både pulverform, suspensjon og bulk. Prøvekammerstørrelse vil være begrensede faktor på størrelse på objekt som skal undersøkes.

Grunnet elektronenes kraftige vekselvirkning med materie vil den høyenergetiske elektronstrålen ha begrenset bevegelseslengde i luft. Det er derfor viktig at vakuomet i SEM-kolonnen opprettholdes bedre enn  $10^{-7}$  Torr [87]. Karbonkontaminering av prøven er en annen utfordring når det kommer til elektronmikroskop. Denne form for kontaminering vil føre til begrensede muligheter for å fokusere og se på ønskede områder av prøven over tid. For å minske problemene med kontaminering blir selve systemet avkjølt ved kryogenisk kjøling. Ved store utfordringer knyttet til karbonkontaminering kan prøven bli plasmarensset. Ved å plasmarensse prøve vil man redusere mengden karbonholdige forbindelser på prøveoverflaten. For kolloidale nanopartikler kan for eksempel rester av surfaktant og løsningsmiddel bidra til kontaminering. I prosessen med plasmarensing blir gassmolekyler ionisert og eksitert til høyere energitilstander. Dette fører til dannelsen av frie ladede partikler som elektroner, protoner, ioner og frie radikaler. Dersom det er oksyngengass som blir ionisert vil det blant annet bli dannet ozon ( $O_3$ ). Ozonet vil så reagere med organiske urenheter på prøveoverflaten, og små molekyler som  $H_2O$ ,  $CO$  og  $CO_2$  vil bli dannet. Disse molekylene har relativt høyt damptrykk og vil bli ført ut av prøvekommeret samtidig som vakuum blir introdusert. For å studere nanopartikler i elektronmikroskop benyttes det ofte karbonbelagte kobbergrid, og ved bruk av denne typen grid er det viktig at ikke prøven blir plasmarensset for lenge, da dette vil kunne ødelegge prøvegridet.

### ***2.3.2.1.1 Ulike signaler og detektorer***

Når elektronstrålen treffer prøven, vil den interferere med atomene/elektronene i prøven. Dette vil gi opphav til flere typer elektronsignaler med ulik energi. Disse elektronene kan nyttiggjøres i bildedannelse og kjemisk analyse. Elektronsignalene som benyttes i bildedannelse er illustrert i figur 29.



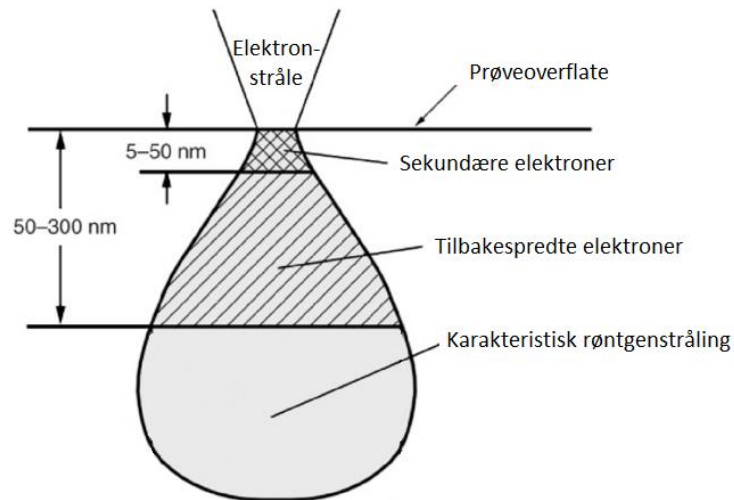
**Figur 29:** Illustrasjon av hvordan elektronene som sveipes over prøven kan interagere med prøven og gi opphav til ulike signaler som kan nyttiggjøres i bildedannelse.

I det tilfellet der de høyenergetiske elektronene fra elektronkanonen ikke interagerer med atomene i prøven skjer det en elastisk spredning, og tilbakespredte elektroner (BSE) vil detekteres. Dette er fortsatt høyenergetiske elektroner som avbøyes og sendes ut igjen med lik, eller tilnærmet lik, energimengde. Grunnet den høye energien til disse elektronene kan de trenge fler hundre nanometer ned i prøven. De tilbakespredte elektronene gjenspeiler hovedsakelig sammensetningskontrasten i prøven, der tyngre elementer sprer flere elektroner og fremstår lysere på bildet. Ved å benytte spesielle prøveholdere som muliggjør vipping av prøven er det i tillegg mulig å få en topografisk oversikt. I så tilfelle vil signalet fra prøveoverflaten vippet mot BSE-detektoren bli forsterket og fremstå lysere enn overflatene som peker bort fra detektoren [88].

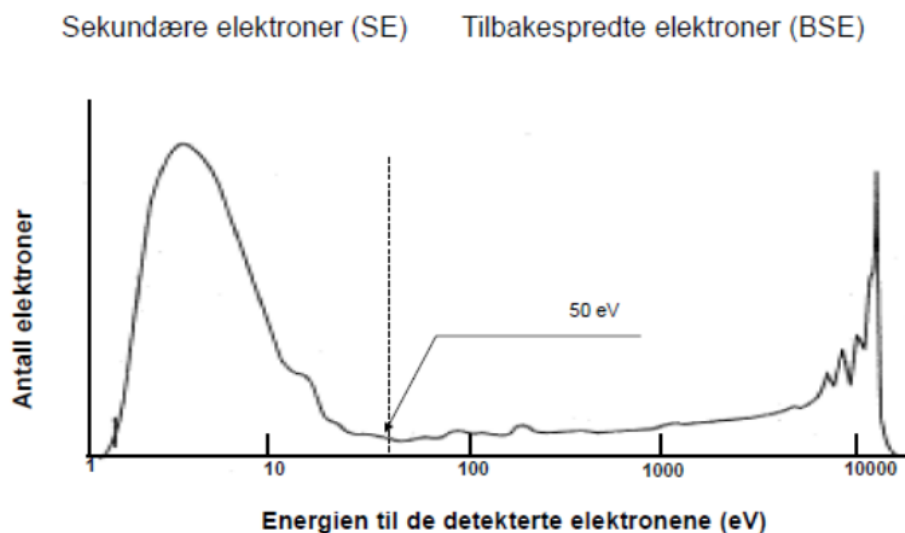
Dersom høyenergetiske elektroner i stedet vekselvirker med atomer i prøven vil sekundære elektroner (SE) frigjøres og sendes ut. Disse elektronene vil ha langt lavere energi, og kan av den grunn ikke bevege seg særlig dypt i prøven. De sekundære elektronene som detekteres stammer som regel fra en dybde på maksimalt noen titalls nanometer, og disse gir grunnlag for bildedannelse med god topografikontrast, der kanter og topper avgir flere sekundære elektroner og fremstår lysere i bildet. Hvert innkommende høyenergetisk elektron kan gi opphav til flere hundretalls sekundære elektroner, og selv de tilbakespredte elektronene kan frigjøre sekundære elektroner på vei ut av prøven. Dette fører til at oppløsningen på bilder



dannet ved hjelp av sekundære elektroner har en bedre oppløsning enn bilder dannet på bakgrunn av de tilbakespredte elektronene. Interaksjonsvolumet i prøven for de ulike elektrontypene er illustrert i figur 30, og relativ forskjell i energien til, og mengden av, sekundære og tilbakespredte elektroner er illustrert i figur 31.



**Figur 30: Illustrasjon av interaksjonsvolumet for de ulike elektrontypene som dannes i SEM. Figuren er hentet fra referanse [89]**



**Figur 31: Oversikt over relativ forskjell i energi og antall elektroner for sekundære og tilbakespredte elektroner.**

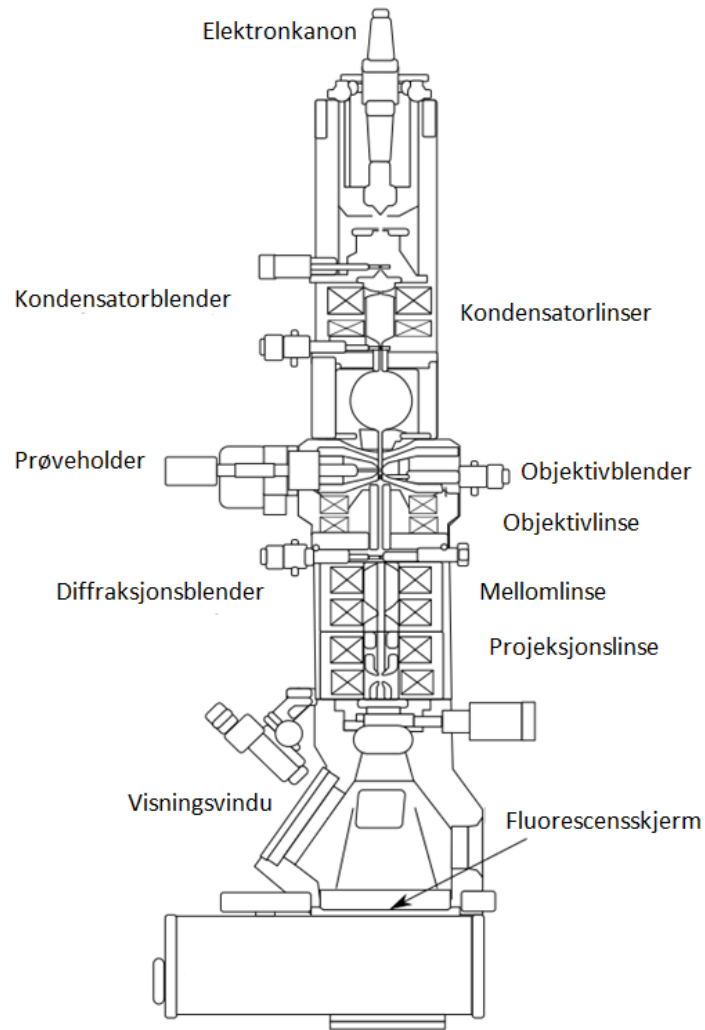
---

Foruten om å detektere disse signalene er det vanlig å ha en røntgenstråledetektor. Mer spesialiserte detektorer, som sveiptransmisjonselektronmikroskop (STEM)-detektor og fluorescensdetektor, kan også monteres til en SEM.

### **2.3.2.2 Transmisjonselektronmikroskopi**

Mye av oppbygningen og prinsippene i transmisjonselektronmikroskopi (TEM) er like som i SEM. Ved å kombinere avbildning med diffraksjon og ulike former for spektroskopi er det mulig å ta bilder av prøven, samt få informasjon om prøvens krystallstruktur og kjemiske sammensetning. Når det kommer til oppløsningen i TEM er denne, i likhet med oppløsningen i SEM, hovedsakelig begrenset av linsefeil. Særlig er det sfærisk aberrasjon, som er av størst betydning. For mikroskopet hovedsakelig benyttet i dette arbeidet er det mulig å oppnå en punktoppløsning på 1,9 Å i TEM-modus.

Når det kommer til selve instrumentet blir TEM ofte delt inn tre hovedsystemer; belysningssystemet, objektivsystemet og avbildningssystemet. Belysningssystemet er den delen av mikroskopet som omfatter elektronkilden og kondensatorlinsene. I denne delen av mikroskopet blir høyenergetiske elektroner sendt ut fra en elektronkanon mot prøveoverflaten. I hovedsak er det to typer elektronkilder som kan benyttes, en termionisk, der et filament blir varmet opp og deretter sender ut elektroner, og en feltemisjonskilde, der elektroner dras ut av tuppen på et filament ved hjelp av et ytre elektrisk potensial. Et tredje alternativ er en kombinasjon av disse to en Schottky FEG. Avhengig av instrumentet som benyttes vil akselerasjonsspenningen vanligvis kunne varieres mellom 60 – 300 kV, men for enkelte instrumenter kan denne økes til 1000 kV [79]. Videre beveger elektronene seg inn i objektivsystemet, og det er i dette systemet alt samspill mellom elektroner og prøveoverflate foregår. I motsetning til SEM, der bildeinformasjonen blir samlet inn piksel for piksel, blir bildeinformasjonen i TEM samlet inn over hele området av prøven som studeres på en gang. Via mellom- og projeksjonslinsene blir prøven eller diffraksjonsmønsteret forstørret og projisert slik at det kan ses på en fluorescerende skjerm, eller via en datamaskin [87]. En forenklet skisse av oppbygningen til TEM er vist i figur 32.



**Figur 32: En forenklet skisse av oppbygningen til TEM. Figuren er hentet fra rederase [90].**

Grunnet elektronenes høye energi er det en utfordring at områdene av prøven som studeres kan bli varme, noe som på sikt kan ødelegge prøven. For prøver som ikke er stabile under elektronstrålen må det derfor jobbes effektivt. Grunnet elektronenes kraftige vekselvirkning med materie generelt er det i tillegg nødvendig at hele systemet holdes i vakuum. Dette for å hindre at elektronstrålen spres av andre atomer og molekyler som befinner seg i luft. Vanligvis blir vakuomet holdt bedre enn  $10^{-7}$  Torr [87]. Som for prøver som studeres i SEM er det også i TEM utfordringer knyttet til karbonkontaminering på prøvens overflate. I likhet med SEM er det vanlig å benytte en plasmarensner som fjerner uønskede organiske forbindelser på prøveoverflaten før prøven studeres i TEM.

---

Som navnet transmisjonselektronmikroskop tilsier er dette en mikroskoperingsteknikk der elektronene passerer gjennom prøven og blir detektert. For at elektronene skal kunne gå gjennom prøven uten å absorberes er det ofte ønskelig at prøvetykkelsen ikke overstiger 100 nm [87]. Ved bruk av høyopløselig-TEM (HRTEM), der formålet er å avbilde gitterfrynser eller atomkolonner, er det gunstig med prøver ned mot 20 nm i tykkelse [88]. For dagens mikroskoper gjelder også at prøvene ikke kan overstige 3,0 mm i diameter, dette for å passe inn i prøveholderne [87].

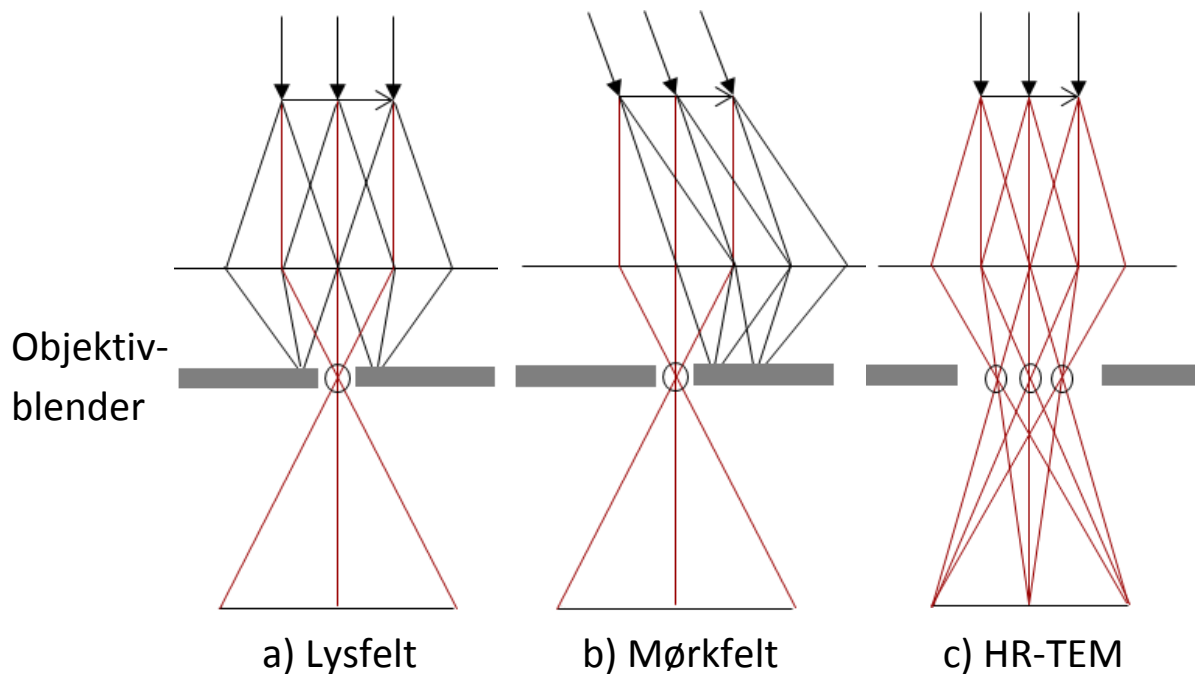
Ved bruk av TEM er det viktig å være klar over at det kun studeres en begrenset del av prøven, og det er viktig å ha i minne at resultatene ikke nødvendigvis er representative for hele prøven. For å kunne utnytte resultatene i TEM bedre er det derfor lurt å studere prøvene ved hjelp av andre teknikker først, slik at det er mulig å få en bedre oversikt over prøvens homogenitet. En mulighet er å benytte røntgendiffraksjon og sjekke at prøven er faseren, samt å studere prøven ved lavere forstørrelse i for eksempel SEM først. En annen utfordring når det kommer til bruken av TEM er at tredimensjonale objekter avbildes i to dimensjoner. For å overkomme dette er det mulig å vippe prøven under mikroskopering. Ved å nyttiggjøre seg dette er det mulig å få en bedre forståelse av hvordan prøven ser ut i tre dimensjoner.

I likhet med SEM er det mulig å få satt inn flere detektorer i en TEM. De mest vanlige er en røntgenstråledetektor, EELS og ulike typer STEM-detektor.

#### **2.3.2.2.1 *Bildekontrast***

For å oppnå gode bilder i TEM er det viktig at man justerer mikroskopet slik at man får høy kontrast når man avbilder prøver. Ofte vil kontrasten være en direkte årsak av at elektronene spres ulikt fra forskjellige atomer og at prøven varierer i tykkelse og tetthet. To hovedtyper av kontrast som kan sees i TEM er amplitudekontrast og fasekontrast. Amplitudekontrasten er et resultat av variasjon i prøvens masse, det vil si atomsammensetning og tykkelse, eventuelt en kombinasjon av disse. Selv om masse- og tykkelseskontrast er av størst interesse for ikke-krystallinske materialer vil denne typen kontrast være synlig i samtlige prøver. Avhengig av hvilke transmitterte elektroner som bidrar til bildedannelsen (elektroner i sentralstrålen eller en av de spredte strålene) skiller man mellom lysfelt- og mørkfeltavbildning, som begge er eksempler som viser amplitudekontrast (også beskrevet som diffraksjonskontrast). Ved bruk av en diffraksjonsblender kan man velge hvilke elektroner som skal bidra til bildedannelsen. Dersom blenderen kun slipper gjennom sentralstrålen vil det gi et lysfeltbilde, men hvis kun

en spredt elektronstråle bidrar til bildet vil det gi et mørkfeltbilde. I lysfeltbilder vil de områdene av prøven som sprer elektroner fremstå som mørke og områder som ikke sprer elektroner blir lyse. I mørkfeltavbildning er det motsatt. Strålegangen i lysfelt- og mørkfeltavbildning er illustrert i figur 33 a og b.

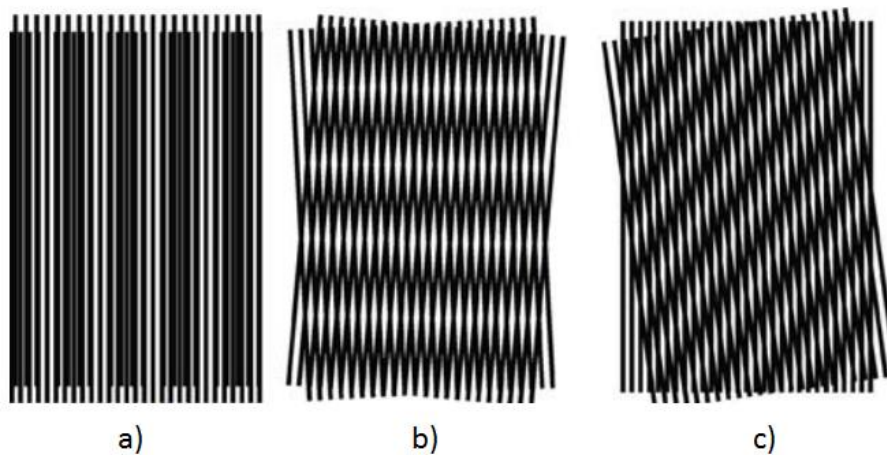


**Figur 33: Illustrasjon av hvordan strålegangen er for de ulike bildekontrastene. Figurer er hentet fra referanse [91].**

Fasekontrast er den andre typen kontrast som er vanlig å se i TEM. Denne kontrasten er et resultat av at objektivblenderen slipper gjennom flere transmitterte elektronstråler samtidig som danner et interferensmønster. Dette er skissert i figur 33 c. Fasekontrast blir ofte omtalt som et resultat av HR-TEM, men i virkeligheten vil fasekontrast være tilstede i alle TEM-bilder der mer enn to transmitterte elektronstråler bidrar i bildedannelsen. Generelt vil det ved å slippe gjennom flere elektronstråler være mulig å oppnå bedre oppløsning på bildet. Fasekontrast ved store forstørrelser gjør det mulig å avbilde atomplan og gitterfrynser. Gitterfrynserne som avbildes er et direkte resultat av nevnte interferensmønster som dannes når to eller flere transmitterte elektronstråler slippes gjennom objektivblenderen. De parallelle gitterfrynserne vil ha innbyrdes avstand lik planavstanden i gitterstrukturen multiplisert med mikroskopforstørrelsen.

---

Som nevnt avbilder TEM prøvene i to dimensjoner. For prøver med lik gitterstruktur gjennom hele prøvetykkelsen vil gitterfrynsene som avbildes representere hele dybden av prøven. For prøver som består av ulike faser, eventuelt ulike orienteringer av samme fase, vil ulike sett av gitterfrynser avbildes oppå hverandre. Dette vil kunne gi opphav til nye interferensmønstre, såkalte moarémønstre [87]. Moarémønstre oppstår enten ved at gitterstrukturer med ulik planavstand overlapper, ved at gitterstrukturer ligger rotert i forhold til hverandre, eller en kombinasjon av disse.. For partikler med kjerne-skall-struktur som avbildes i to dimensjoner vil det naturlig bli en overlapping av kjernens og skallets gitterstruktur under avbildning. Denne overlappingen vil kunne gi opphav til moarémønstre. Ulike typer moarémønstre er illustrert i figur 34.

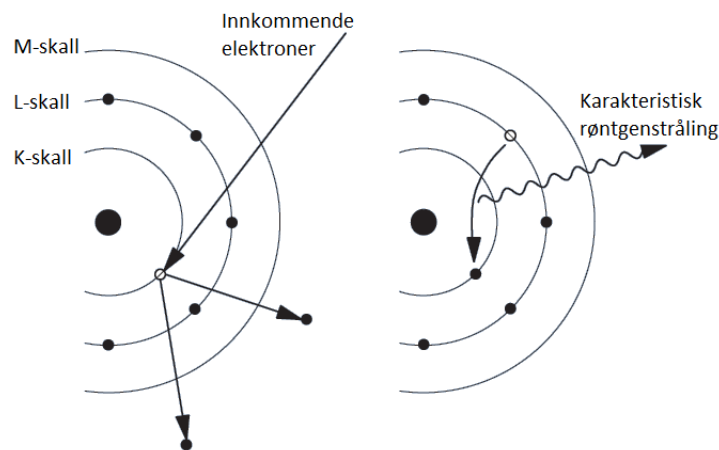


**Figur 34:** Ulike moarémønstre som oppstår ved a) overlapping, b) rotasjon og c) overlapping og rotasjon av gitterstrukturene i forhold til hverandre. Figuren er hentet fra referanse [87].

### 2.3.2.3 Energidispersibel spektroskopi

Energidispersibel spektroskopi (EDS) er en teknikk benyttet for å studere den kjemiske sammensetningen til en prøve. EDS-detektoren fanger opp fotoner som emitteres grunnet elektronforflytninger innad i hvert enkelt atom i prøven. Forflytningen av elektroner oppstår når høyenergetiske elektroner fra en innkommende elektronstråle overfører energi til, og frigjør, et elektron fra atomets indre elektronskall. I fravær av det indre elektronet vil et annet elektron fra et utenforliggende elektronskall falle ned i tomrommet. I denne prosessen vil energiforskjellen tilsvarende elektronets posisjon i det utenforliggende og indre elektronskallet generere røntgenstråler. Dette er illustrert i figur 35. Hver atomtype har sine karakteristiske energinivå, og røntgenstrålene som sendes ut er derfor karakteristiske for disse.

Prinsippet er tilsvarende det som skjer i et røntgenrør under røntgenkarakterisering (kapittel 2.3.1). Ved å nyttiggjøre seg av de karakteristiske røntgenstrålene gir EDS informasjon om den kjemiske sammensetningen til prøven. I EDS-spekteret blir intensitetene til de ulike toppene benyttet som grunnlag for kvantitativt å bestemme sammensetningen av prøven. Ved bruk av EDS er det viktig å være klar over at ulike signaler kan overlappe dersom de stammer fra røntgenstråler med relativt lik energi. I tillegg kan detektordødtid, som er den tiden fra et signal detekteres til det registreres, føre til at signaler som detekteres med korte mellomrom kan registres som kun et signal med summert intensitet. I kombinasjon med SEM eller STEM vil EDS-analyser muliggjøre kartlegging av hvor i prøven de karakteristiske røntgenstrålene har sitt opphav.



Figur 35: Skisse av hvordan karakteristiske røntgenstråler oppstår.

#### 2.3.2.4 Sveiptransmisjonselektronmikroskopi

Sveiptransmisjonselektronmikroskopi (STEM) er en mikroskoperingsteknikk som kombinerer prinsippene fra SEM og TEM. Det er mulig å benytte spesialiserte STEM-instrumenter, men mer vanlig er det å montere en eller flere STEM-enheter i tilknytning til de tradisjonelle SEM- og TEM-instrumentene. Som i SEM blir en fokusert elektronstråle sveipet over prøven piksel for piksel i et rutemønster, men siden det primært ses på transmitterte elektroner i STEM må prøvene, i likhet med de som studeres i TEM, være elektrontransparente. Som for vanlig TEM er det mulig å nyttiggjøre amplitudekontrast, med både lysfelt- og mørkfeltavbildninger i STEM. Foruten de transmitterte elektroner er det mulig å detektere karakteristiske

---

røntgenstråler og utføre EELS. I tillegg er det mulig å detektere SE og BSE, men dette er ikke like vanlig. En fordel med STEM er muligheten for å detektere flere signaler parallelt, og på den måten samle inn komplementerende informasjon fra nøyaktig samme skann [92]. Selv om STEM-i-SEM vanligvis brukes ved maksimal akselerasjonsspenning (20-30 kV), regnes STEM-i-SEM som en lavvoltage-teknikk. Det kommer av at ved bruk av STEM-i-TEM benyttes en akselerasjonsspenning på flere hundre kilovolt [93]. Den høye akselerasjonsspenningen vil gi en markant bedre oppløsning for STEM-i-TEM enn STEM-i-SEM.



### 3. Eksperimentelt

I det påfølgende kapittelet vil det bli gjort rede for de eksperimentelle detaljene som omfatter syntese av nanopartikler med nominell sammensetning  $Pt_{1-x}Rh_x$  via polyolsyntesen, samt hvordan disse har blitt karakterisert.

#### 3.1 Kjemikalieoversikt

Samtlige kjemikalier benyttet i syntesearbeidet er brukt som levert fra leverandør, og står oppgitt i tabell 5.

Tabell 5: Oversikt over kjemikaliene benyttet i arbeidet.

Kjemikalie	Forkortelse	Kjemisk formel	Molar masse [g/mol]	Renhet	Leverandør
Rhodium(III)-acetylacetonate	Rh(acac) <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> Rh	400,23	97 %	Sigma-Aldrich
Platina(II)-acetylacetonate	Pt(II)(acac) <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Pt	393,29	97 %	Sigma-Aldrich
Polyvinylpyrrolidone	PVP	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>x</sub> * <sup>1</sup>	111,14	Ikke oppgitt	Sigma-Aldrich
1,4-butandiol	-	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	99 %	Sigma-Aldrich
Etylenglykol	-	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,07	99,8 %	Sigma-Aldrich
Aceton	-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	GPR	VWR
Kloroform	-	CHCl <sub>3</sub>	119,38	AnalaR	VWR
				RECTAPUR	
				NORMAPUR	
Etanol	-	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	AnalaR	VWR
				NORMAPUR	
Argongass 5.0	Ar	Ar	39,95	5.0 * <sup>2</sup>	AGA

\*<sup>1</sup> Repeterende enhet 10.000; \*<sup>2</sup> 99,999 % renhet

## 3.2 Syntese av nanopartikler via polyolmetoden

Mono- og bimetalliske nanopartikler av platina og rhodium ble syntetisert via polyolmetoden. I syntesene av Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> nanopartikler ble x variert mellom 0 og 1. Avhengig av verdien til x ble de metalliske forløperne Rh(III)(acac)<sub>3</sub> og Pt(II)(acac)<sub>2</sub> veid ut slik at den totale mengden metall ble 0,2 mmol. Surfaktanten som ble benyttet var PVP, og forholdet mellom metall og PVP ble variert mellom 1:1 og 1:100. Som løsningsmiddel ble det benyttet 20 mL av enten 1,4-butandiol (CH<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) eller etylenglykol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). Samtlige synteser er oppsummert med reaktanter og andre synteseparametere i tabell 6.

Tabell 6: Oversikt over utførte synteser av Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> nanopartikler.

Nominell sammen-setning	Pt(acac) <sub>2</sub> [mmol]	Rh(acac) <sub>3</sub> [mmol]	PVP [mmol]	Løsnings-middel [mL]	Reaksjons-temperatur [°]	Reaksjons-tid [t]
<b>Pt</b>	0,2		2	20 <sup>*3</sup>	200, 220	2
	0,2		20	20 <sup>*3</sup>	220	2
<b>Pt<sub>0,25</sub>Rh<sub>0,75</sub></b>	0,05	0,15	2, 20	20 <sup>*3</sup>	220	2
<b>Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub></b>	0,1	0,1	2	20 <sup>*3</sup>	180	0,5
	0,1	0,1	2	20 <sup>*3</sup>	190	2, 5
	0,1	0,1	2	20 <sup>*3</sup>	200	0,5, 1, 2, 5
	0,1	0,1	2	20 <sup>*3</sup>	220	1, 2, 5
	0,1	0,1	0,2, 2, 6, 14, 20	20 <sup>*3</sup>	220	2
	0,1	0,1	2	20 <sup>*3</sup>	230	1, 2 <sup>*1</sup> , 5, 10
	0,1	0,1	2	20 <sup>*4</sup>	150	2
	0,1	0,1	2	20 <sup>*4</sup>	160	1 <sup>*2</sup> , 2 <sup>*2</sup> , 5
	0,1	0,1	0,2	20 <sup>*4</sup>	160	1, 2 <sup>2</sup>
	0,1	0,1	6, 14, 20	20 <sup>*4</sup>	160	2
	0,1	0,1	2	20 <sup>*4</sup>	170	2
	0,1	0,1	2	20 <sup>*4</sup>	180	2
	0,1	0,1	2	20 <sup>*4</sup>	190	1 <sup>*2</sup> , 2 <sup>*2</sup> , 5
0,1	0,1	0,2	20 <sup>*4</sup>	190	1 <sup>*2</sup> , 2 <sup>*2</sup>	
0,1	0,1	20		190	2	
<b>Pt<sub>0,75</sub>Rh<sub>0,25</sub></b>	0,15	0,05	2, 20	20 <sup>*3</sup>	220	2
<b>Rh</b>		0,2	2	20 <sup>*3</sup>	200, 220	2
		0,2	20	20 <sup>*3</sup>	220	2

\*1) Repetert 4 ganger; \*2) Repetert 2 ganger; \*3) 1,4-butandiol; \*4) Etylenglykol

---

Metallforløper(e), surfaktant og løsningsmiddel ble veid ut i ønskede mengder og tilsatt til en trearmet, 250 mL rundkolbe. Kolben ble så plassert i en varmeblokk tilknyttet en varme- og magnetplate. Via den ene glassarmen til rundkolben ble det tilført argongass (Ar 5.0), og i den andre glassarmen ble det plassert et K-type termoelement. For å hindre eventuelle reaksjoner mellom termoelementet og løsningen ble termoelementet forseglet i et glassrør. Ved å endre temperaturen på varmeplata ble også temperaturen til varmeblokka styrt, og via termoelementet ble temperaturen i selve løsningen logget på en Fluke 54-II temperaturlogger.

Under magnetisk omrøring ble metallet og surfaktanten løst i det aktuelle løsningsmiddelet og varmet til løsningen nådde 150°C. For å forsikre at løsningen ble homogen før nukleeringsprosessen begynte, samt for å fjerne eventuelle forurensninger som vann og oksygen, ble løsningen holdt ved denne temperaturen i 15 minutter. Deretter ble løsningen varmet opp til den aktuelle reaksjonstemperaturen (160 – 230 °C). For at oppvarmingen skulle gå så raskt som mulig ble rundkolben flyttet over til en annen, forhåndsoppvarmet varmeplate. For å hindre avdamping av løsningen, samt grunnet løsningsmidlenes toksisitet, ble det på dette tidspunktet koblet på en kjøler til den tredje, og siste, glassarmen på rundkolben. For å kontrollere at det ikke var noen lekkasjer i synteseoppsettet ble det koblet en glassbeholder med silikonolje til kjølefella. Dersom argongassen ikke boblet gjennom silikonoljen tydet det på at oppsettet var lekk, og et feilsøk ble gjennomført for å finne lekkasjen. Hele syntesearbeidet ble utført i avtrekksskap for å hindre inhalering av løsningsmidlene dersom en lekkasje skulle oppstå. Da løsningen nådde den ønskede reaksjonstemperaturen, som i arbeidet har variert mellom 150 – 230 °C, startet tidtakingen av selve reaksjonstiden. Denne ble variert mellom 0,5-5 timer. For å minske varmetapet til omgivelsene, samt for å hjelpe til og holde temperaturen konstant i hele systemet, ble rundkolben dekket med kvartsull og aluminiumsfolie. Gjennom syntesen ble temperaturen holdt konstant ved ønsket reaksjonstemperatur +/- 2 °C. Synteseoppsettet som ble benyttet under arbeidet er avbildet i figur 36.



**Figur 36: Synteseoppsett for polyolmetoden. Rundkolben er tildekket med kvartsull og aluminiumsfolie. Til rundkolbene r det festet et inntak for argongass, en kjølefelle og temperaturen i løsningen blir logget med en temperaturlogger. Hele oppsettet er plassert i avtrekk.**

Etter endt syntesetid ble kvartsullen og aluminiumsfolien fjernet, og løsningen ble avkjølt til romtemperatur under magnetisk omrøring og inerte betingelser. For å fjerne overflødig løsningsmiddel og surfaktant, samt eventuelle rester av ubrukt metallforløper, ble løsningen vasket tre ganger i aceton som også fungerte som flokkuleringsmiddel. Løsningen ble fordelt i fire sentrifugerør, og aceton ble tilsatt i forholdet 3:1 til løsningen. Sentrifugering ble utført på en Beckman Coulter Allegra X-22R Centrifuge i fem minutter ved 5000-15000 rpm. Siden fargen på supernatanten sier noe om hvorvidt det foreligger ureagert metallforløper i løsningen ble denne notert før den ble pipettert av. For andre og tredje vaskesyklus ble nanopartiklene fordelt i kun to sentrifugerør. Etter siste vaskesyklus ble nanopartiklene dispergert i kloroform og overført til et prøveglass.

### 3.3 Kinetikkeksperimenter

For å få en indikasjon på hvilken hastighet ren platina og ren rhodium reduseres i forhold til hverandre under polyolsyntesen ble det for utvalgte  $Pt_{1-x}Rh_x$  -synteser, der x ble satt til 0 eller 1, utført kinetikkeksperimenter. For å få autentiske resultater ble kinetikkeksperimentene utført under samme betingelser som for de øvrige syntesene, beskrevet i kapittel 3.2.

Underveis i syntesene ble det tatt ut små mengder prøve slik at fargen på løsningen kunne studeres og sammenliknes ved ulike tidspunkt i synteseruta. For å ta ut løsning underveis var det nødvendig å løfte vekk glassrøret som inneholdt termoelementet slik at det ble mulig å hente ut løsning via en glasspipette. En oversikt over reaktanter og synteseparametere som ble benyttet i kinetikkesperimentene er oppgitt i tabell 7.

**Tabell 7: Oversikt over de ulike kinetikkesperimentene som ble utført.**

<b>Metall</b>	<b>Pt(acac)<sub>3</sub> / Rh(acac)<sub>2</sub> [mmol]</b>	<b>PVP [mmol]</b>	<b>Butandiol [mL]</b>	<b>Etylenglykol [mL]</b>	<b>Reaksjonstemperatur [°]</b>
<b>Pt</b>	0,2	2	20		200
	0,2	20	20		200
	0,2	0,2		20	190
	0,2	20		20	190
	0,2	2		20	160
<b>Rh</b>	0,2	2	20		200
	0,2	20	20		200
	0,2	0,2		20	190
	0,2	20		20	190
	0,2	2		20	160

### 3.4 Karakterisering av nanopartikler

For å karakterisere nanopartiklene av Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> ble det benyttet flere teknikker. Prøvepreparering og tekniske detaljer for de ulike instrumentene benyttet i karakteriseringsarbeidet er beskrevet.

#### 3.4.1 Pulverrøntgendiffraksjon

PXRD var den mest brukte teknikken for å karakterisere nanopartiklene i denne studien. Fra de innsamlede dataene ble akselengde og partikkelstørrelse studert, samt at det ble utført faseidentifikasjon. Prøveprepareringen ble gjennomført ved at en del av de kolloide nanopartiklene ble pipettert ut til en morter og lufttørket i denne. Etter at kloroformen var fordampet ble det tilsatt en standard av typen silisium NIST til de tørkede nanopartiklene. Disse ble så blandet og knust i en morter før det ble tilsatt etanol. En konsentrert løsning av

---

nanopartikler, silisium og etanol ble så pipettert ut og drypt på en røntgenplate med silisiumtopp.

Røntgendiffraktogram av nanopartiklene ble samlet inn ved bruk av et Bruker D8 Discover diffraktometer med Bragg-Brentano geometri. Røntgenstrålen som ble benyttet kom fra en kobberanode med en Ge(111)-monokromator, slik at det kun ble benyttet Cu Ka1 stråling med bølgelengden 1,540598 Å. De reflekterte røntgenstrålene ble detektert av en LynxEye detektor. Hver prøve ble målt to ganger; en gang optimalisert for nanopartikler og den andre gangen optimalisert for internstandard silisium NIST. Målingen beregnet på nanopartiklene ble utført med en steglengde på 0,1 °, mens målingene for å detektere silisium NIST ble gjennomført med en steglengde på 0,016 °. Det totale skanneområdet gikk fra 30-95 °.

Faseidentifikasjon, akselengdeberegninger og krystallittstørrelsesberegninger ble utført ved hjelp av Rietveld-metoden i TOPAS [94]. Krystallittstørrelsesberegningene ble i tillegg vurdert beregnet for hånd ved hjelp av Scherrer-likningen, men siden Scherrer tar utgangspunkt i en refleksjon og TOPAS benytter hele diffraktogrammet ble kun sistnevnt benyttet. For å kunne utføre Rietveld-tilpasningene ble røntgenstrålens bølgelengde, data for diffraktometer og detektor lagt inn. I tillegg ble informasjon om platina eller rhodiums tilnærmede akselengder og romgrupper med tilhørende atomkoordinater, samt den interne standardens, silisium NISTs, faktiske akselengder og romgrupper med tilhørende atomkoordinater lagt inn i programmet. Via tilpasningene ble bakgrunnsstøy, høydefeil, nullpunktsfeil, akselengder og partikkelstørrelse forfinet i forhold til Rietvelds minste kvadraters metode. Fra tilpasningene ble det i tillegg regnet ut usikkerheter. For at verdiene skulle reflektere den reelle usikkerheten, og ikke bare de matematiske, er det etablert i gruppa at de beregnede verdiene må multipliseres med fire.

### **3.4.2 Elektronmikroskopi**

For å studere prøvene i elektronmikroskop ble den kolloide løsningen fortynnet med kloroform. Mengden kloroform som ble benyttet varierte for de ulike prøvene. Tre dråper av den fortynnete løsningen ble deretter drypt ned på baksiden av et kobbergrid av typen Holy Carbon - Cu, 300 mesh, 50 micron fra Electron Microscopy Sciences. Disse prøvene ble benyttet både for SEM- og TEM-karakteriseringer.

---

### 3.4.2.1 Sveipelektronmikroskopi

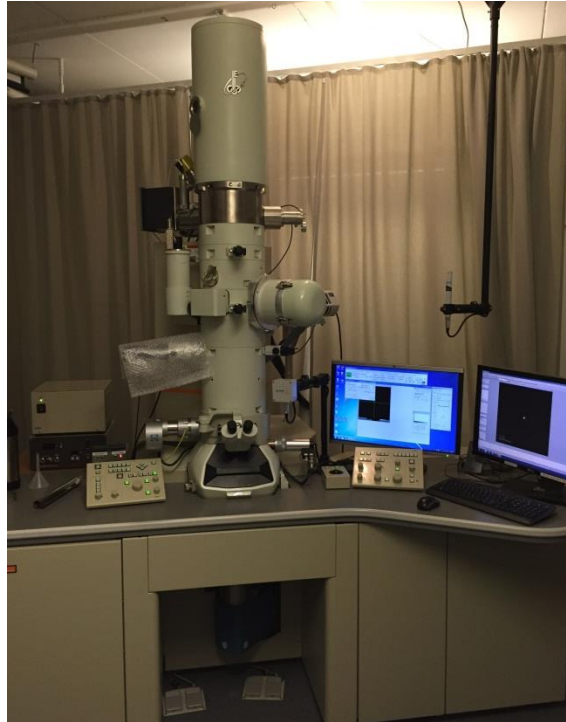
SEM-instrumentet som ble benyttet var av typen HITACHI SU8230 Ultra High Resolution Cold FE-SEM, og er avbildet i figur 37. For å minske karbonkontaminering av prøvene ble samtlige prøver renses av en plasmarenses før mikroskopering. Plasmarensesen var plassert i tilknytning til prøvekommeret og ble programmert til å gjennomføre en syklus a 30 sekunder ved 20 W. Den karakteristiske gassen som ble benyttet var oksygen fra luft. For å avbilde prøvene ble hovedsakelig STEM-detektoren benyttet, men både SE og BSE detektoren ble tidvis benyttet for å lette opplinjeringen av instrumentet. For å studere bildene tatt med SEM ble programvaren Image J [95] anvendt.



**Figur 37:** Bilde av SEM-en som har blitt brukt i arbeidet, en HITACHI SU8230 Ultra High Resolution Cold FE-SEM.

### 3.4.2.2 Transmisjonselektronmikroskopi

TEM-instrumentet JEOL JEM 2100F, se figur 38, operert ved en akselerasjonsspenning på 200 kV, ble benyttet i arbeidet. En prøveholder av typen beryllium dobbeltilt ble brukt. Denne ble plassert i prøvekommeret, som deretter ble pumpet ned til vakuum. For å hindre vibrasjoner fra luft og lyd ble kammeret forsegleet under mikroskoperingen. Deretter ble mikroskopet opplinjert. For avbildning av prøvene ble det benyttet et Gatan Orius SC 200D, 14-bit, 11-megapiksel CCD-kamera. Bildedataene ble senere bearbeidet i programvaren Gatan Digital Micrograph. EDS-analyser ble gjennomført med en sensor av typen Oxford X-Max<sup>N</sup> 80T og programvaren AZtec [96].



**Figur 38:** Bilde av TEM-instrumentet som er benyttet i arbeidet, en JEOL JEM 2100F.

#### ***3.4.2.2.1 Sveiptransmisjonselektronmikroskopi***

STEM ble utført på FEI Image Corrected Titan3<sup>TM</sup> G2 60-300 S/TEM. Instrumentet er utstyrt med en feltemisjons elektronkanon, monokromator og  $C_s$ -bildekorrektur som gjør instrumentet optimalt for å studere prøver ved hjelp av STEM. I tillegg ble STEM-detektoren på instrumentet JEOL JEM 2100F benyttet.

### **3.4.3 Kjemisk analyse**

Utvalgte prøver av PtRh ble sendt til Mikroanalytischen Laboratorium Kolbe (Mikrolab) i Tyskland for kjemisk analyse. Der ble prøvene analysert ved induktivt kopleet plasma massespektroskopi (ICP/MS).



---

## 4. Resultater

I det følgende kapittelet vil de eksperimentelle resultatene bli lagt frem. Først vil resultater knyttet til systemet Pt/Rh-PVP-1,4-butandiol bli presentert. I dette systemet har det vært særlig fokus på resultater som kan belyse grunnstoffordelingen av platina og rhodium i partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ . I tillegg vil metall:PVP-forholdets påvirkning av partiklenes akselengde bli presentert. Deretter vil resultater knyttet til Pt/Rh-PVP-etylenglykol-systemet bli gjennomgått. Til slutt vil karakteriseringsteknikkene SEM og TEM benyttet i forbindelse med karakterisering av nanopartikler bli evaluert opp mot hverandre.

### 4.1 Systemet Pt/Rh-PVP-1,4-butandiol

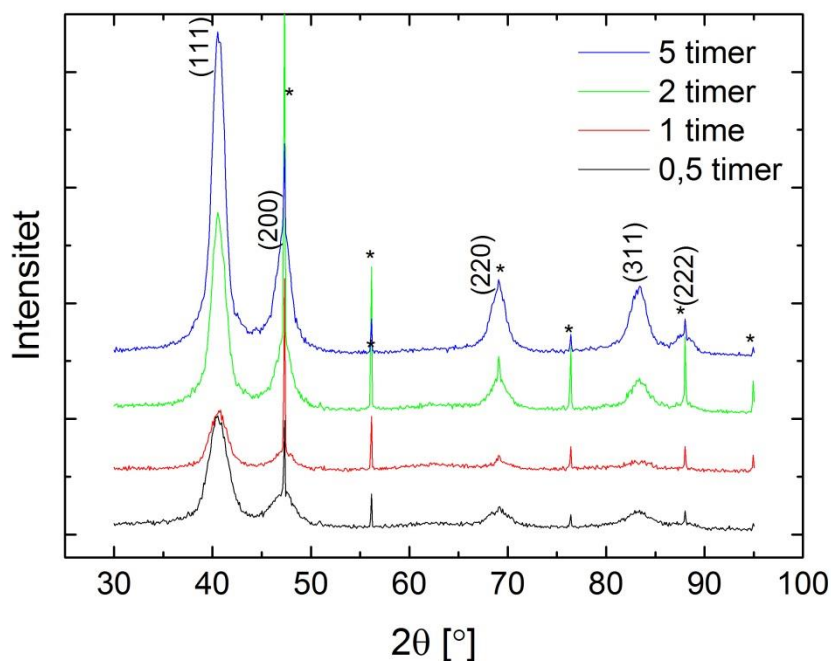
#### 4.1.1 Undersøkelse av grunnstoffordelingen av Pt og Rh i $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ -partikler

Etter indikasjoner fra Muris arbeid [49] om at akselengden til  $Pt_{1-x}Rh_x$  ble forlenget ved økt reaksjonstid og -temperatur for en gitt nominell sammensetning har grunnstoffordelingen til platina og rhodium blitt forsøkt kartlagt. I ulike forsøksserier har reaksjonstemperaturen og -tiden blitt endret hver for seg. Totalt sett har reaksjonstemperaturen blitt variert mellom 0,5 – 10 timer og reaksjonstemperaturen mellom 190 – 230 °C. Alle andre synteseparametere ble holdt konstant i disse forsøksseriene. Det vil si at metall:PVP-forholdet har vært 1:10, med henholdsvis 0,2 mmol metall og 2 mmol PVP, og mengden 1,4-butandiol 20 mL. For samtlige prøver har pulverrøntgendiffraktogrammene vært utgangspunkt for Rietveld-beregninger av akselengde og krystallittstørrelse.

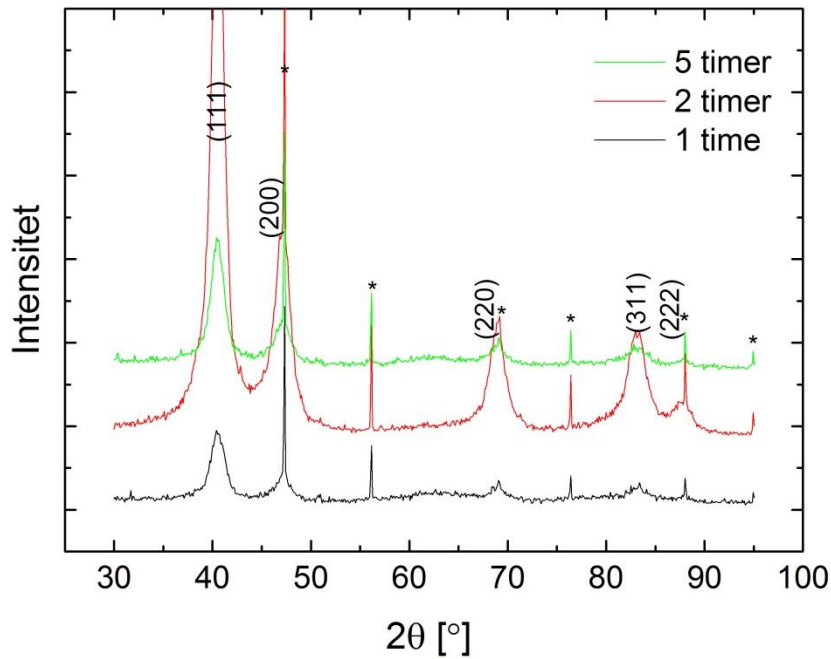
##### 4.1.1.1 Hvordan reaksjonstid påvirker grunnstoffordelingen

Tre forsøksserier av  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  der reaksjonstemperaturen har blitt holdt konstant ved 200 °C, 220 °C eller 230 °C har blitt syntetisert. Reaksjonstiden har for samtlige prøver har vært 1, 2 og 5 timer. I tillegg ble det for reaksjonstemperaturene 200 °C og 230 °C utført synteser med henholdsvis 0,5 og 10 timers reaksjonstid. Pulverrøntgendiffraktogrammene for alle prøvene i de tre seriene er gjengitt i figurene 39 – 41. I figurene er Bragg-refleksene fra  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$

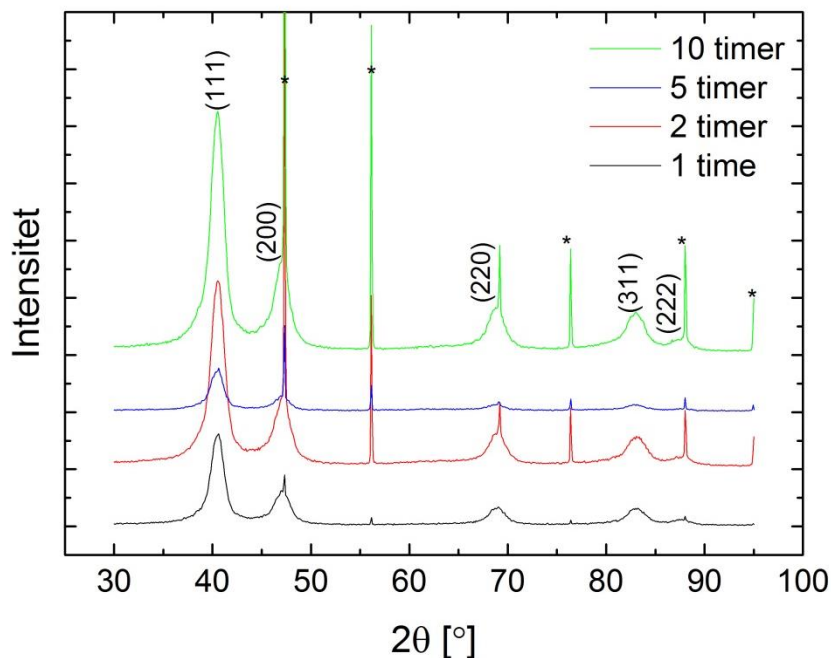
indeksert med (hkl)-verdier og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i PXRD-mønstrene ble akselengdene beregnet. Verdiene for akselengdene med sine respektive usikkerheter er plottet i figurene 42 – 44.



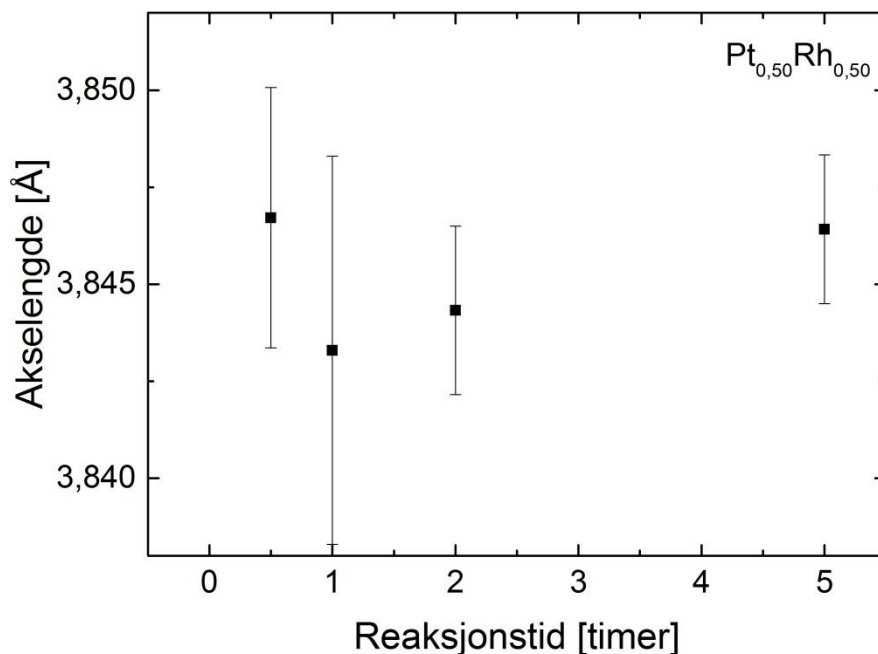
**Figur 39:** PXRD-mønstre for den nominelle sammensetningen Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> syntetisert ved 200 °C der reaksjonstiden er variert mellom 0,5 – 5 timer. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



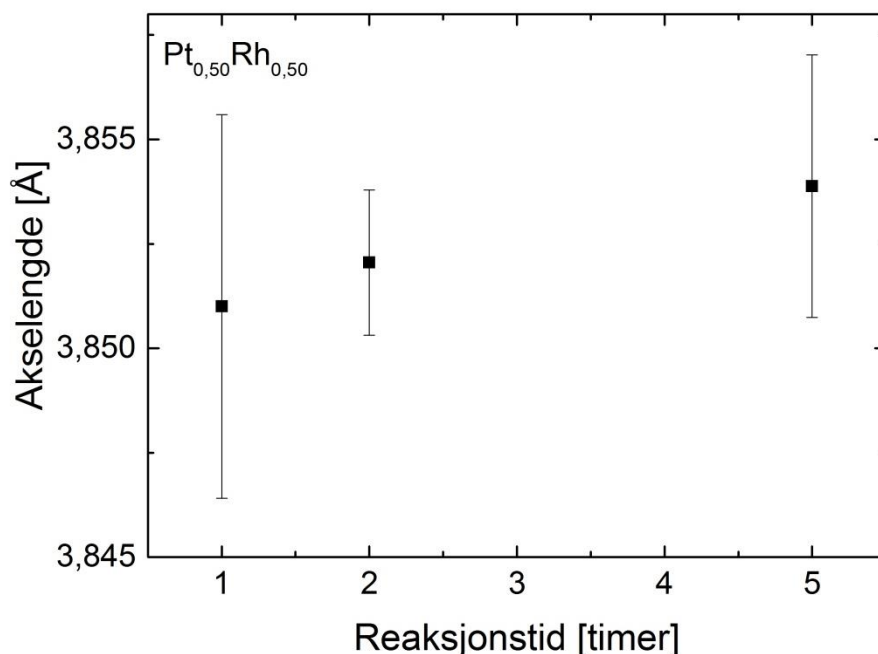
Figur 40: PXRD-mønstre for den nominelle sammensetningen Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> syntetisert ved 220 °C der reaksjonstiden er variert mellom 1 – 5 timer. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



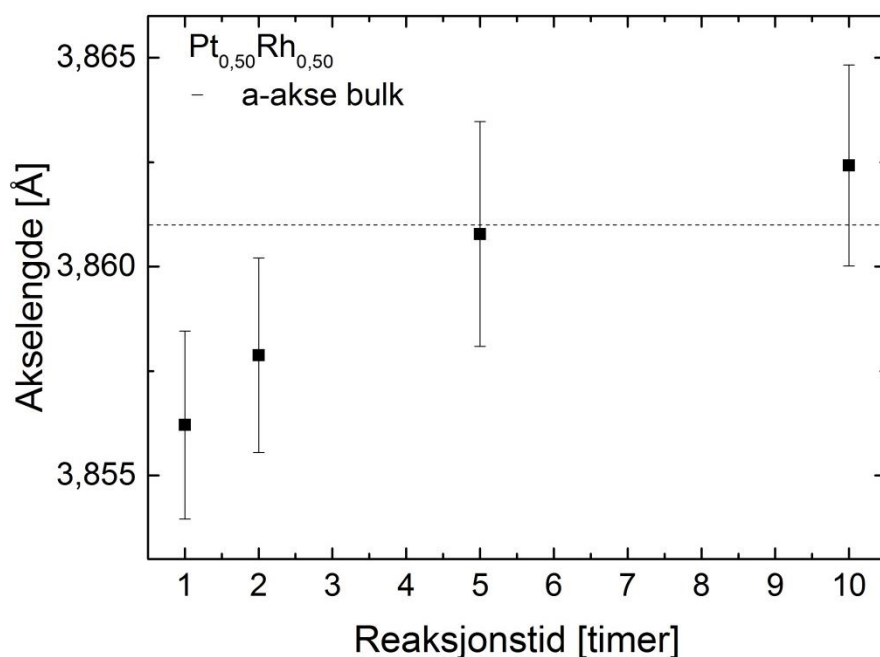
Figur 41: PXRD-mønstre for den nominelle sammensetningen Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> syntetisert ved 230 °C der reaksjonstiden er variert mellom 1 – 10 timer. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 42: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 200 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 39. Den store usikkerheten for prøvene syntetisert i 0,5 og 1 time skyldes lite prøve tilgjengelig for PXRD-analysen.



Figur 43: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 220 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 40. Den store usikkerheten for prøvene syntetisert i 1 og 5 timer skyldes lite prøve tilgjengelig for PXRD-analysen.

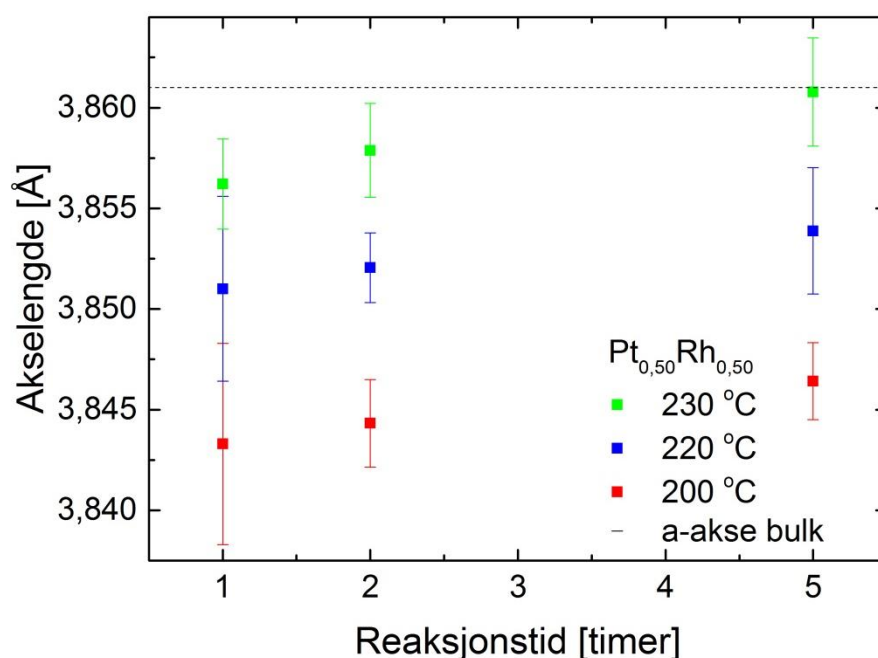


**Figur 44:** Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert ved 230 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 41. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.

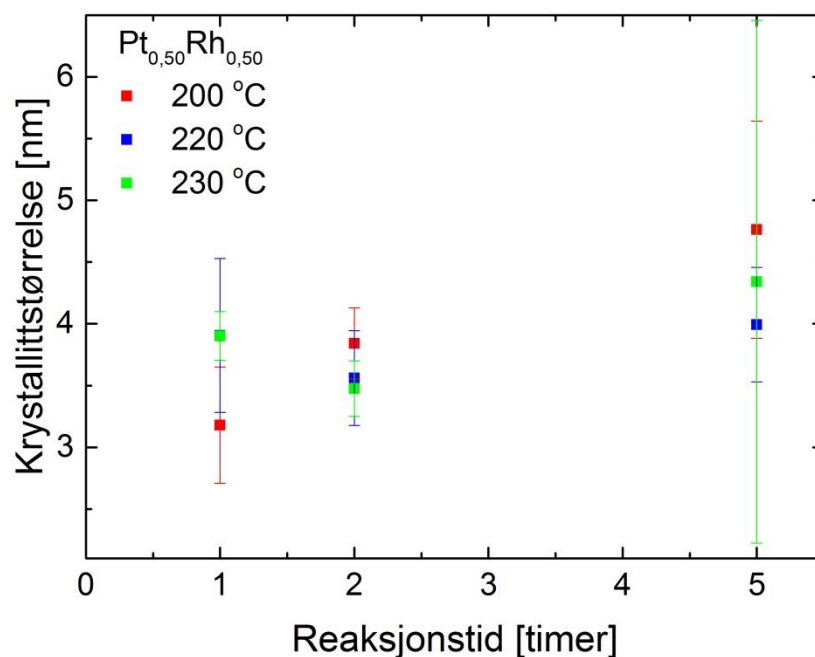
Ved å studere de tre samleplottene av PXRD-mønstrene for  $\text{Pt}_{1-x}\text{Rh}_x$  syntetisert ved ulike reaksjonstemperaturer er det tydelig at samtlige prøver er faserene med en gitterstruktur av typen ccp. Plottene for tilhørende akselengder viser alle at akselengden øker tilnærmet lineært mellom reaksjonstidene 1 – 5 timer. Selve økningen er 0,003 Å, 0,003 Å og 0,005 Å for henholdsvis 200 °C, 220 °C og 230 °C. Den største tilhørende usikkerheten ved samme reaksjonstemperatur er henholdsvis 0,005 Å, 0,005 Å og 0,003 Å. Det er kun ved reaksjonstemperaturen 230 °C at økningen i akselengde er større enn usikkerheten, og det er derfor kun ved denne reaksjonstemperaturen at økningen i akselengde kan anses som reell. Videre, mot reaksjonstiden 10 timer for samme temperatur fortsetter akselengden å øke, dog ikke like markant. Ved reaksjonstiden 200 °C ligger akselengdens verdi høyere enn ved høyere reaksjonstemperatur. Dette avviket er ikke fullstendig forstått. Etter 10 timers reaksjonstid ved 230 °C øker ikke lenger akselengden lineært, og det kan se ut til at akselengdens verdi flater ut (3,862 Å.) Av alle prøvene i de tre forsøksseriene er det prøven syntetisert ved 230 °C i 5 timer som gir en akselengde nærmest gjennomsnittlig akselengde for  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  i bulk (tabell 1).

Det er verdt å merke seg at kjøreprogrammet som definerte steglengden og skanneområdet for pulverrøntgenkarakterisering ble endret underveis. De første prøvene som ble syntetisert ble i utgangspunktet karakterisert med et eldre kjøreprogram som ikke viste seg å være optimalt. Ved kjøring av disse prøvene med det nye kjøreprogrammet var mengden prøve tilgjengelig betraktelig redusert, noe som førte til at Bragg-refleksene i de nye pulverrøntgendiffraktogrammene ikke fikk så sterke intensiteter. Dette er synlig i Rietveld-tilpasningene, der de aktuelle usikkerhetene er markant større i forhold til prøver som kun er karakterisert en gang med det nye kjøreprogrammet. Av de nevnte prøvene over gjelder det partiklene syntetisert i 0,5 og 1 time ved 200 °C og partikler syntetisert i 1 og 5 timer ved 220 °C. Dersom dette tas med i betraktning, og de aktuelle prøvene hadde hatt nok partikler igjen til å bli tilfredsstillende karakterisert med det nye kjøreprogrammet er det trolig at usikkerhetene hadde blitt mindre, og at økningen i akselengde som funksjon av reaksjonstid også kunne blitt ansett å være reell for reaksjonstemperaturene 200 °C og 220 °C.

Akselengdene som funksjon av reaksjonstid for 1, 2 og 5 timer for alle forsøksseriene er oppsummert i figur 45. Figur 46 viser de kalkuleerte verdiene for samtlige krystallittstørrelser med usikkerheter. Fra dette plottet er det tydelig at krystallittstørrelsen ikke varierer i stor grad, hverken for ulike reaksjonstemperaturer eller -tider.



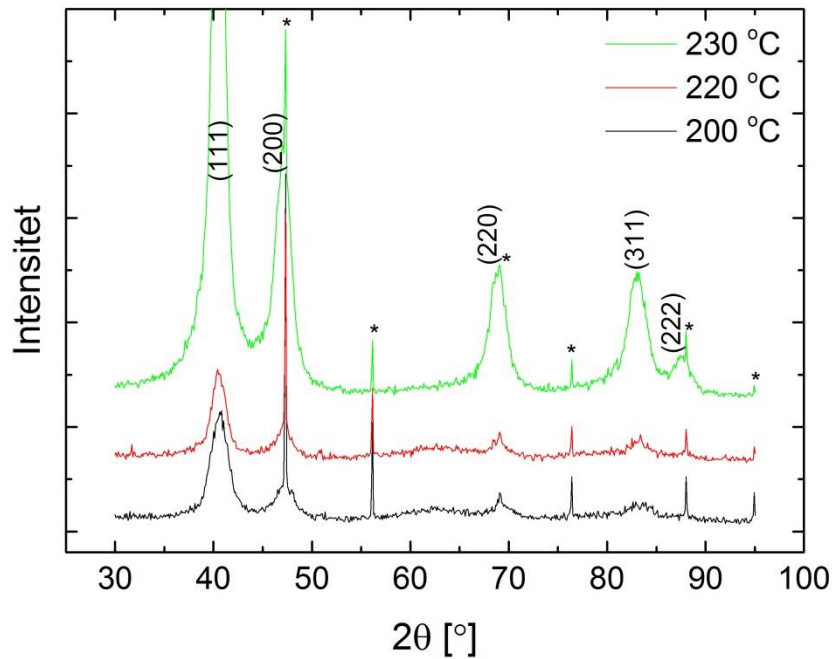
**Figur 45:** Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 200 – 230 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 42 – 44. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.



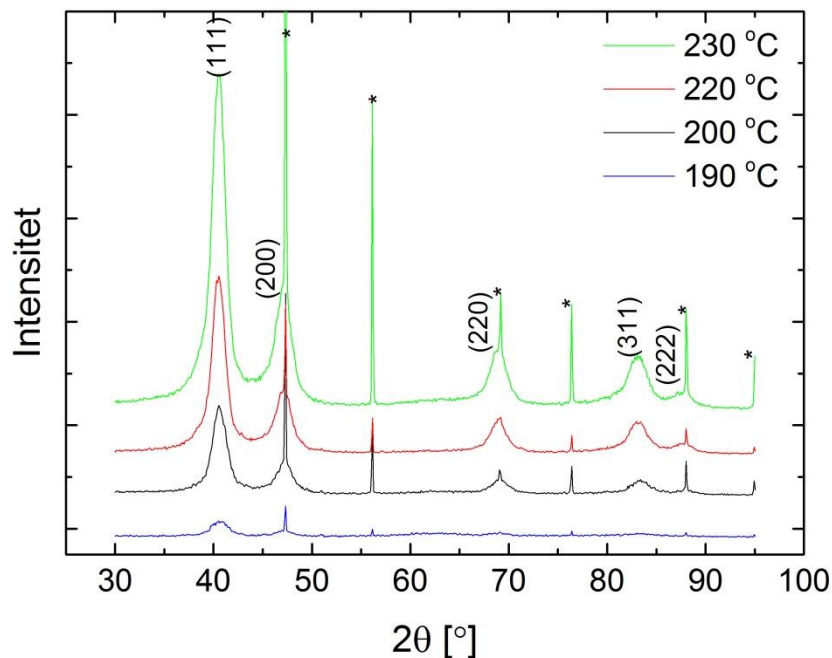
Figur 46: Krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 200 – 230 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Krystallittstørrelsen er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 42 – 44.

#### 4.1.1.2 Hvordan reaksjonstemperatur påvirker grunnstoffordelingen

For å studere hvordan reaksjonstemperaturen påvirker grunnstoffordelingen ble det tatt utgangspunkt i de samme forsøksseriene som nevnt i kapittel 4.1.1.1. I tillegg ble det for reaksjonstidene 2 og 5 timer gjennomført synteser ved 190 °C. Pulverrøntgendiffraktogrammene for alle prøvene systematisert etter reaksjonstid er gjengitt i figurene 47 – 49. I figurene er Bragg-refleksene fra  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  indeksert med (hkl)-verdier, og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i PXRD-mønstrene ble akselengdene beregnet. Verdiene for akselengdene med sine respektive usikkerheter er plottet i figurene 50 – 52.

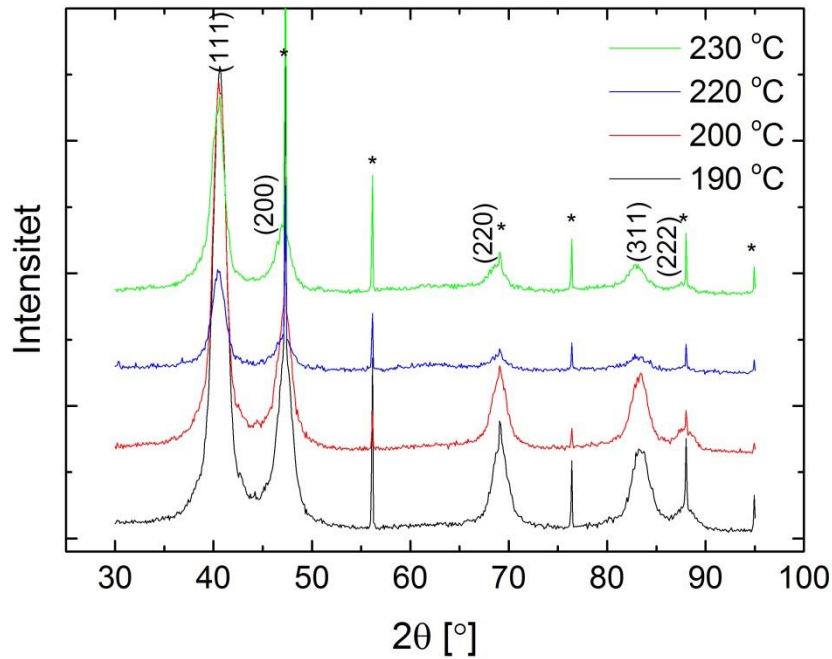


Figur 47: PXRD-mønstre for den nominelle sammensetningen Pt<sub>0.5</sub>Rh<sub>0.5</sub> syntetisert i 1 time der reaksjonstemperaturen er variert mellom 200 – 230 °C. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0.5</sub>Rh<sub>0.5</sub>, og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".

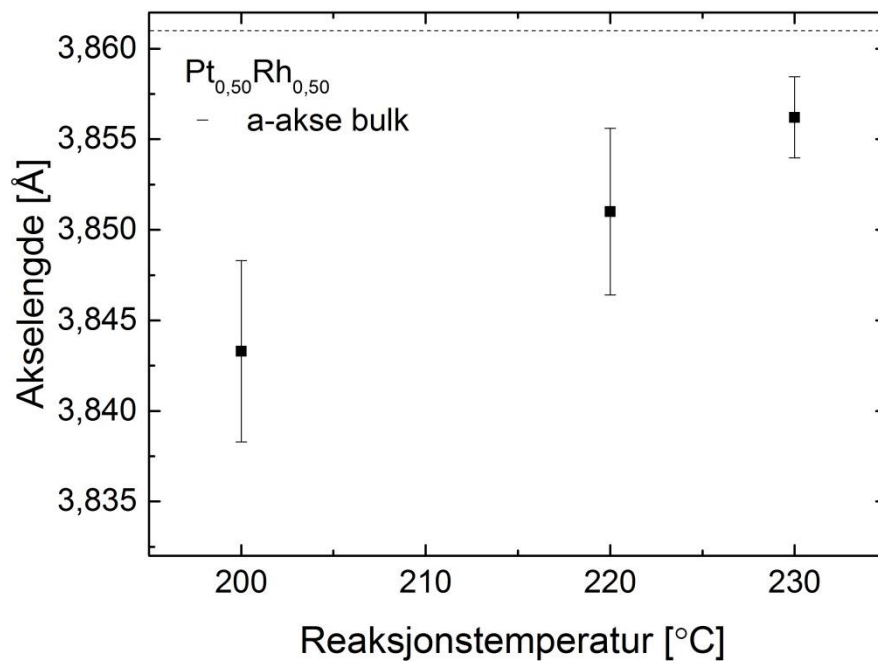


Figur 48: PXRD-mønstre for den nominelle sammensetningen Pt<sub>0.5</sub>Rh<sub>0.5</sub> syntetisert i 2 timer der reaksjonstemperaturen er variert mellom 200 – 230 °C. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0.5</sub>Rh<sub>0.5</sub> og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".

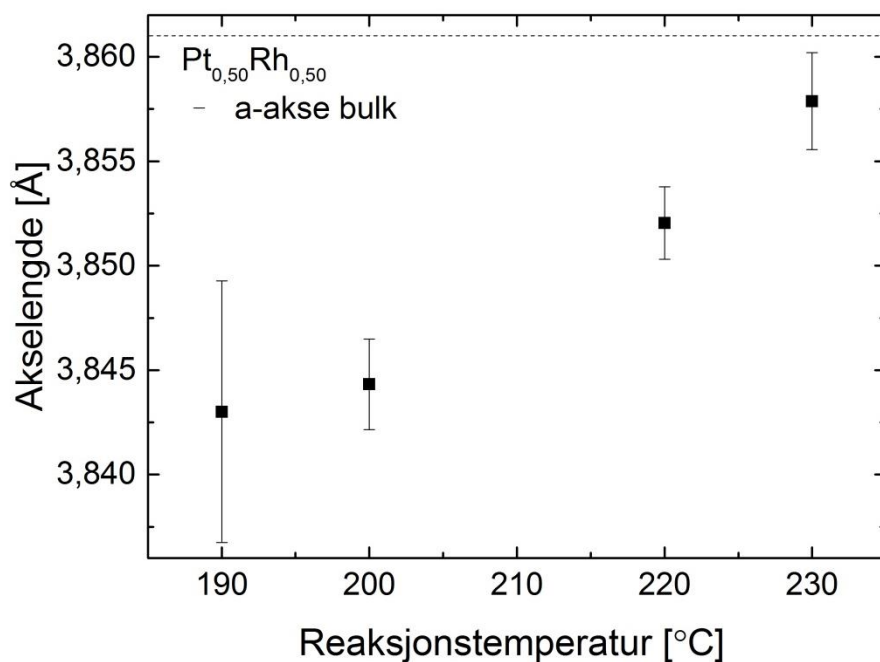




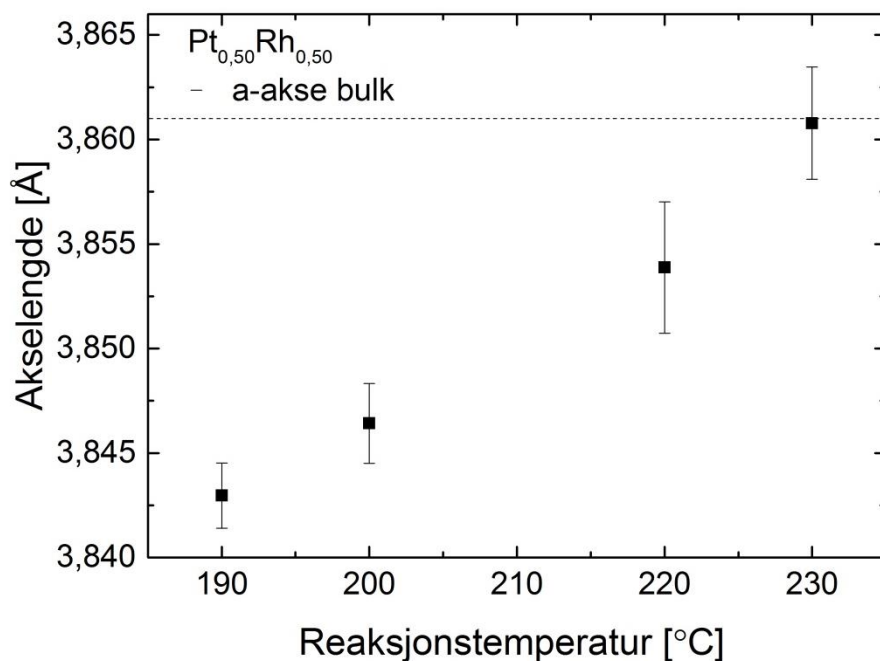
Figur 49: PXRD-mønstre for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert i 5 timer der reaksjonstemperaturen er variert mellom 1900 – 230 °C. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 50: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstemperatur for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert i 1 time med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 47. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.

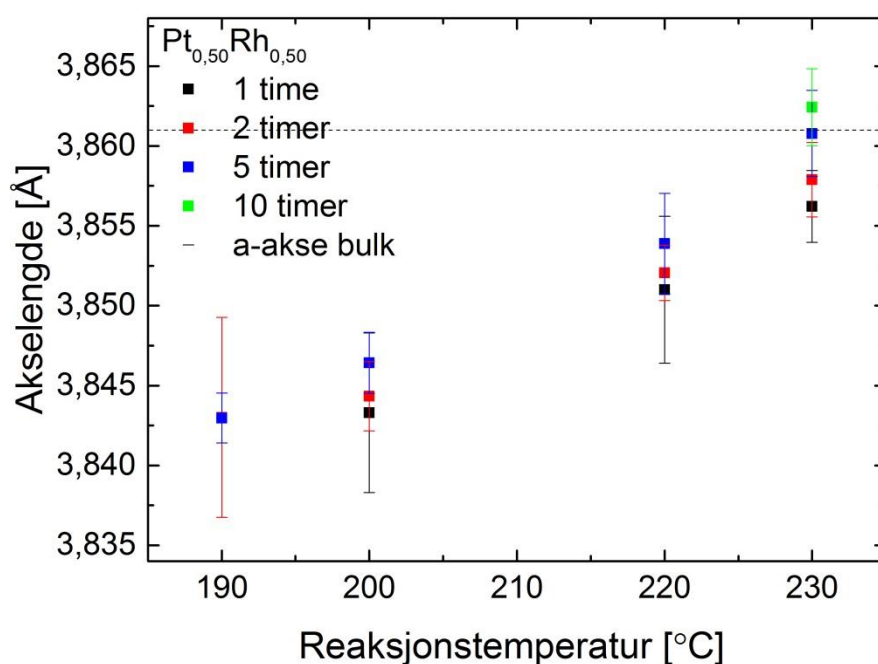


Figur 51: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstemperatur for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 48. Den store usikkerheten for prøven syntetisert ved 190 °C skyldes lite prøve tilgjengelig for PXRD-analysen. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.

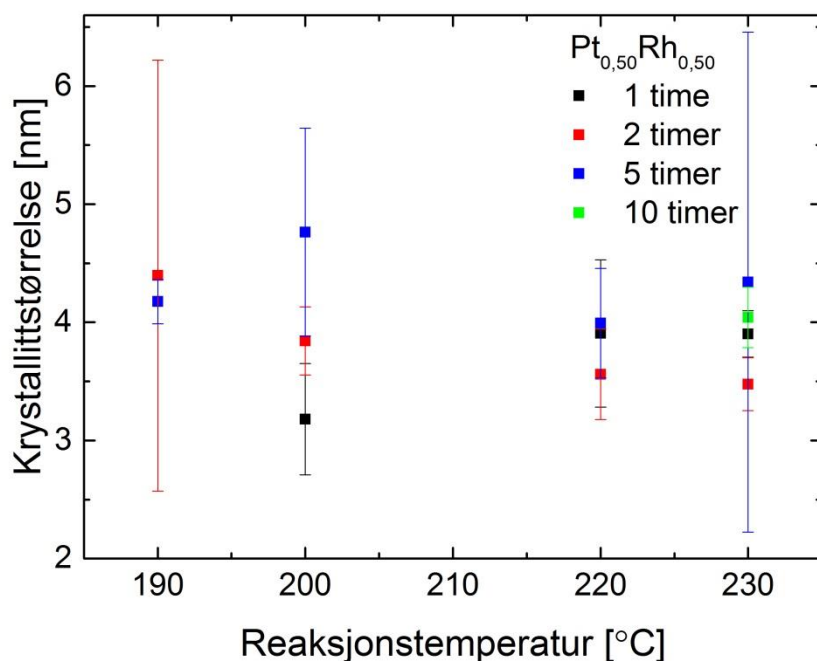


Figur 52: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstemperatur for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 5 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 49. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.

De tre samleplottene av PXRD-mønstrene for  $Pt_{1-x}Rh_x$  syntetisert ved ulike reaksjonstider viser at samtlige prøver er faserene med en gitterstruktur av typen ccp. De tilhørende akselengdene viser alle at akselengden øker lineært med økende reaksjonstemperatur. Selve økningen ved de ulike reaksjonstidene er på 0,013 Å, 0,014 Å og 0,018 Å for henholdsvis 1, 2 og 5 timer. Den største tilhørende usikkerheten for de ulike reaksjonstemperaturene er 0,005 Å, 0,006 Å og 0,003 Å. For samtlige reaksjonstider er økningen i akselengde er større enn usikkerheten. Økningen i akselengde for samtlige reaksjonstider kan derfor anses som reell. Akselengdene som funksjon av reaksjonstemperatur for hele forsøksserien er oppsummert i figur 54, og figur 55 viser de kalkulererte verdiene for samtlige krystallittstørrelser med usikkerheter. Fra dette plottet er det tydelig at krystallittstørrelsen varierer, men sett i sammenheng med usikkerhetene kan ikke variasjonen i krystallittstørrelse anses som reell.



Figur 53: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstemperatur for  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  syntetisert i 1 – 5 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 48 – 50. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.



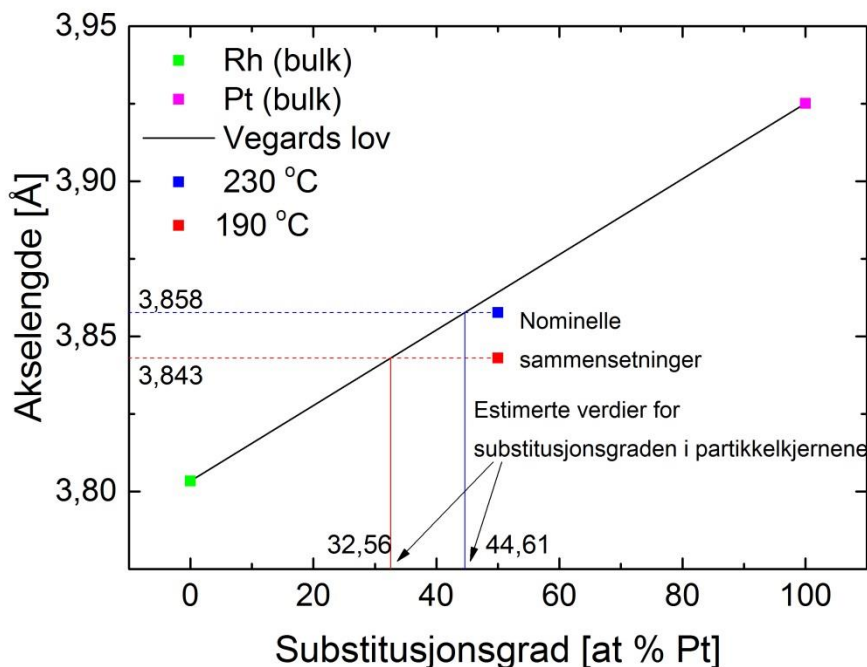
Figur 54: Krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 1 – 10 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Krystallittstørrelsen er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 48 – 50.

#### 4.1.2 Kartlegging av eventuelle kjerne-skall-partikler

Innledende resultater indikerte at akselengden til  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  partikler økte i takt med økt reaksjonstemperatur og -tid. Under vasking av partiklene etter endt syntese hadde ikke Muri [49], eller undertegnede, observert farget vaskevann som ville indikert ureduerte rester av platina(II)- eller rhodium(III)acetylacetat. En hypotese som antok at det under syntesen av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  innledningsvis ble dannet kjerne-skall-partikler som gradvis diffunderte til fast oppløselige partikler ble foreslått av Muri [49]. I kjernen ble det antatt at det var en overvekt av rhodium i forhold til platina, og at dette forholdet var snudd i skallet, der det tilsynelatende var et overskudd av platina som gradvis diffunderte inn i kjernen i takt med økt reaksjonstemperatur og -tid.

### 4.1.2.1 Regneøvelse

For å få bedre kjennskap om eventuelle kjerne-skall-partikler ble det utført en beregning av antatt tykkelse på skallet med utgangspunkt i Vegards lov, se kapittel 2.1.2.1, og gjennomsnittet av akselengdene til ren platina (3,9251 Å) og rhodium (3,8034 Å) (tabell 1). I beregningene ble det antatt at skallet til partiklene var for tynt til å spre røntgenstråler, og at PXRD-dataene derfor kun gjenspeiler sammensetningen av platina og rhodium i kjernen. Fra platina og rhodiums nevnte akselengder ble Vegards lov antatt å gjelde for en gradvis økning av platina, slik at økningen av akselengden per at. % Pt i partikkelkjernen ble  $1,22E-03$  Å. For selve beregningene ble det tatt utgangspunkt i partikler syntetisert ved 190 °C og 230 °C i 2 timer med total mengde metall lik 0,2 mmol, 2 mmol PVP og 20 mL 1,4-butandiol. Fra PXRD-data ble akselengdene for de aktuelle prøvene beregnet til å være 3,843 Å og 3,858 Å. Det ble tatt forbehold om at begge metallforløperne gjennomgikk en fullstendig reduksjon, samt at partiklene var sfæriske. Utgangspunktet for beregningene er vist grafisk i figur 55, og resultatene er gjengitt i tabell 8. Et eksempel på fullstendig utregning er lagt ved som vedlegg i kapittel 8.1.



**Figur 55: Bulkverdier av Pt og Rh som utgangspunkt for Vegards lov. Fra akselengdene til prøver med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,5}$  syntetisert ved 190 °C og 230 °C i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 ML 1,4-butandiol har substitusjonsgraden av platina i partikkelkjernene blitt estimert.**

**Tabell 8: Beregninger av antatt skalltykkelse med utgangspunkt i akselengder for ren platina og rhodium sammen med Vegards lov.**

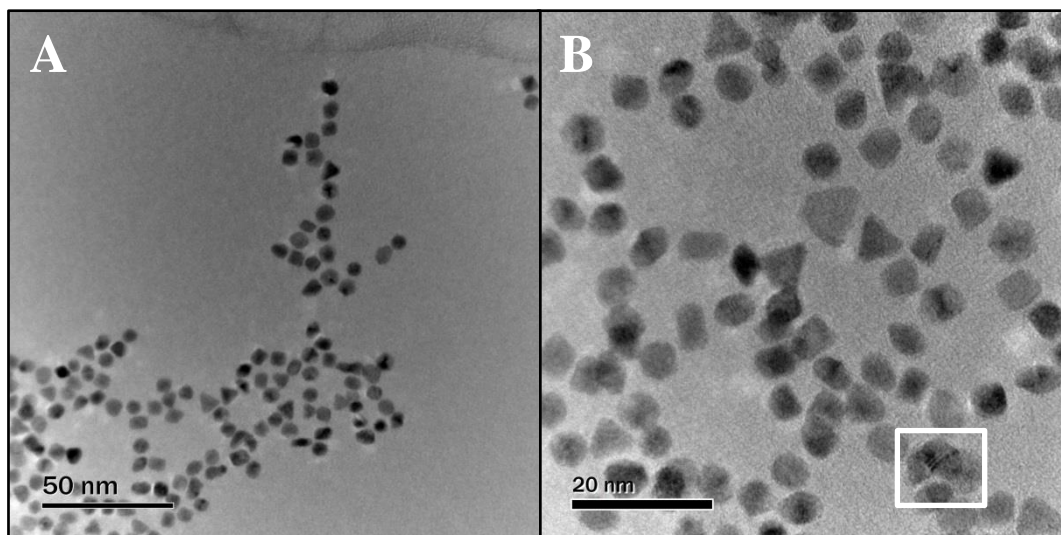
Nominell sammen-setning	Reak.- temp. [°C]	Reak.- tid [timer]	Metall / PVP / 1,4-butandiol [mmol / mmol / mL]	a-akse fra PXR D [Å]	Gj. snittlig partikkel-størrelse [nm]*	At % i kjernen Pt	Rh	Skall-tykkelse [Å]
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	190	2	0,2 / 2 / 20	3,843	6,00	32,6	67,4	3,0
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	230	2	0,2 / 2 / 20	3,858	6,86	44,6	55,4	1,2

\* Gjennomsnittlig partikkelstørrelse er kun målt over et titalls partikler og kan anses som et estimat.

#### 4.1.2.2 TEM: Massekontrast, moarémønstre og gitteravbildninger

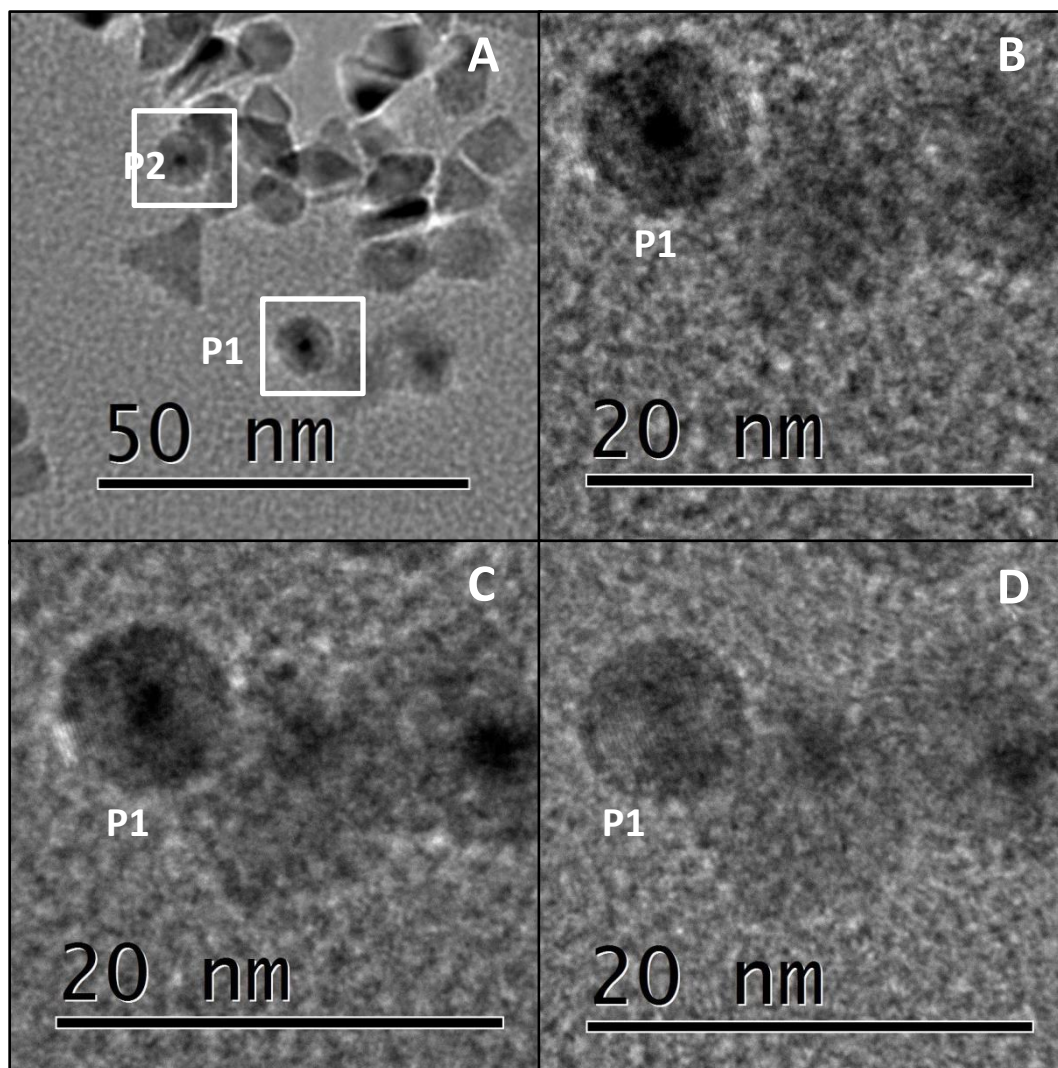
For å kartlegge om Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> danner kjerne-skall-partikler ble HR-TEM benyttet. Formålet var å se etter massekontraster, variasjon i gitterstripene innad i enkeltpartikler og moarémønstre grunnet overlappende kjerne og skall. Forskjellige prøver av partikler med nominell sammensetning Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> syntetisert ved ulike reaksjonstemperaturer og -tider ble undersøkt, men ettersom beregningene i kapittel 4.1.2.1 og tabell 8 indikerer at skalltykkelsen avtar med økt reaksjonstemperatur og -tid er det partikler syntetisert ved lave temperaturer og tider det har vært størst fokus på. For samtlige prøver vist i dette kapittelet har mengden metall, PVP og 1,4-butandiol vært konstant ved 0,2 mmol, 2 mmol og 20 mL. Kun utvalgte resultater som kan bidra til kartleggingen av kjerne-skall-partikler har blitt inkludert i det skriftlige arbeidet.

I figur 56 er det gjengitt to TEM-bilder med ulik forstørrelse av partikler syntetisert ved 190 °C i 2 timer. I bildene er det mulig å se kontrast mellom ulike partikler, men en tydelig massekontrast innad i enkeltpartikler er ikke observert. Dette kan indikere at platina og rhodium foreligger i en felles fastoppløselig fase. En annen observasjon som støtter dette er at det ikke finnes antydninger til moarémønstre annet enn fra overlappende partikler. Siden det tydelig kan observeres moarémønstre fra overlappende partikler, se markering i bilde B, kan det antas at moarémønstre innad i enkeltpartikler med kjerne-skall-struktur også ville vært synlig dersom disse hadde vært til stede.



**Figur 56:** TEM-bilder av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert ved  $190\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. I hverken bilde A eller B er det antydninger til massekontrast eller moarémønstre i enkeltpartikler. I bilde B er et moarémønster fra overlappende partikler markert.

I figur 57 er det vist fire TEM-bilder av partikler syntetisert ved  $220\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer. I bilde A er to partikler med markante mørke kjerner blitt markert. Ved første øyekast kan dette antas å komme fra massekontrast. Antagelsene om at rhodium først reduseres og danner en rhodiumrik partikkelkjerne, for deretter å bli omsluttet av et platinarikt skall, stemmer i så fall ikke med de faktiske observasjonene. Dersom dette hadde vært tilfelle skulle massekontrasten vært motsatt, det vil si en lys kjerne omgitt av et mørkt skall. Dersom kontrasten stammer fra massekontrast må det heller være en platinarik kjerne omgitt av et rhodiumrikt skall. Bildene B – D viser samme prøve etter hvert som den gradvis blir utsatt for vipping. Ved å studere disse bildene det tydelig at det mørke området endrer seg når prøven vippest. Grunnet denne endringen er det tydelig at det mørke området ikke skyldes massekontrast, men heller oppstår fordi partikkelen er polykrystallinsk. Forskjellige krystallinske områder i en partikkel vil orientere seg ulikt i forhold til hverandre og dermed eksponere forskjellige sett av parallelle gitterplan. Resultatet blir at de ulike krystallinske områdene gir ulik kontrast i bildet. Ved å vippe prøven vil orienteringen av de krystallinske planene endres i forhold til mikroskopet, og med det vil kontrasten i bildet også bli endret. Kontrasten innad i enkeltpartiklene i figur 57 skyldes altså at partiklene er polykrystallinske, og må ikke forveksles med massekontrast.



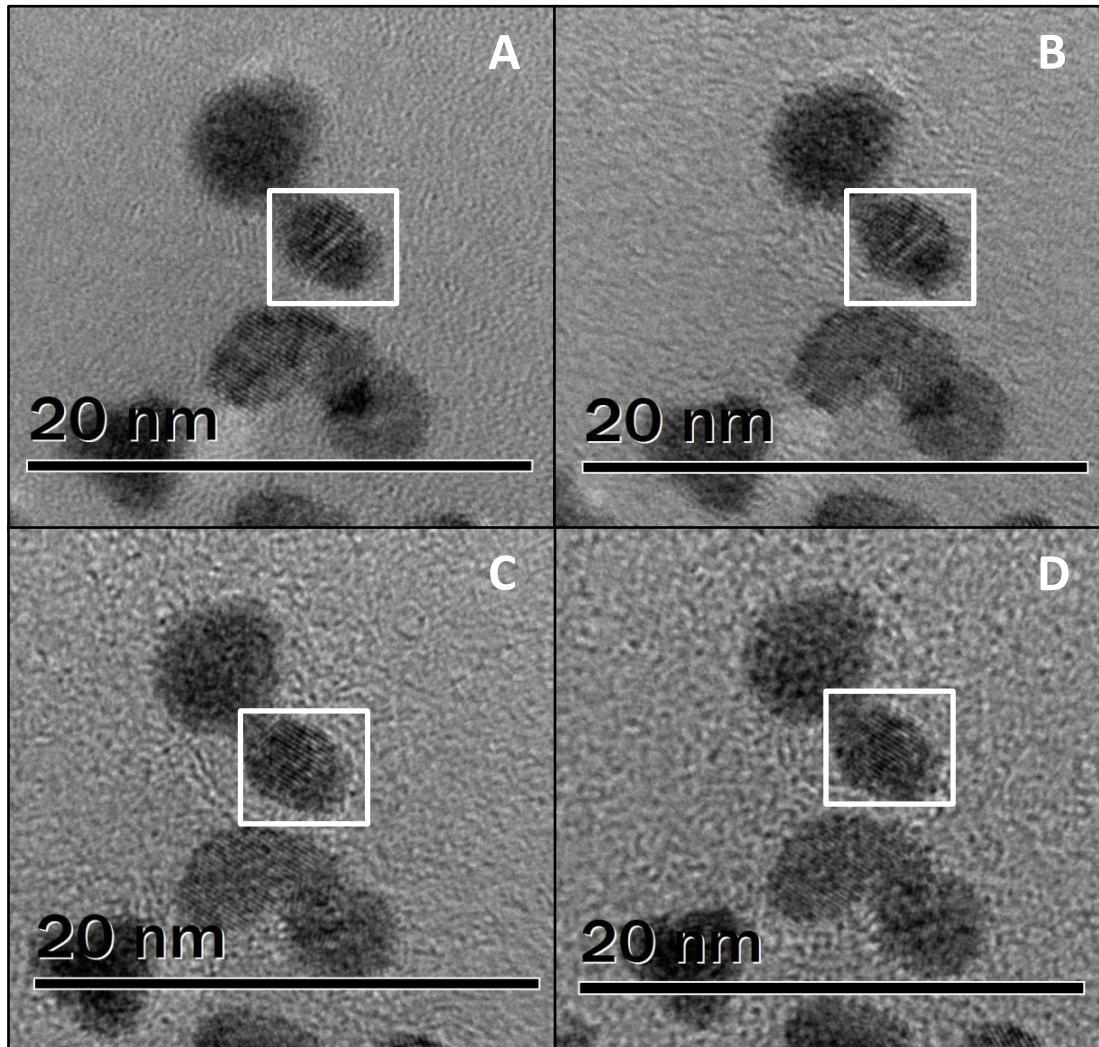
Figur 57: TEM-bilder av partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$  syntetisert ved 200 °C i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. I bilde A er to partikler med tydelig mørkere parti i midten av partiklene markert. Bildene B – D viser hvordan kontrasten innad i partikkel P1 endrer seg når prøven blir vippet.

Figur 58 viser fire TEM-bilder av partikler syntetisert ved 200 °C i 0,5 timer. I bilde A er det observert et tydelig moarémønster innad i det som kan se ut som en enkeltpartikkel. I de påfølgende bildene, B – D, er prøven blitt utsatt for vipping, og det markante moarémønsteret forsvinner gradvis etter hvert som prøven vippes mer og mer. Dersom det synlige moarémønsteret stammet fra overlappende kjerne og skall fra samme partikkel ville moarémønsteret vært synlig for alle innsynsvinkler av partikkelen. Etersom moarémønsteret forsvinner under vipping er det heller trolig at mønsteret kan ha oppstått som et resultat av at det ligger en mindre, skjult partikkel bak det som i bildet kan se ut som en enkeltpartikkel.



---

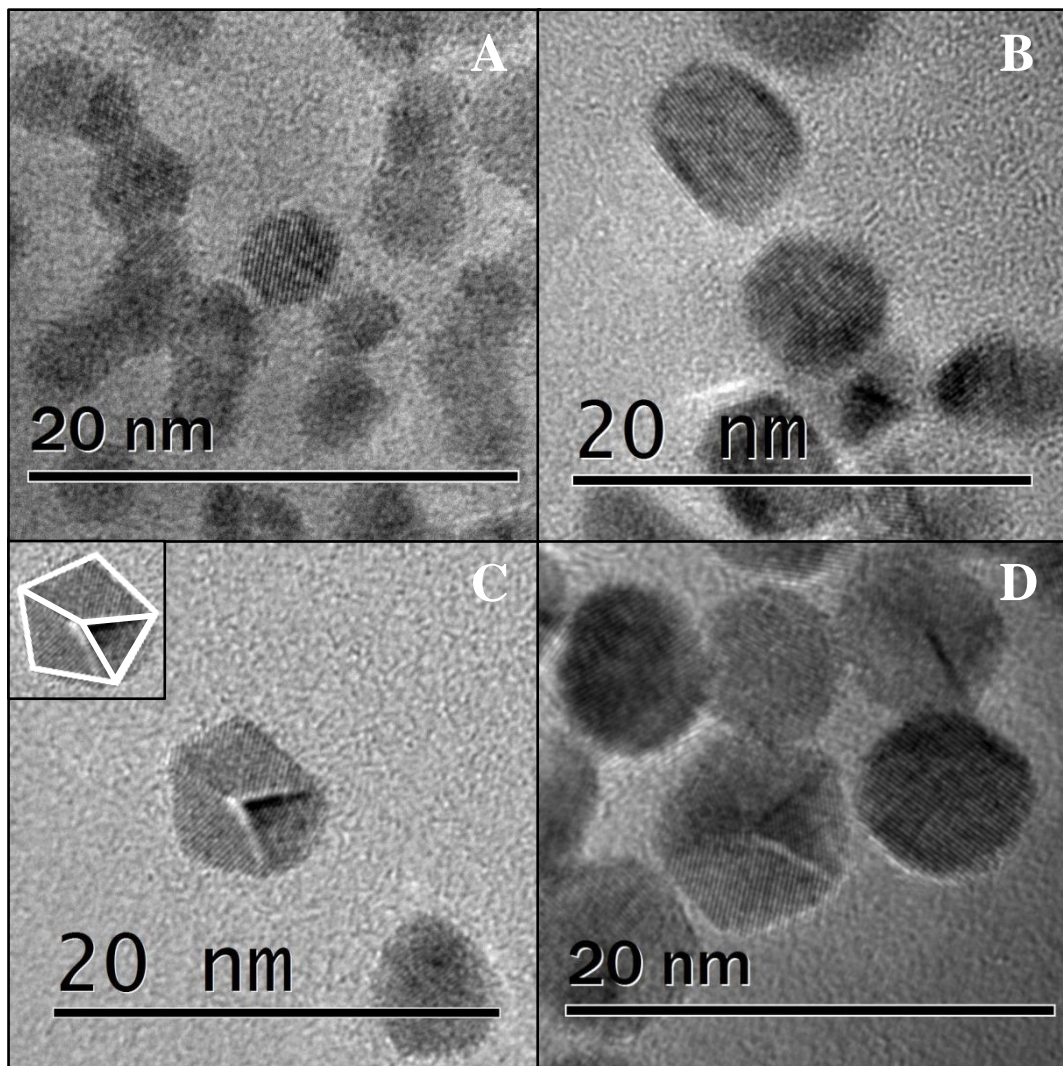
Ved vipping av prøven vil innsynsvinkelen bli endret, og de overlappende partiklene kan havne i en posisjon som ikke lenger tilsier at de er overlappende. Dersom dette er tilfellet ville større grad av vipping av prøven i figur 58 kunne avslørt tilstedeværelsen av en mindre partikkel bak den markerte partikkelen.



**Figur 58:** TEM-bilder av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  i 0,5 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. I bilde A er en partikkel som viser et tydelig moarémønster markert. Bildene B – D viser hvordan moarémønsteret gradvis forsvinner etter hvert som prøven blir vippet.

I figur 59 er det gjengitt fire TEM-bilder av partikler syntetisert ved reaksjonstemperaturene  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  og  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ved  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ble partiklene syntetisert i 0,5 timer, og ved de øvrige reaksjonstemperaturene var reaksjonstiden 2 timer. I samtlige bilder er det avbildet partikler med lett synlige gitterstriper. I alle partiklene strekker gitterstripene seg parallelt

gjennom hele partikkelen, uten at parallelliteten endres. Dette tyder sterkt på at partiklene består av en fase. I enkelte partikler, som den avbildet i bilde C, er det likevel mulig å se en endring i gitterstripenes retning. I det innfelte bildet i C er den samme partikkelen markert der gitterstripene endrer retning. Siden samtlige gitterstriper endrer retning blir gitterstripenes parallellitet opprettholdt. Dette tyder på at partikkelen er polykrystallinsk, men at det er samme fase som er ulikt orientert i de ulike områdene av partikkelen.



**Figur 59:** Gitteravbildninger av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert ved: (A)  $180\text{ }^\circ\text{C}$  i 0,5 timer, (B)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer, (C)  $220\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer og (D)  $230\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer, med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol.

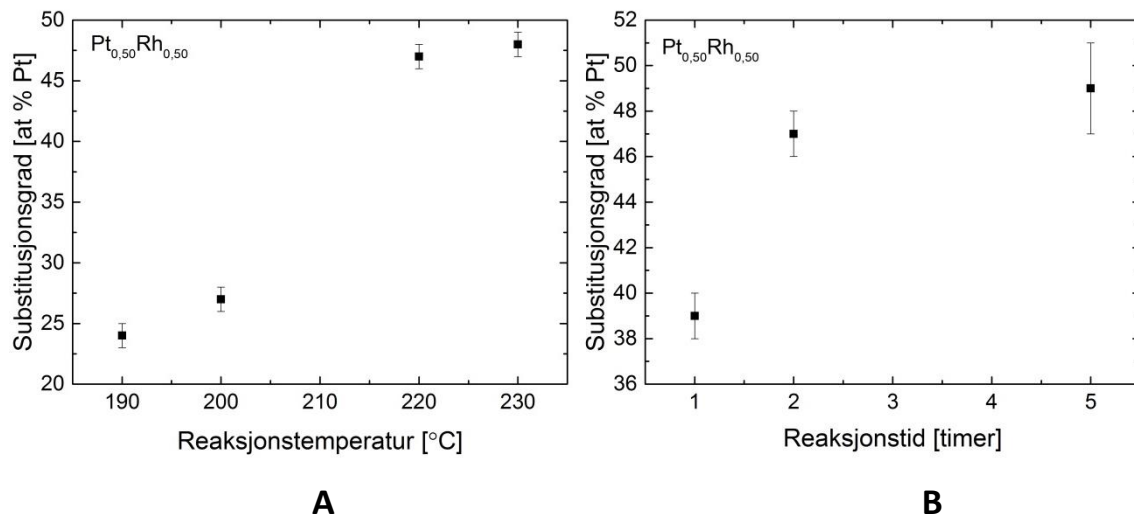
### 4.1.2.3 TEM/EDS

For å få en bedre forståelse for sammensetningen av platina og rhodium i de syntetiserte partiklene ble det utført EDS-analyser i tilknytning til TEM-undersøkelsene. Grunnet den økte akselengden som ble observert ved hjelp av pulverrøntgendiffraksjon ble EDS-analyser utført på to prøveserier med nominell sammensetning Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub>, en der reaksjonstemperaturen ble variert og reaksjonstemperaturen var 2 timer, og en forsøksserie der reaksjonstemperaturen var satt til 220 °C og reaksjonstiden fikk variere. For å oppnå best mulig tellestatistikk ble analysene utført over partikkelagglomerater eller store områder med enkeltpartikler. Siden sammensetningen av platina og rhodium ikke kan bekreftes å være homogen gjennom hele prøven ble det for alle prøver utført flere EDS-analyser spredt utover et stort prøveområde. De gjennomsnittlige resultatene er gitt i tabell 9. I figur 60 er EDS-dataene fremstilt grafisk, med substitusjonsgraden av platina som funksjon av henholdsvis reaksjonstemperatur (A) og –tid (B).

**Tabell 9: EDS-analyser utført i tilknytning til TEM. At % er oppgitt som gjennomsnitt med standardavvik for ulike områder av prøven.**

Nominell sammensetning	Reaksjons-temperatur [°C]	Reaksjonstid [timer]	Metall / PVP /1,4-butandiol [mmol / mmol / mL]	At %	
				Pt	Rh
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	190	2	0,2 / 2 / 20	24 ± 1	76 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	200	2	0,2 / 2 / 20	27 ± 1	73 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	2	0,2 / 2 / 20	47 ± 1	53 ± 1*
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	230	2	0,2 / 2 / 20	48 ± 1	52 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	1	0,2 / 2 / 20	39 ± 1	61 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	2	0,2 / 2 / 20	47 ± 1	53 ± 1*
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	5	0,2 / 2 / 20	49 ± 2	51 ± 2

\* Datapunktene representerer samme prøve



**Figur 60:** Substitusjonsgraden av Pt, fra EDS-data gjengitt i tabell 9, fremstilt grafisk som funksjon av (A) reaksjonstemperatur og (B) reaksjonstid. Nominell sammensetning var  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ , metall:PVP-forholdet lik 1:10 og mengden 1,4-butandiol 20 mL.

Fra EDS-dataene kommer det frem at mengden platina i prøvene øker for både økt reaksjonstemperatur og -tid. For begge synteserierne er det partiklene syntetisert ved høyest reaksjonstemperatur eller lengst reaksjonstid som gir en sammensetning som sammenfaller best med den nominelle sammensetningen.

#### 4.1.2.4 STEM

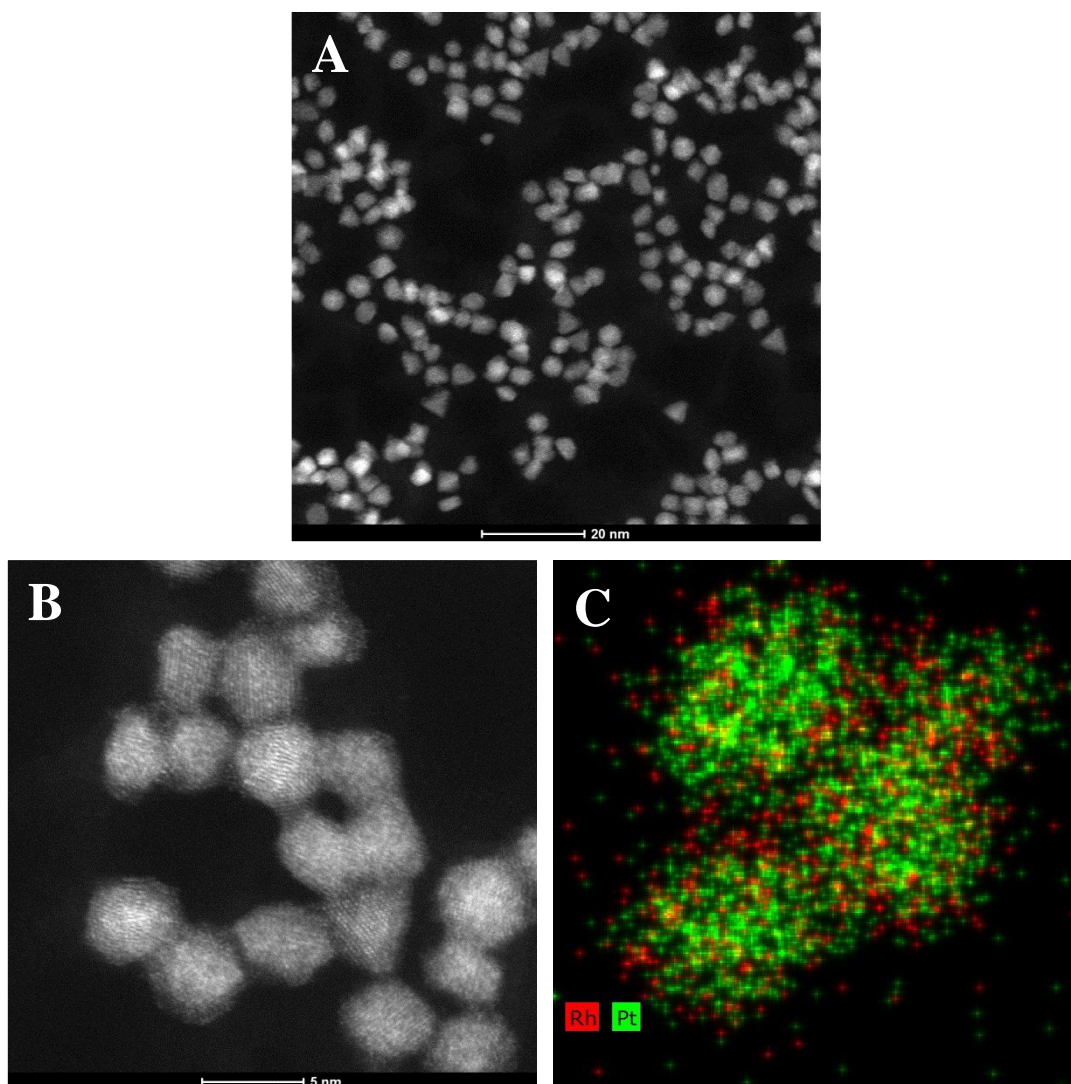
For å kartlegge hvordan platina og rhodium fordeler seg i partiklene ble det i tillegg gjort forsøk med EDS-analyser av enkeltpartikler i tilknytning til TEM, men EDS-resultatene av enkeltpartiklene var veldig usikre grunnet lav tellestatistikk gjorde det klart at slike analyser ikke var forenelig med den gjeldende teknikken. I stedet ble det benyttet STEM. Fra beregningene av teoretisk skalltykkelse, gjengitt i tabell 8, kom det frem at skalltykkelsen øker med avtagende akselengde. Sett i sammenheng med de observerte akselengdene avtar akselengdene med avtagende reaksjonstemperatur og -tid. Det var derfor ønskelig å studere prøver syntetisert ved lavest mulig reaksjonstemperatur og -tid.

Den første prøven som ble studert med STEM hadde nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ , og var blitt syntetisert ved 180 °C i 0,5 timer med totalt 0,2 mmol metall, 2 mmol PVP og 20 mL

---

1,4-butandiol. Under vaskeprosedyren ville ikke partiklene i den nevnte prøven flokkulere, og det var derfor ikke mulig å utføre PXRD-analyse av prøven. Noen akselengde er derfor ikke bestemt. Ved å anta at sammenhengen mellom akselengde og reaksjonstemperatur og -tid likevel gjelder for den aktuelle prøven, samt at korrelasjonen mellom skalltykkelse og akselengde skulle stemme, kan det antas at partiklene i den aktuelle prøven vil ha et tykkere skall ( $> 3,00 \text{ \AA}$ ) enn det som er beregnet for  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer.

STEM på den aktuelle prøven ble utført på FEI Image Corrected Titan3™. I forbindelse med billedtakingen ble det observert at prøven stadig var i bevegelse. Dette ga utfordringer i forhold til å få skarpe bilder med god oppløsning. Likevel var det mulig å ta enkelte bilder med god nok kvalitet til å studere partiklenes gitteravbildning. I figur 61 viser bilde A et oversiktsbilde, bilde B viser gitteravbildningen til enkeltpartikler og bilde C EDS-analyse. Fra bilde B er det tydelig at gitterstripene innad i hver partikkel strekker seg uniformt gjennom hele partikkelen. I tillegg til at selve prøven ikke var stabil ble det underveis i billedtakingen observert at enkeltpartikler begynte å flytte på seg. Grunnet bevegelse av selve prøven, samt at partiklene viste tendenser til å aggregere og sintre sammen, ble det utfordrende å studere prøven. Under EDS-analysene beveget prøven og partiklene seg i så stor grad at EDS-kartene ikke samsvarte med hvor det befant seg partikler etter endt analyse. EDS-dataene samlet inn for  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  i 0,5 timer er derfor kun troverdige for mengdebestemmelse av platina relativt til rhodium, og ikke hvor i partiklene de ulike grunnstoffene befant seg. Fra EDS-analysene kom det frem at det var 12 at % Pt og 88 at % Rh i prøven syntetisert med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  ved  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  i 0,5 timer.



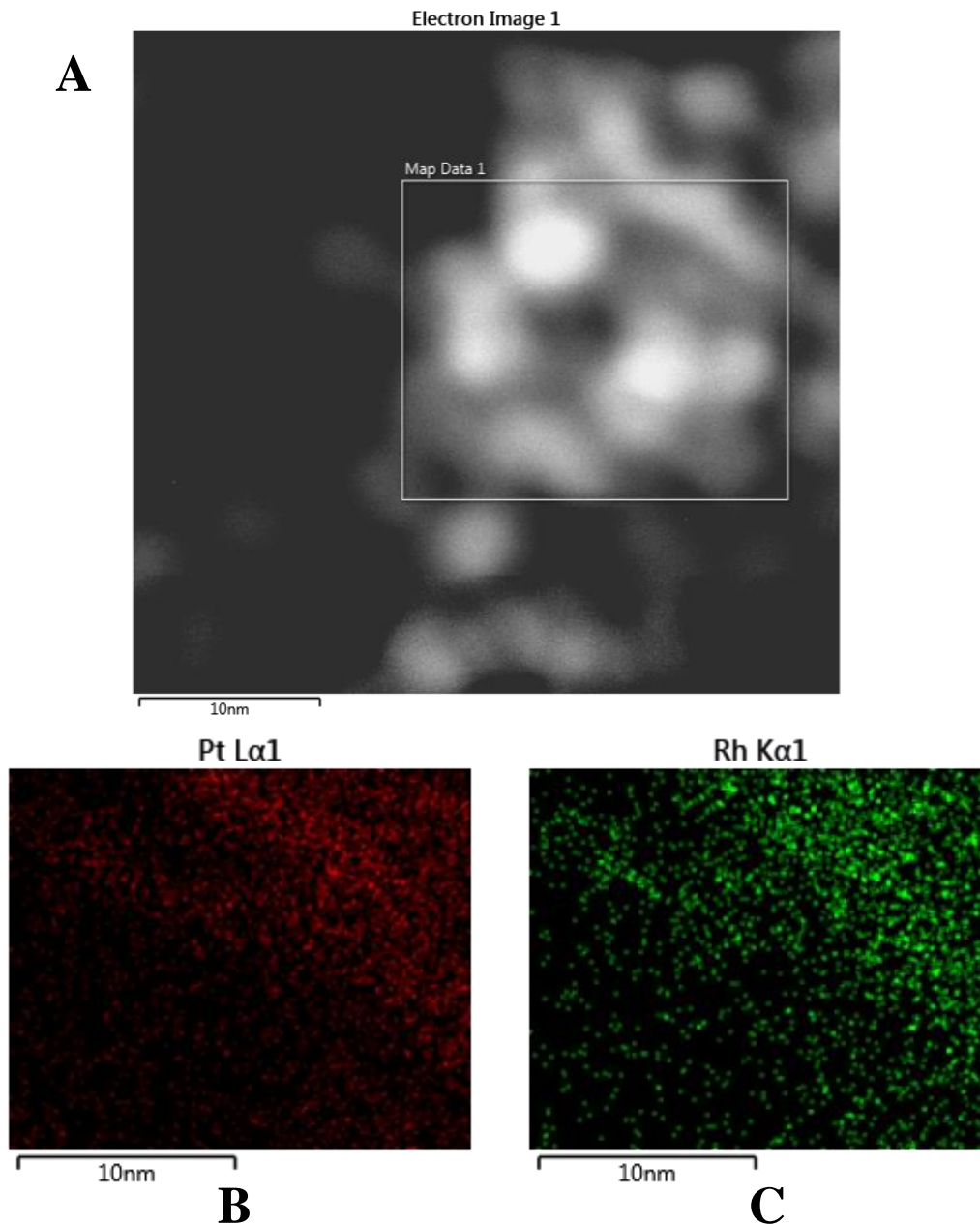
**Figur 61:** STEM-bilder fra FEI Image Corrected Titan3<sup>TM</sup> av partikler med nominell sammensetning Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> syntetisert ved 180 °C i 0,5 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. (A) viser et oversiktsbilde, (B) viser gitteravbildninger og (C) viser EDS-analysen.

De store bevegelsene observert under STEM-analysene for den nevnte prøven ble antatt å skyldes tilstedeværelse av løsningsmiddel etter ufullstendig vasking av partiklene. Grunnet 1,4-butandiols høye kokepunkt (234 °C), samt dens viskøse natur, har partiklene trolig blitt liggende i rester av løsningsmiddel etter prøveprepareringen. Selv om prøvegridet tilsynelatende var blitt tørt etter prøveprepareringen kan det ha blitt liggende rester av 1,4-butandiol som under mikroskoperingen bidro til at partiklene kunne bevege seg.

For å etterprøve om dette kunne være årsaken ble det forsøkt med en ny STEM-analyse av en prøve der vaskeprosedyren hadde blitt fullført. Prøven som ble studert var blitt syntetisert ved

---

190 °C i 2 timer. For denne STEM-analysen ble instrumentet JEOL JEM 2100F benyttet. Dette instrumentet har noe lavere oppløsning, men siden kartlegging av platina og rhodiums fordeling i partiklene ikke avhenger av skarpe bilder ble ikke dette prioritert. I figur 62 er det vist tre bilder der det er forsøkt å kartlegge fordelingen av platina og rhodium i partiklene via STEM/EDS.



**Figur 62:** Resultater av STEM/EDS-analyser utført i JEOL JEM 2100F. Partiklene har nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert ved 190 °C i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Bilde (A) viser området EDS-analysen ble utført. Bildene (B) og (C) viser hvordan henholdsvis platina og rhodium fordeler seg i det aktuelle området.

---

Ved å sammenlikne bildene B og C i figur 62 er det ingenting som indikerer at platina og rhodium fordeler seg i en kjerne-skall-struktur. I stedet sammenfaller områdene platina okkuperer med områdene rhodium okkuperer meget godt. Ved å sammenlikne bildene B og C med bilde A er det tydelig at prøven eller partiklene har beveget seg i løpet av analysetiden. I bilde A er partikler fordelt jevnt utover hele det aktuelle området, mens det i bildene B og C tydelig er mindre grad av platina og rhodium i området nede til venstre. Etter analysene var blitt utført ble det i tillegg gjort egne målinger som viste at partiklene beveget seg i underkant av 3 nm i løpet av ett minutt. Siden EDS-kartleggingen bruker lenger tid enn ett minutt er det tydelig at EDS-kartene som ble dannet ikke reflekterer den reelle posisjonen til de to grunnstoffene. Nok en gang er det kun relativ mengde av platina i forhold til rhodium som er troverdig. For analysen gjort med utgangspunkt i områdene avbildet i figur 62 ble det detektert 23 at % platina og 77 at % rhodium. Sammensetningen detektert med STEM/EDS viser tydelige avvik fra den ønskede sammensetningen på 50 at % platina og 50 at % rhodium.

#### 4.1.2.5 ICP-MS

To prøver med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  ble sendt til Mikrolab for utførelse av kjemisk analyse og kvantifisering av mengden platina og rhodium. Prøvene som ble undersøkt hadde begge blitt syntetisert i 2 timer ved henholdsvis 190 °C og 230 °C. For begge var det benyttet 0,2 mmol metall, 2 mmol PVP og 20 mL 1,4-butandiol. Mikrolab oppga resultatene i vekt %, og selv om samlet vekt % for platina og rhodium ble oppgitt å være under 100 % ble det i omgjøringen til mol % kun tatt utgangspunkt i mengden platina og rhodium. De resterende vektprosentene som ble ignorert er antatt å være rester av løsningsmiddel og surfaktant, og var derfor ikke av interesse. For å få resultatene over i mol % ble det tatt utgangspunkt i de molare massene på 195,084 g/mol og 102,906 g/mol for henholdsvis platina og rhodium [97]. Resultatene er oppsummert i tabell 10.



---

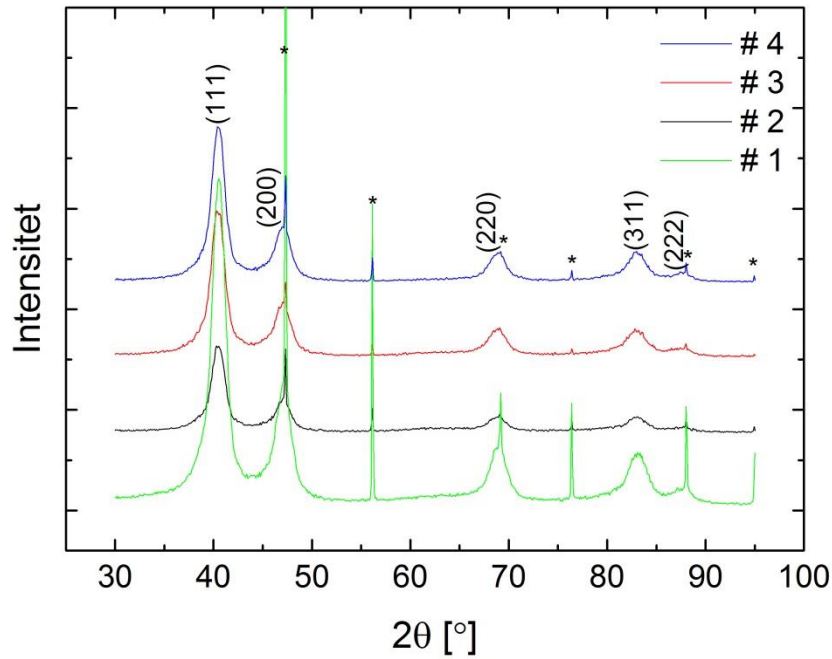
**Tabell 10: Resultatene fra ICP-analyser utført av Mikrolab.**

Nominell sammen- setning	Reaksjons- temperatur [°C]	Reaksjons- tid [timer]	Metall / PVP /1,4- butandiol mmol / mmol / mL]	Vekt %		At %	
				Pt	Rh	Pt	Rh
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	190	2	0,2 / 2 / 20	11,75	8,81	41	59
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	230	2	0,2 / 2 / 20	12,70	9,26	42	58

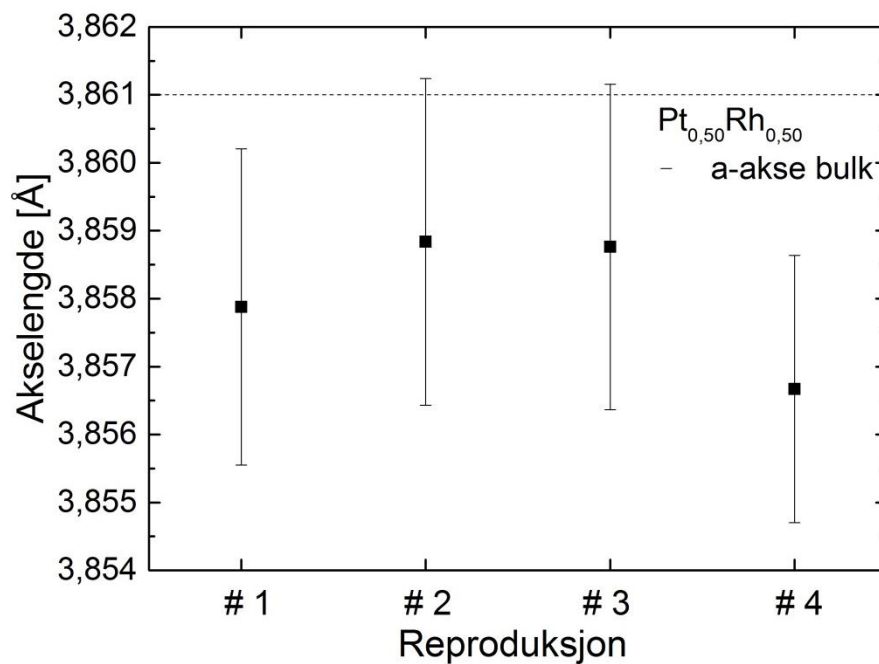
Siden ICP-MS er en bulkanalyse vil resultatene reflektere den totale sammensetningen av platina og rhodium i prøven, uavhengig av grunnstoffordelingen til metallene. Med utgangspunkt i nominell prøvesammensetning skulle begge prøver bestått av 50 at % platina og 50 at % rhodium. Analysene fra Mikrolab viser på sin side at begge prøvene inneholder mindre platina og mer rhodium enn den nominelle sammensetningen.

#### 4.1.3 Reproduksjon av Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> partikler

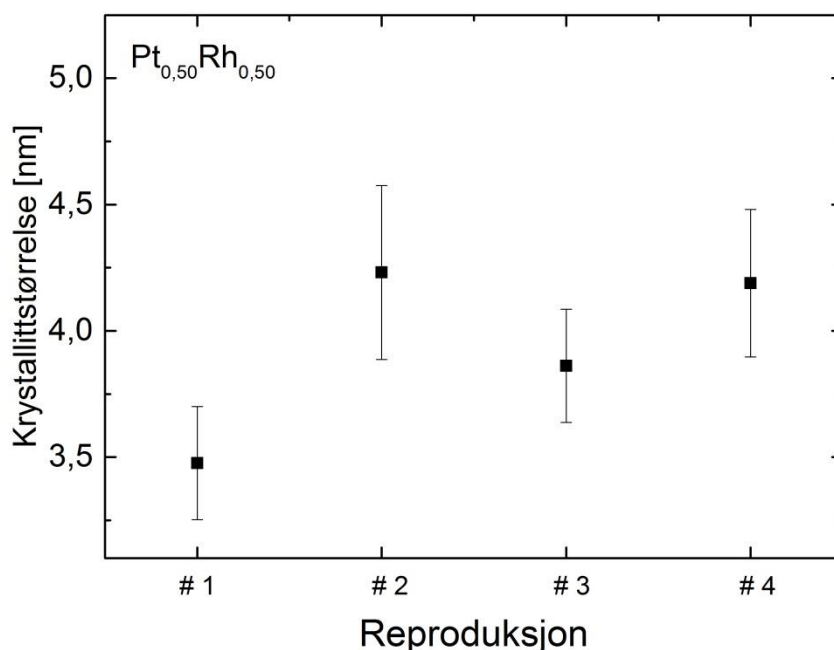
For å få en indikasjon på om hvorvidt mengden platina og rhodium som inkorporeres i partiklene er den samme fra en syntese til de neste ble det utført en reproduksjonsserie med nominell sammensetning Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> syntetisert ved 230 °C i 2 timer. Metall:PVP-forholdet ble satt til 1:10 og mengden løsningsmiddel var 20 mL. Totalt ble det utført fire forsøk. Pulverrøntgendiffraktogrammene de ulike reproduksjonene er gjengitt i figur 63. I figuren er Bragg-refleksene fra Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> indeksert med (hkl)-verdier, og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i PXRD-mønstrene ble akselengder og krystallittstørrelser med sine respektive usikkerheter regnet ut. Disse er plottet i figurene 64 og 65.



Figur 63: PXRD-mønstre for partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved  $230\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ , og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 64: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for reproduksjoner av den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved  $230\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 63. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.



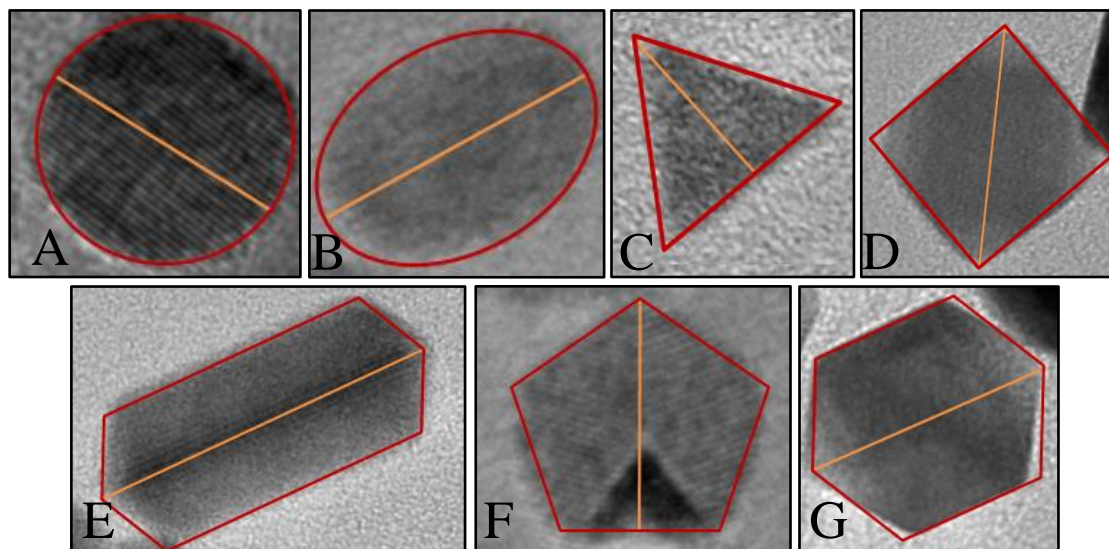
**Figur 65:** Krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for reproduksjoner av den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Krystallittstørrelsene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRDMønstrene i figur 63.

Fra PXRDMønstrene er det tydelig at alle de fire reproduksjonene er faserene med en gitterstruktur av typen ccp. Plottet over akselengdene viser at variasjonen mellom de ulike reproduksjonene er liten. Alle reproduksjonene har en akselengde som ligger mellom  $3,857\text{ \AA}$  og  $3,859\text{ \AA}$ . Dette utgjør en forskjell på  $0,002\text{ \AA}$ . Usikkerheten for alle reproduksjonene er også på  $0,002\text{ \AA}$ , og de ulike reproduksjonene kan anses som like. Variasjonen i krystallittstørrelse for de ulike reproduksjonene er noe større.

#### 4.1.4 Morfologi og størrelse

Partikkelstørrelser er målt med utgangspunkt i partikkelavbildninger gjort med transmisjonselektronmikroskopi (TEM). For å få en god statistisk representasjon av størrelsesfordelingen er partikkeldiameteren blitt målt for 500 partikler. Grunnet tilstedeværelsen av ulike partikkelmorfologier vil det naturlig være små variasjoner i partikkelstørrelsen avhengig av hvordan målingene har blitt utført. Siden avbildningen i TEM

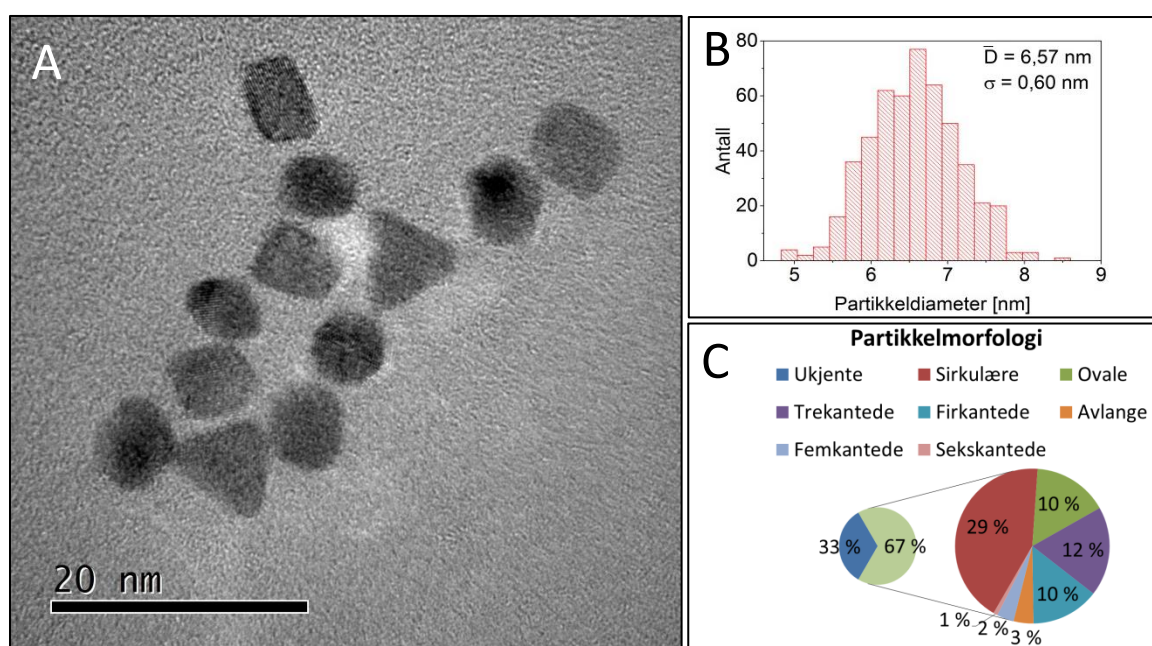
viser todimensjonale bilder har de ulike partiklene blitt kategorisert som sirkulære, ovale, firkantede, avlange, femkantede og sekskantede. Partikler der morfologien har vært en annen enn de som er definert har blitt samlet i kategorien "ukjente". For å minske variasjon i unøyaktige partikkelmålinger har partikkeldiameterne konsekvent blitt målt slik den oransje linjen illustrerer i figur 66. I tillegg har fraksjonen av de ulike partikkelformene blitt notert.



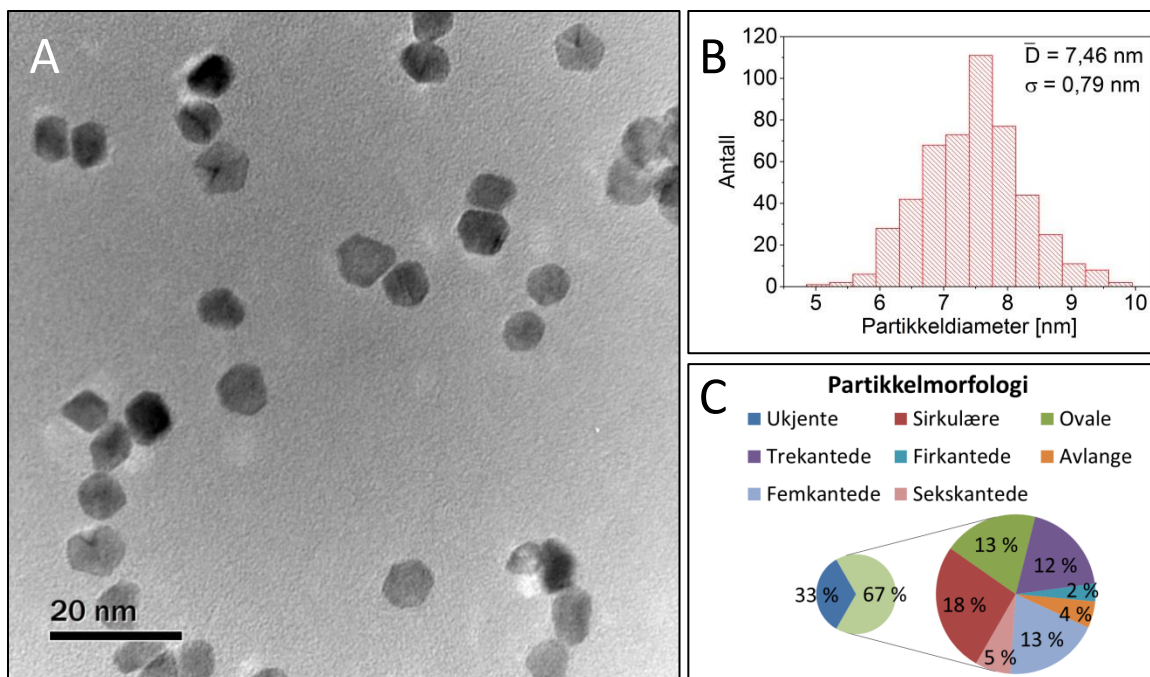
**Figur 66:** Den oransje linjen illustrerer hvordan de ulike partikkelmorfologiene har blitt målt: A) sirkulær; B) oval; C) trekantet; D) firkantet; E) avlang; F) femkantet og G) sekskantet. Partikler med en morfologi som ikke klart kan tydes som en av de ovennevnte i bildene A-G har blitt definert som "ukjente".

Totalt har det blitt utført målinger av partikkelstørrelse for tre prøver med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ , syntetisert ved reaksjonstemperaturene 200 °C, 220 °C og 230 °C, ren platina, syntetisert ved 220 °C, og ren rhodium, syntetisert ved 220 °C. Reaksjonstiden for alle prøvene var 2 timer, mengden metall 0,2 mmol, 2 mmol PVP og 20 mL 1,4-butandiol. Et oversiktsbilde av den aktuelle prøven med tilhørende histogram som viser partikkelstørrelsesfordelingen og kakediagram som viser morfologifordelingen er gjengitt i figurene 67 – 71. Størrelsesfordelingshistogrammene til partiklene med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  i figurene 67 – 69 viser ikke noen sammenheng mellom gjennomsnittlig partikkelstørrelse og reaksjonstemperatur. Alle prøvene viser en smal størrelsesfordeling, der de definerte partiklene hovedsakelig er sirkulære, ovale, trekantede og firkantede. Av de 500 partiklene som ble målt var det umulig å definere mellom 30 – 33 % av partiklene. I oversiktsbildene for rent platina, figur 70, og rhodium, figur 71, er det tydelig at

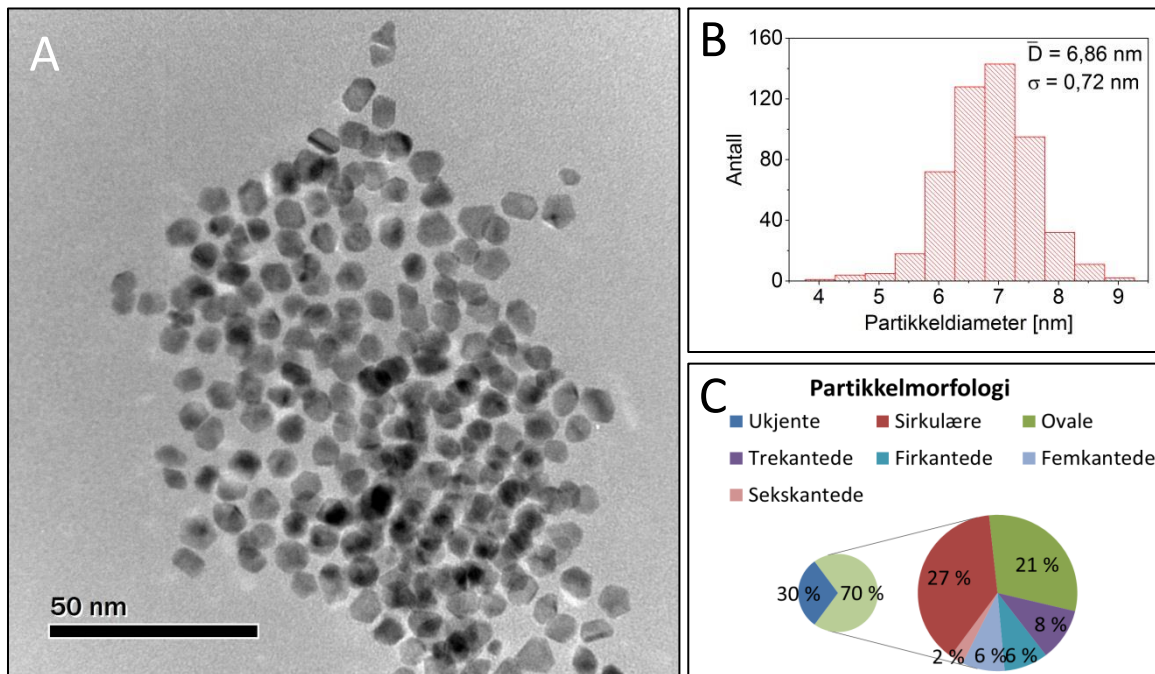
en forskjell i partikkelstørrelse mellom ulike morfologier eksisterer. Størrelsesfordelingshistogrammene til både platina og rhodium viser en bimodal trend. For platina er firkantede og sekskantede partikler større enn de resterende, og for rhodium er trekantede og femkantede partikler større enn de øvrige. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen for rent platina er ca. 16 nm og for rhodium er den ca. 9 nm. Den store størrelsesdistribusjonen gjør at begge for relativt stort standardavvik. For både platina og rhodium er antall "ukjente" partikler lavere enn for de tre med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ . Dette skyldes trolig at partiklene er større, og dermed er lettere å definere.



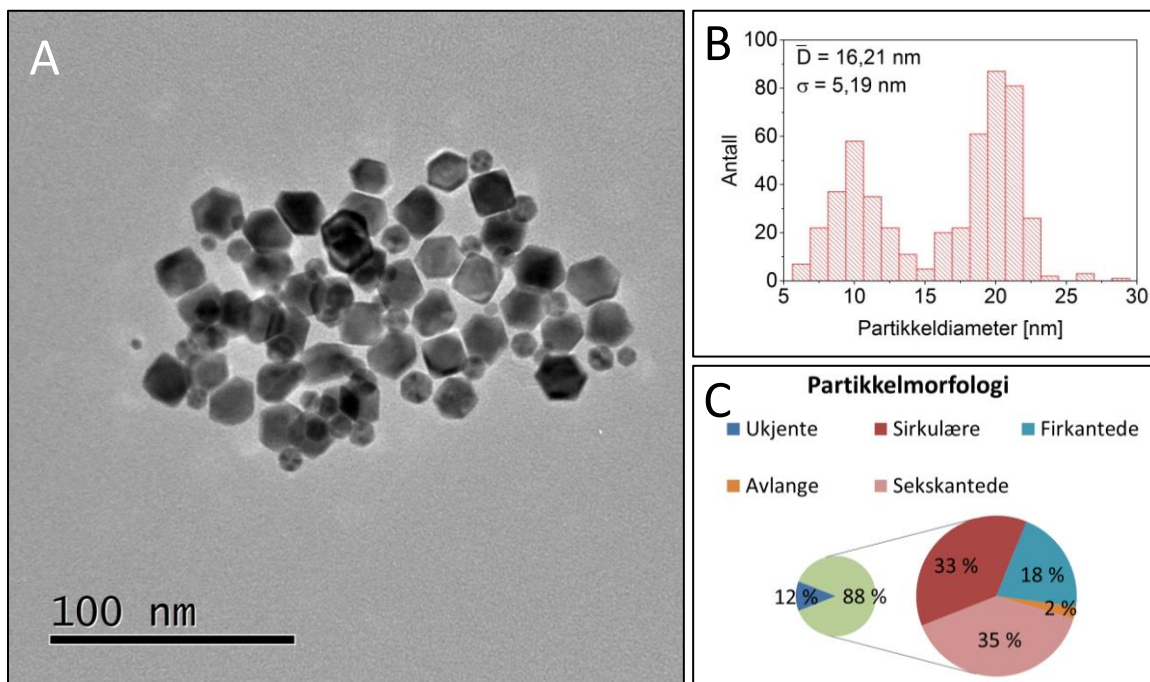
Figur 67: (A) Oversiktsbilde, (B) histogram som viser partikkelstørrelsesfordelingen og (C) kakediagram som viser oversikten over morfologifordelingen av partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  syntetisert i 2 timer ved 200 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Statistikken er for 500 målte nanopartikler. Gjennomsnittlig partikkeldiameter er  $6,57 \pm 0,60$  nm.



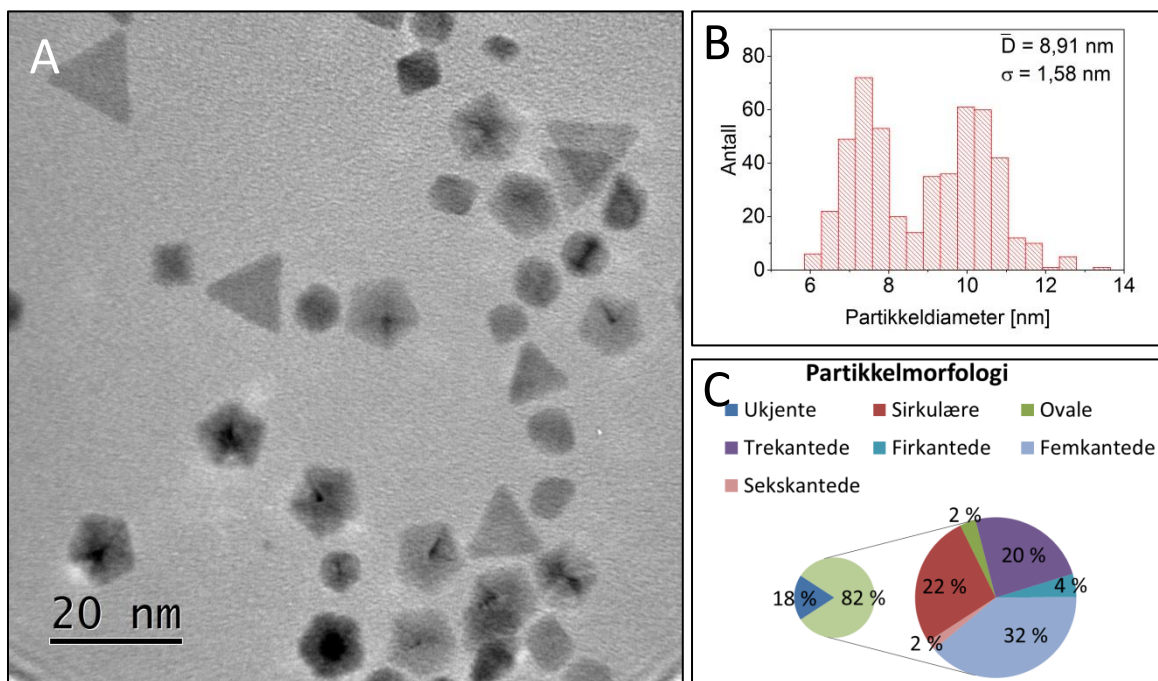
Figur 68: (A) Oversiktsbilde, (B) histogram som viser partikkelstørrelsesfordelingen og (C) kakediagram som viser oversikten over morfologifordelingen av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 2 timer ved  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Statistikken er for 500 målte nanopartikler. Gjennomsnittlig partikkeldiameter er  $7,46 \pm 0,79\text{ nm}$ .



Figur 69: (A) Oversiktsbilde, (B) histogram som viser partikkelstørrelsesfordelingen og (C) kakediagram som viser oversikten over morfologifordelingen av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 2 timer ved  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Statistikken er for 500 målte nanopartikler. Gjennomsnittlig partikkeldiameter er  $6,86 \pm 0,72\text{ nm}$ .



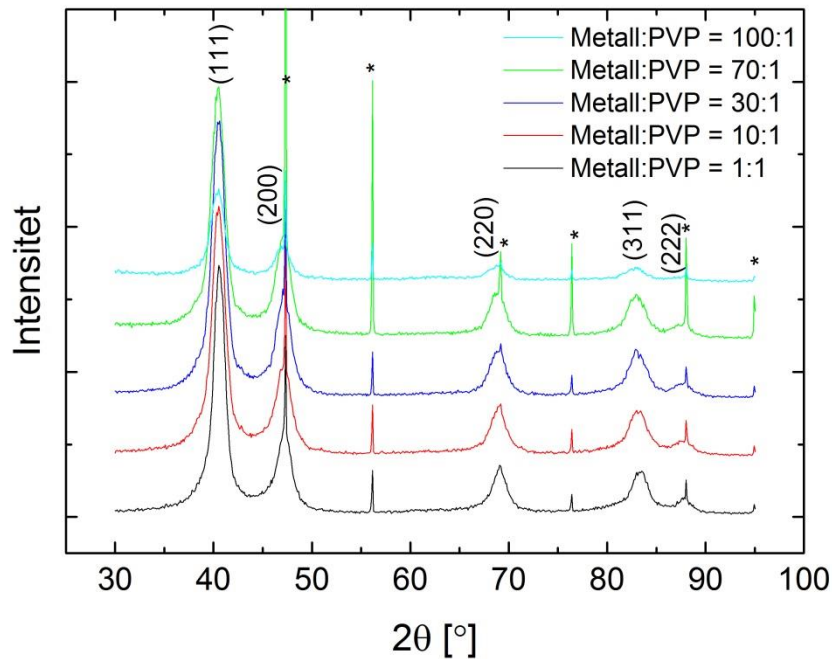
**Figur 70:** (A) Oversiktsbilde, (B) histogram som viser partikkelstørrelsesfordelingen og (C) kakediagram som viser oversikten over morfologifordelingen av Pt-partikler syntetisert i 2 timer ved 220 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Statistikken er for 500 målte nanopartikler. Gjennomsnittlig partikkeldiameter er  $16,21 \pm 5,19$  nm.



**Figur 71:** (A) Oversiktsbilde, (B) histogram som viser partikkelstørrelsesfordelingen og (C) kakediagram som viser oversikten over morfologifordelingen av Rh-partikler syntetisert i 2 timer ved 220 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Statistikken er for 500 målte nanopartikler. Gjennomsnittlig partikkeldiameter er  $8,91 \pm 1,58$  nm.

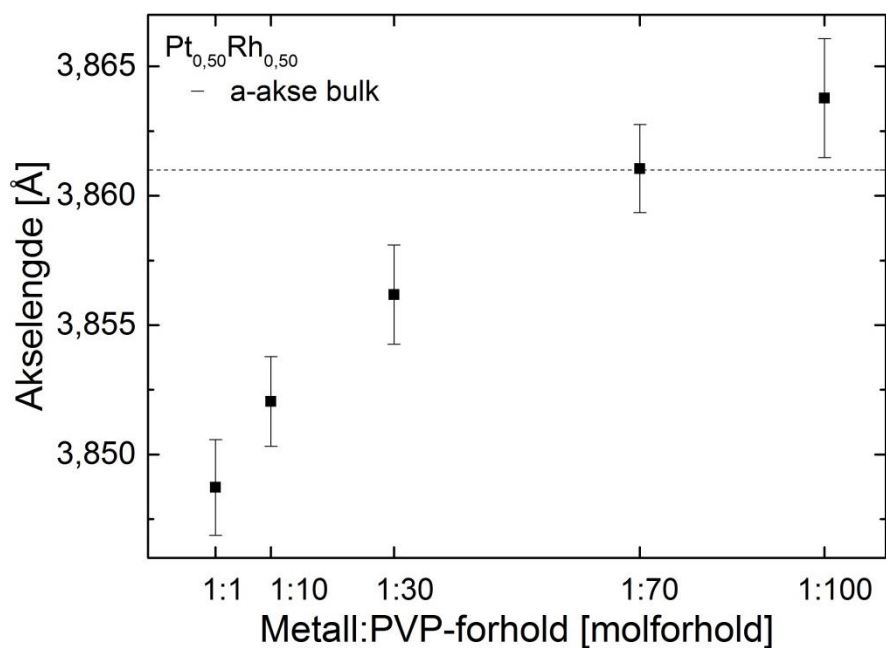
#### 4.1.5 Effekt av metall:PVP-forholdet på $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ partikler

En forsøksserie av  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  der metall:PVP-forholdet ble variert mellom 1:1 til 1:100 har blitt syntetisert. Samlet mengde metall ble holdt konstant ved 0,2 mmol, som vil si at mengden PVP har variert mellom 0,2 mmol og 20 mmol. Mengden løsningsmiddel benyttet var 20 mL, reaksjonstemperaturen 220 °C og reaksjonstiden 2 t. Pulverrøntgendiffraktogrammene for alle prøvene er gjengitt i figur 72. I figuren er Bragg-refleksene fra  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  indeksert med (hkl)-verdier, og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i PXRD-mønstrene ble det gjort beregninger av akselengder og krystallittstørrelser. Verdiene for akselengdene og krystallittstørrelsene med sine respektive usikkerheter er plottet i figurene 73 og 74.

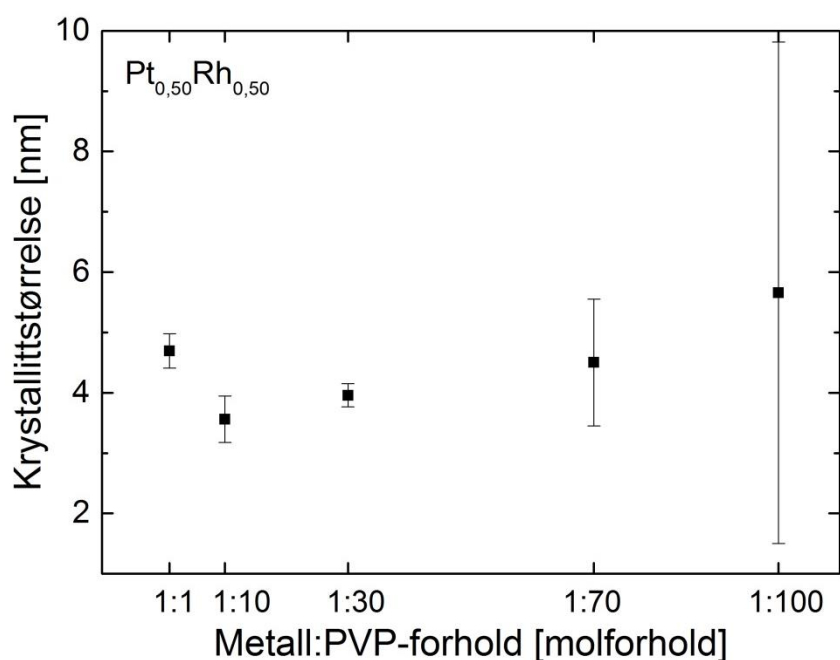


**Figur 72: PXRD-mønstre for partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 220 °C i 2 timer hvor metall:PVP-forholdet har blitt variert mellom 1:1 – 1:100 og mengden 1,4-butandiol har vært 20 mL. De indekserte Bragg-refleksene markerer  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".**





Figur 73: Akselengde med usikkerhet som funksjon av mengden PVP benyttet i syntese av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  ved reaksjonstemperaturen  $220\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 72. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.



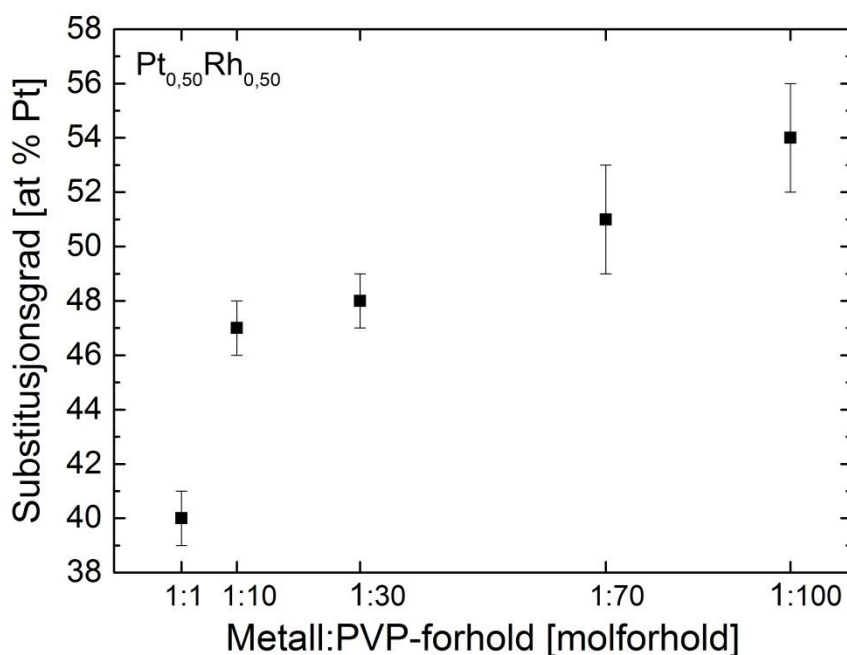
Figur 74: Krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av mengden PVP benyttet i syntese av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  ved reaksjonstemperaturen  $220\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer i 20 mL 1,4-butandiol. Krystallittstørrelsene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 72.

Fra PXRD-mønstrene er det tydelig at alle prøver er faserene med en gitterstruktur av typen ccp. Plottet over tilhørende akselengder viser at akselengden øker lineært i følge med økningen i mengden PVP. Den totale økningen fra metall:PVP-forholdet lik 1:1 til 1:100 er på 0,0151 Å, og usikkerhetene ligger mellom 0,0017 Å til 0,0023 Å. Samtlige usikkerheter er mye lavere enn økningen i akselengde, og økningen kan derfor anses som reell. For krystallittstørrelsen er ikke økningen like markant, men sett bort i fra metall:PVP-forholdet 1:1 kan det observeres en gradvis lineær økning i krystallittstørrelsen også for økende mengde PVP i forhold til metall.

I forbindelse med undersøkelser av metall:PVP-forholdets påvirkning av akselengdene ble det parallell utført EDS-analyser i tilknytning til TEM. For å oppnå best mulig tellestatistikk ble analysene utført over partikkelagglomerater eller store områder med enkeltpartikler. Siden sammensetningen av platina og rhodium ikke kan bekreftes å være homogen gjennom hele prøven ble det for samtlige prøver utført flere EDS-analyser spredt utover et stort område. Fra de gjennomsnittlige EDS-resultatene, gitt i tabell 11, kommer det frem at mengden platina i prøven øker i takt med en større mengde PVP i forhold til metall. I figur 75 er EDS-dataene fremstilt grafisk, med substitusjonsgraden av platina som funksjon av metall:PVP-forholdet.

**Tabell 11: EDS-analyser utført i tilknytning til TEM. At % er oppgitt som gjennomsnitt med standardavvik for ulike områder av prøven.**

Nominell sammensetning	Reaksjons-temperatur [°C]	Reaksjonstid [timer]	Metall / PVP / 1,4-butandiol [mmol / mmol / mL]	At %	
				Pt	Rh
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	2	0,2 / 0,2 / 20	40 ± 1	60 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	2	0,2 / 2 / 20	47 ± 1	53 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	2	0,2 / 6 / 20	48 ± 1	52 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	2	0,2 / 14 / 20	51 ± 2	49 ± 2
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	220	2	0,2 / 20 / 20	54 ± 2	46 ± 2



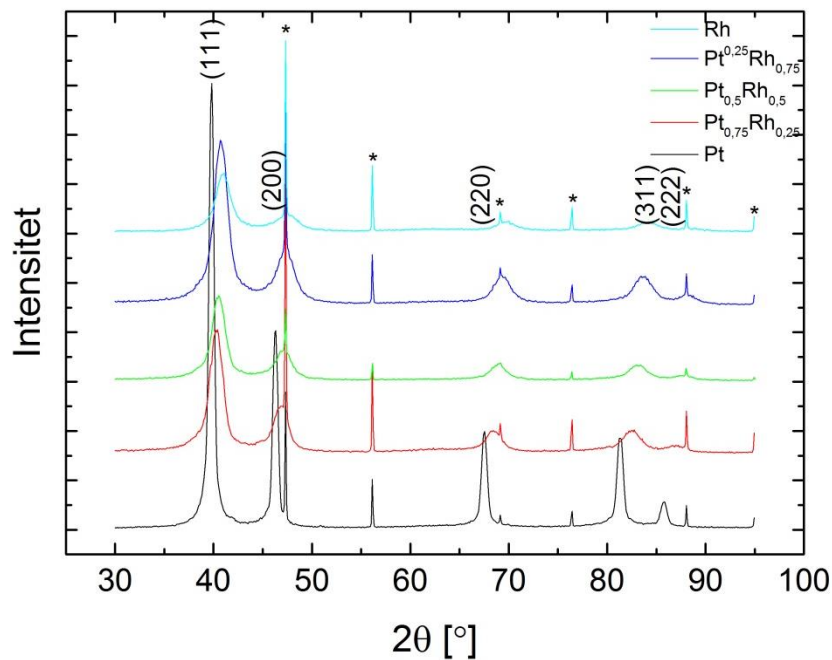
Figur 75: Substitusjonsgraden av Pt, fra EDS-data gjengitt i tabell 11, fremstilt grafisk som funksjon av metall:PVP-forholdet. Nominell sammensetning var  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ , reaksjonstemperatur  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reaksjonstid 2 timer og mengden 1,4-butandiol 20 mL.

EDS-dataene vider at mengden platina i prøvene øker med mer PVP benyttet under syntesen. Fra den grafiske fremstillingen av substitusjonsgraden kan det se ut til at et metall:PVP-forhold mellom 1:20 og 1:70 vil gi partikler med en sammensetning som sammenfaller best med den nominelle.

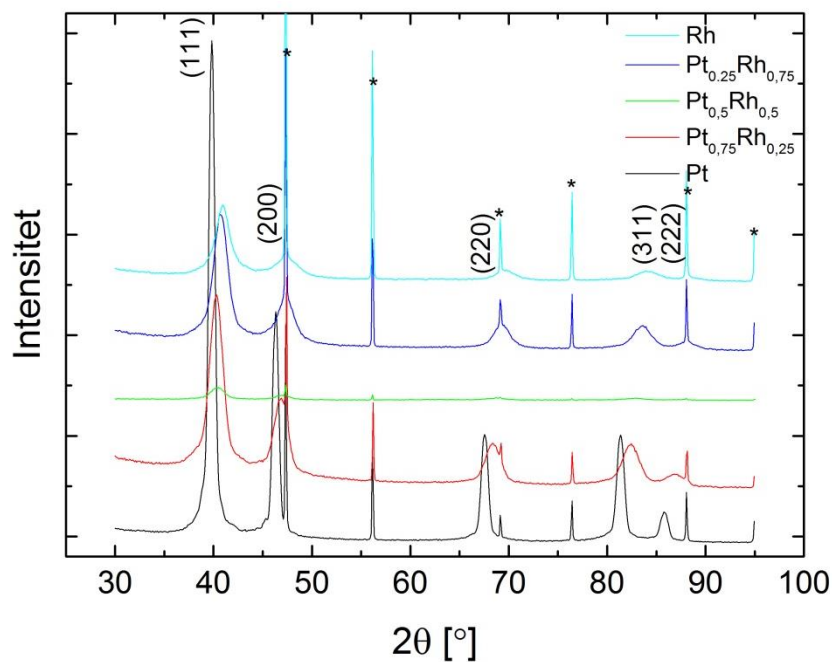
#### 4.1.6 Effekt av metall:PVP-forholdet på $Pt_{1-x}Rh_x$ partikler

To forsøksreier av  $Pt_{1-x}Rh_x$ , der  $0 \leq x \leq 1$ , ble gjennomført. For den ene serien ble metall:PVP-forholdet holdt konstant ved 1:10, mens dette forholdet ble endret til 1:100 for den andre serien. Mengden løsemiddel benyttet var 20 mL, reaksjonstemperaturen  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  og reaksjonstiden 2 t. Formålet var å se om effekten av økt PVP-mengde i forhold til metall ville utvise samme effekt for hele substitusjonsrekken som for  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ . Pulverrøntgendiffraktogrammene for prøvene i de to seriene er vist i figurene 76 og 77. I figurene er Bragg-refleksene fra  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  indeksert med (hkl)-verdier, og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i disse PXRDMønstrene ble akselengder

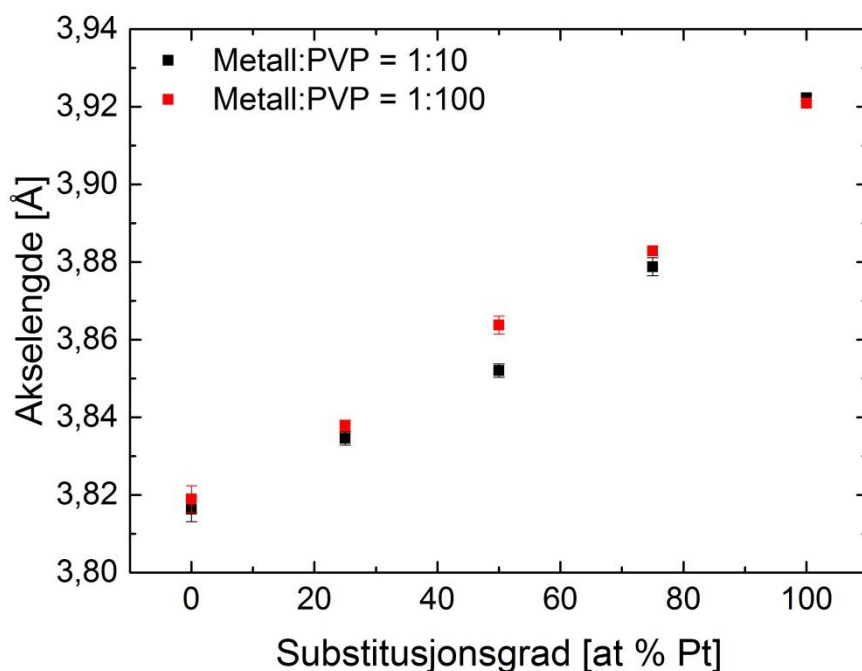
og krystallittstørrelser regnet ut. Verdiene for akselengdene og krystallittstørrelsene med sine respektive usikkerheter er plottet i figurene 79 og 80.



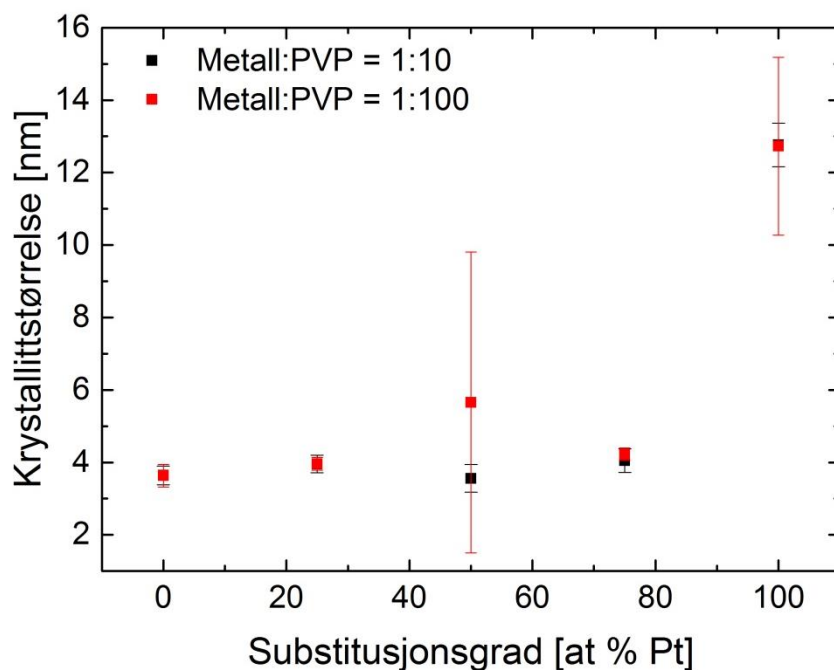
Figur 76: PXRD-mønstre av partikler med nominell sammensetning  $Pt_{1-x}Rh_x$  syntetisert ved 220 °C i 2 timer med metall:PVP-forholder konstant ved 1:10 og 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 77: PXRD-mønstre av partikler med nominell sammensetning  $Pt_{1-x}Rh_x$  syntetisert ved 220 °C i 2 timer med metall:PVP-forholdet 1:100 og 20 mL 1,4-butandiol. De indekserte Bragg-refleksene markerer  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 78: Akselengde med usikkerhet som funksjon av substitusjonsgraden av platina i partikler med nominell sammensetning  $Pt_{1-x}Rh_x$  syntetisert ved 220 °C i 2 timer i 20 mL 1,4-butandiol med metall:PVP-forholdet 1:10 og 1:100. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 76 og 77.



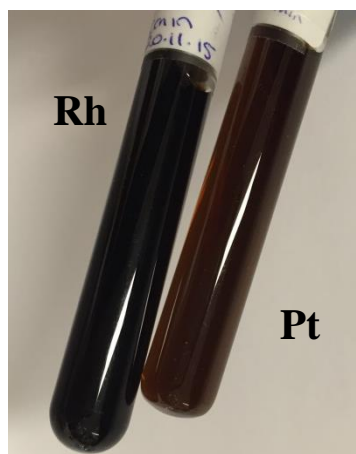
Figur 79: Krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av substitusjonsgraden av platina i partikler med nominell sammensetning  $Pt_{1-x}Rh_x$  syntetisert ved 220 °C i 2 timer i 20 mL 1,4-butandiol. Metall:PVP-forholdet benyttet har vært 1:10 og 1:100. Krystallittstørrelsene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 76 og 77.

---

PXRD-mønstrene for begge forsøksseriene av  $Pt_{1-x}Rh_x$  syntetisert ved ulike metall:PVP-forhold viser at samtlige prøver er faserene med en gitterstruktur av typen ccp. Med økende mengde rhodium blir Bragg-refleksene i begge forsøksseriene tydelig forskjøvet mot større  $2\theta$ -verdier. Plottet for tilhørende akselengder viser som forventet av forskyvningen av Bragg-refleksene at akselengden øker lineært med økende substitusjonsgrad av platina. Ved substitusjonsgradene av platina lik 0 %, 25 %, 50 % og 75 % ligger verdiene av akselengden noe høyere for metall:PVP-forholdet 1:100 enn 1:10. Sett i sammenheng med usikkerhetene er det kun for substitusjonsgraden 50 % platina at forskjellen i akselengde kan anses som reell. For krystallittstørrelsen er det tydelig at denne holder seg konstant uavhengig av hvilket metall:PVP-forhold som har blitt benyttet. For ren platina er den dog omtrent tre ganger så stor som for prøver som inneholder rhodium.

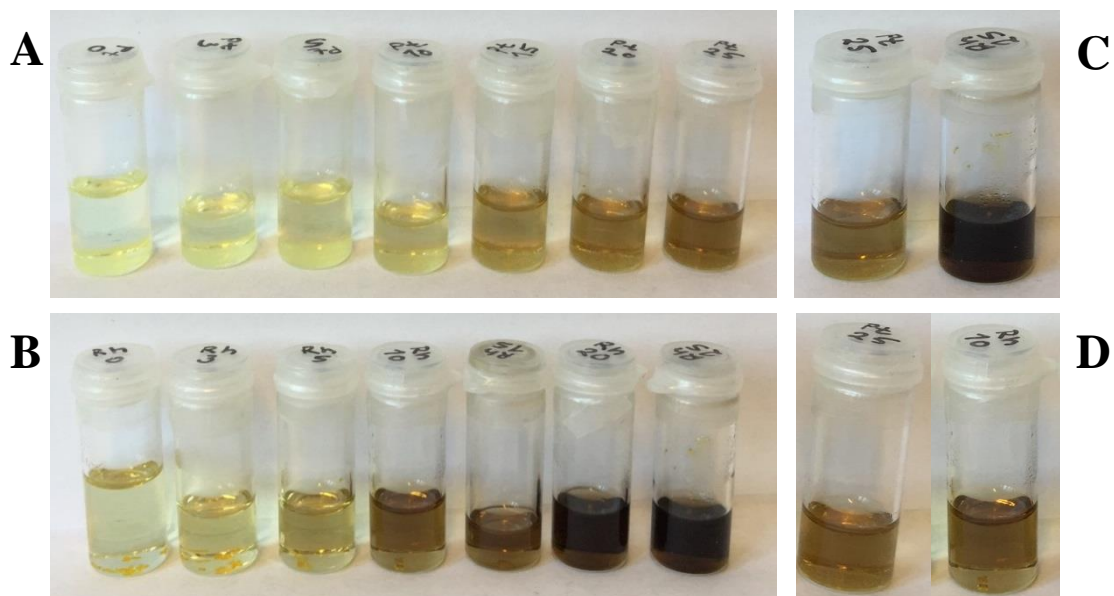
#### **4.1.7 Kinetikkeksperimenter**

For å avdekke hvor raskt platina og rhodium ble redusert under syntesene ble det utført kinetikkeksperimenter for henholdsvis ren platina og rhodium. I håp om at effekten skulle være tydeligst mulig ble kinetikkeksperimentene utført ved 200 °C med en metallkonsentrasjon på 0,2 mmol, 2 mmol PVP og 20 mL løsningsmiddel. Innledningsvis, for å finne ut om det i det hele tatt var mulig å observere ulike fargenyanser for platina og rhodium, ble det kun tatt tiden fra løsningen nådde ønsket reaksjonstemperatur til en tydelig fargeendring hadde funnet sted. For platina gikk dette mye langsommere enn for rhodium. I figur 80 er det avbildet løsninger av platina og rhodium etter en reaksjonstid på 20 minutter.

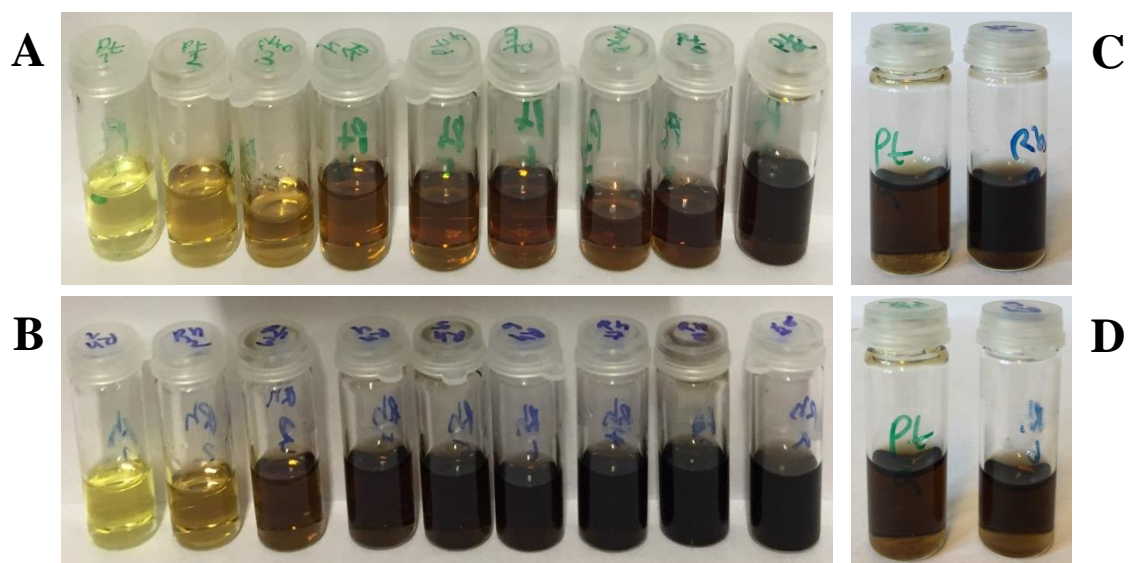


**Figur 80: Reagensrør inneholdende rhodium- og platinasynteser utført ved 200 °C i 20 minutter med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Det er en markant forskjell i fargene til de to løsningene, noe som kan indikere at rhodium reduseres raskere enn platina.**

Reagensrøret inneholdende rhodium er markant mørkere enn det med platina, og for å få en bedre forståelse av hvordan platina og rhodium reduseres i forhold til hverandre ble det utført ytterligere to sett kinetikk eksperimenter. Begge settene ble utført ved 200 °C i 20 mL 1,4-butandiol, og metall:PVP-forholdet lik 1:10 eller 1:00. Fra bildene i figur 81 er det tydelig at platina (bilde A) og rhodium (bilde B) reduseres i ulikt tempo når metall:PVP-forholdet er 1:10. I bilde C er begge løsningene avbildet etter 25 minutters syntesetid, og løsningen inneholdende platina (venstre) er markant lysere i fargen enn den med rhodium (høyre). Bilde D viser løsninger av platina (venstre) og rhodium (høyre) etter henholdsvis 25 og 10 minutters syntesetid. I bildet har begge presipitert tilnærmet likt, men platina har brukt to og en halv gang så lang tid som rhodium. Ved å endre metall:PVP-forholdet til 1:100, se figur 82, reduseres både platina (bilde A) og rhodium (bilde B) mye raskere enn ved metall:PVP-forholdet 1:10. I tillegg ble forskjellen mellom platina og rhodiums presipiteringshastigheter mindre.



Figur 81: (A) Pt og (B) Rh syntetisert ved 200 °C med metall:PVP-forholdet 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Fra venstre mot høyre er prøver 0, 3, 5, 10, 15, 20 og 25 minutter ut i syntesen etter at 200 °C er nådd. (C) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter 25 minutter syntesetid. (D) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter henholdsvis 25 og 10 minutters syntesetid.



Figur 82: (A) Pt og (B) Rh syntetisert ved 200 °C med metall:PVP-forholdet 1:100 i 20 mL 1,4-butandiol. Fra venstre mot høyre er prøver ved 150 °C og 0, 3, 6, 9, 12, 15, 20 og 25 minutter ut i syntesen etter at 200 °C er nådd. (C) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter 25 minutter syntesetid. (D) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter henholdsvis 25 og 12 minutters syntesetid.



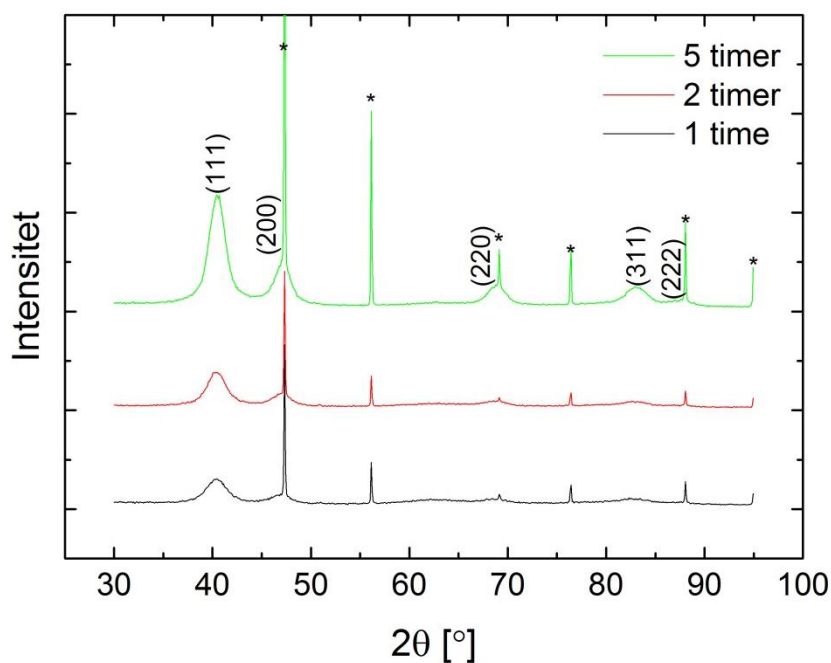
---

## 4.2 Systemet Pt/Rh-PVP-etylenglykol

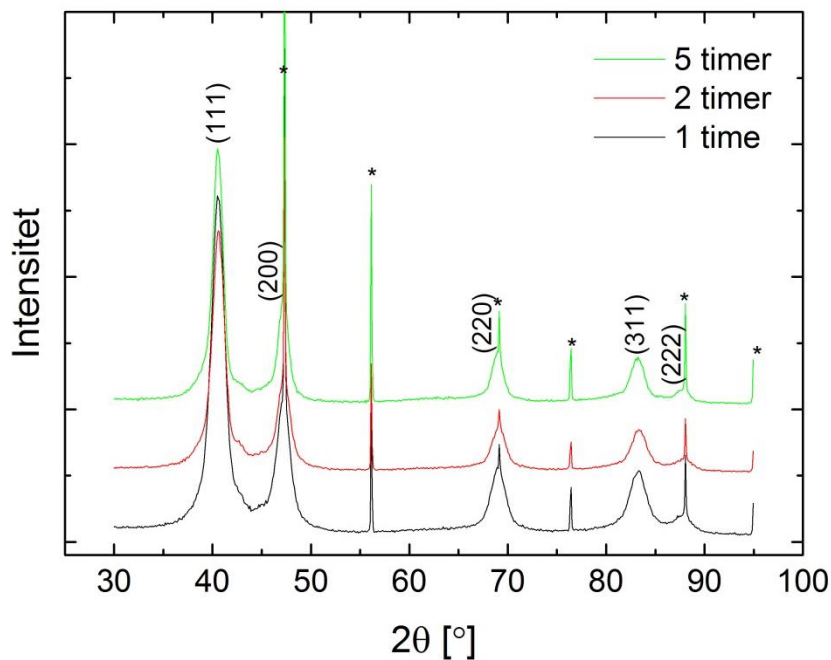
Akselengden til partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  har blitt studert i systemet Pt/Rh-PVP-etylenglykol på en liknende måte som ble gjort for 1,4-butandiol. I ulike forsøksserier har reaksjonstemperaturen, reaksjonstiden og metall:PVP-forholdet blitt endret, en parameter av gangen. For alle syntesene har den totale mengden metall vært 0,2 mmol og mengden løsningsmiddel 20 mL. Akselengde og krystallittstørrelse blitt beregnet ved hjelp av Rietveld-tilnæringer.

### 4.2.1 Akselengde som funksjon av reaksjonstid

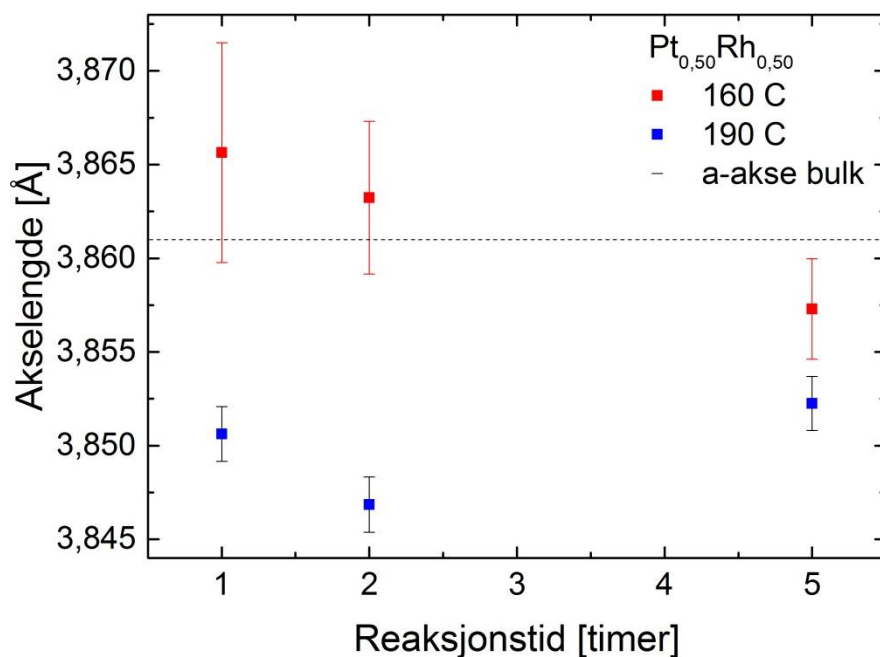
To forsøksserier av  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ , der reaksjonstemperaturen har vært 160 °C eller 190 °C, har blitt syntetisert. Reaksjonstiden har for begge forsøksseriene vært 1, 2 og 5 timer. For begge forsøksseriene har forholdet mellom metall og PVP vært 1:10. Pulverrøntgendiffraktogrammene for alle prøvene i de to forsøksseriene er gjengitt i figurene 83 og 84. I figurene er Bragg-refleksene fra  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  indeksert med (hkl)-verdier, og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i disse PXRD-mønstrene ble akselengde og krystallittstørrelse regnet ut. Verdiene for akselengdene og krystallittstørrelsene med sine respektive usikkerheter er plottet i figurene 85 og 86.



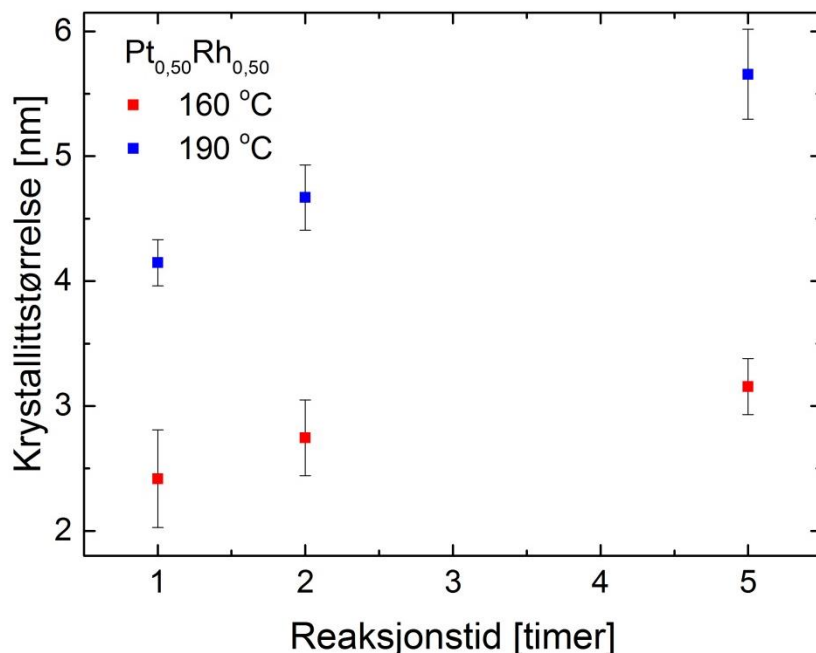
Figur 83: PXRD-mønstre for partikler med nominell sammensetning Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,50</sub> syntetisert ved 160 °C, der reaksjonstiden er variert mellom 1 – 5 timer. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 84: PXRD-mønstre for partikler med nominell sammensetning Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> syntetisert ved 190 °C der reaksjonstiden er variert mellom 1 – 5 timer. Syntesene ble gjennomført med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 85: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 160 °C og 190 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 83 og 84. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.



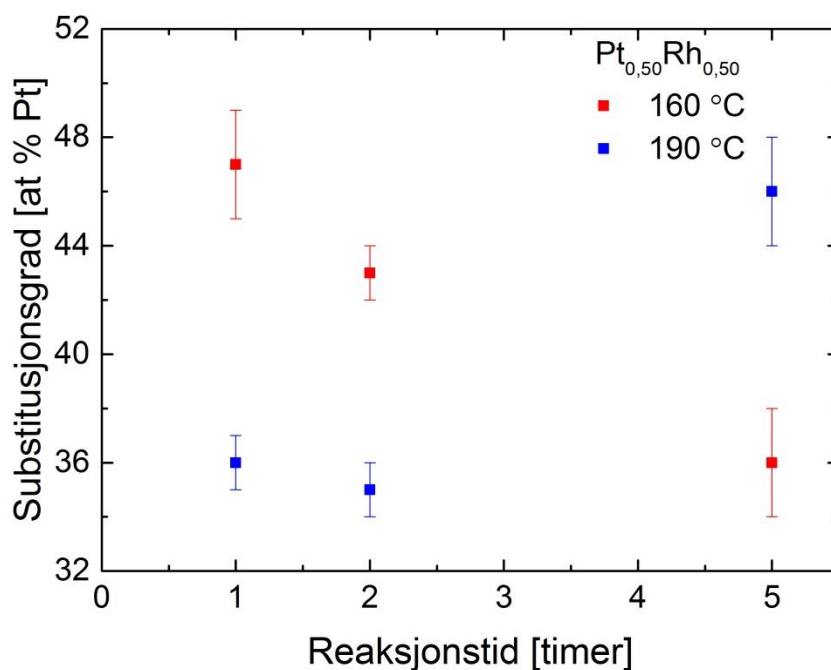
Figur 86: Krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av reaksjonstid for partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved 160 °C og 190 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol. Krystallittstørrelsene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figurene 83 og 84.

Fra de to samleplottene av PXRD-mønstrene er det tydelig at samtlige prøver er faserene med Bragg-reflekser som stemmer overens med en gitterstruktur av typen ccp. Plottet for tilhørende akselengder viser at akselengden avtar lineært for reaksjonstemperaturen 160 °C, men at en slik sammenheng ikke eksisterer for 190 °C. Ved 190 °C avtar i stedet akselengden mellom 1 t og 2 timer, for deretter å øke opp mot 5 timer. For begge forsøksseriene er usikkerheten mindre enn endringen i akselengde, og begge trendene anses derfor som reelle. Hvorfor trendene ved 160 °C og 190 °C er så ulike er ikke kjent. Krystallittstørrelsene i begge forsøksseriene øker gradvis.

For å få en oversikt over om, og eventuelt i hvilken retning, endringer i reaksjonstiden påvirker mengden av platina i forhold til rhodium i partiklene ble det utført EDS-analyser. For å oppnå best mulig tellestatistikk ble EDS-analysene utført over partikkelagglomerater eller store områder med enkeltpartikler. Gjennomsnittlige resultater fra ulike områder av prøven er gitt i tabell 12. I figur 87 er EDS-dataene fremstilt grafisk, med substitusjonsgraden av platina som funksjon av reaksjonstid.

**Tabell 12: EDS-analyser utført i tilknytning til TEM for partikler med nominell sammensetning Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> syntetisert ved 160 °C og 190 °C med varierende reaksjonstid, metall:PVP-forholdet lik 1:10 og 20 mL etylenglykol. At % er oppgitt som gjennomsnitt med standardavvik for ulike områder av prøven.**

Nominell sammensetning	Reaksjons-temperatur [°C]	Reaksjonstid [timer]	Metall / PVP / etylenglykol [mmol / mmol / mL]	At %	
				Pt	Rh
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	160	1	0,2 / 2 / 20	47 ± 2	53 ± 2
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	160	2	0,2 / 2 / 20	43 ± 1	57 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	160	5	0,2 / 2 / 20	36 ± 2	64 ± 2
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	190	1	0,2 / 2 / 20	36 ± 1	64 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	190	2	0,2 / 2 / 20	35 ± 1	65 ± 1
Pt <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	190	5	0,2 / 2 / 20	46 ± 2	54 ± 2



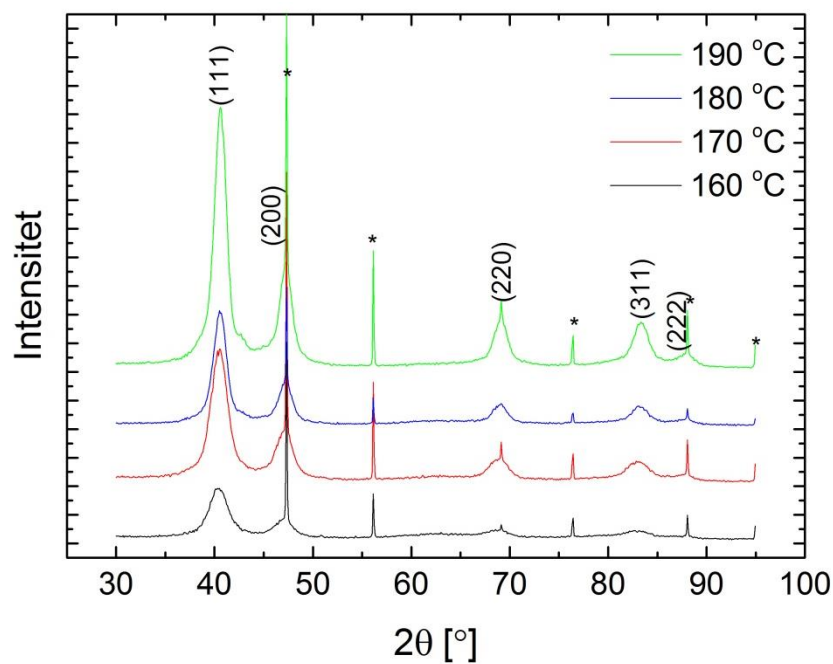
Figur 87: Substitusjonsgraden av Pt, fra EDS-data gjengitt i tabell 12, fremstilt grafisk som funksjon av reaksjonstid. Nominell sammensetning var  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ , syntetisert ved reaksjonstidene 160 °C og 190 °C med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol.

Ved reaksjonstemperaturen 160 °C er det tydelig at substitusjonsgraden av platina i prøven avtar etter hvert som reaksjonstiden øker. Dette stemmer bra med hvordan akselengden avtar med økt reaksjonstid vist i figur 85. Forandringen i platinas substitusjonsgrad for reaksjonstemperaturen 190 °C viser en svak nedgang fra 1 til 2 timer før en kraftig økning ved 5 timer. Selv om substitusjonsgraden ved 5 timer virker å være vel høy sett i sammenheng med de beregnede akselengdene er trenden tilsvarende den som ble observert i figur 85.

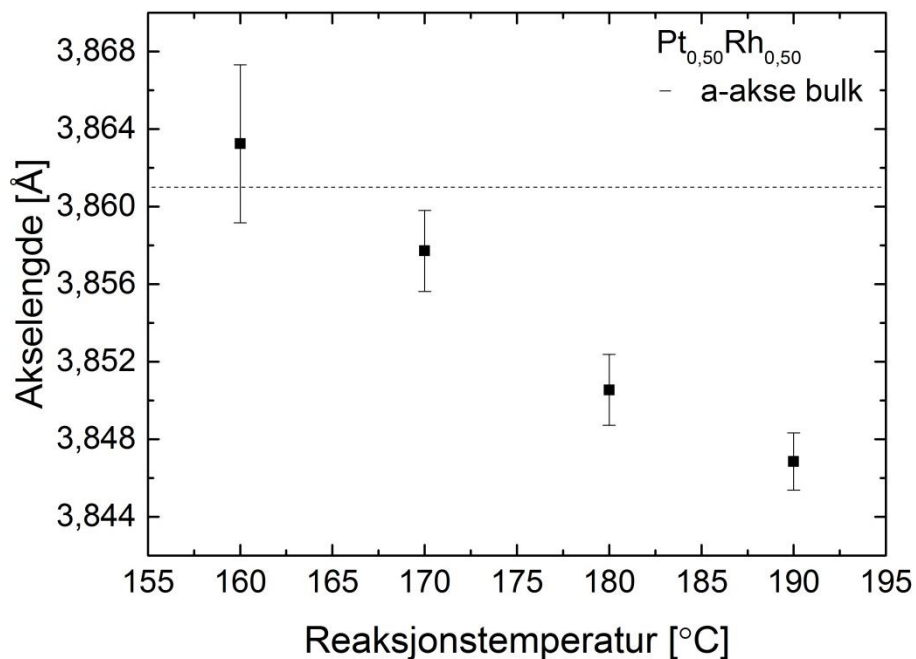
#### 4.2.2 Akselengde som funksjon av reaksjonstemperatur

En forsøksserie av  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ , der reaksjonstiden har blitt holdt konstant ved 2 timer og reaksjonstemperaturen har blitt satt til 160 °C, 170 °C, 180 °C og 190 °C, har blitt syntetisert. Forholdet mellom metall og PVP har blitt holdt konstant ved 1:10. Pulverrøntgendiffraktogrammene for prøvene er gjengitt i figur 88. I figuren er Bragg-refleksene fra  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  indeksert med (hkl)-verdier, og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i PXRDMønstrene ble akselengder og

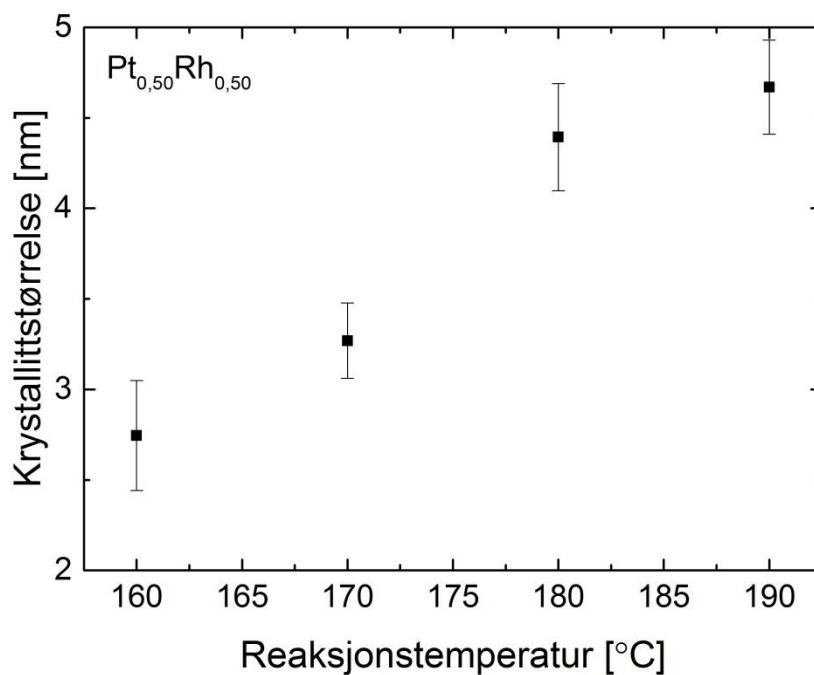
krystallittørrelser beregnet. Disse er plottet med sine respektive usikkerheter i figurene 89 og 90.



Figur 88: PXRD-mønstre for partikler med nominell sammensetning Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> syntetisert i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol. Reaksjonstemperaturen har blitt variert mellom 160 – 190 °C. De indekserte Bragg-refleksene markerer Pt<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 89: Akselengde med usikkerhet som funksjon av reaksjonstemperatur for partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 88. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.



Figur 90: krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av reaksjonstemperatur for partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol. Krystallittstørrelsene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 88.

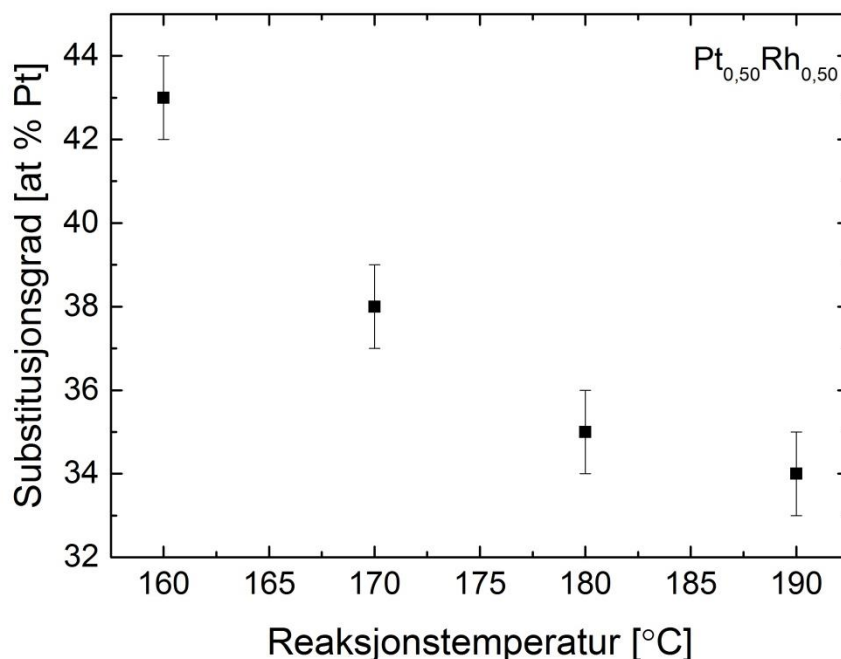
De plottede PXRD-mønstrene for  $Pt_{1-x}Rh_x$  syntetisert ved ulike reaksjonstemperaturer viser at samtlige prøver er faserene med Bragg-reflekser som stemmer overens med en gitterstruktur av typen ccp. De tilhørende akselengdene viser at akselengden avtar lineært med økende reaksjonstemperatur. Forskjellen i akselengden ved 160 °C og 190 °C er på 0,0164 Å, noe som er langt større enn den største usikkerheten på 0,0041 Å. Trenden med minkende akselengde ved økende reaksjonstemperatur kan dermed anses som reell. For krystallittstørrelsen er trenden motsatt, der krystallittstørrelsen øker i takt med økende temperatur. I dette tilfellet er også usikkerheten mye lavere enn økningen i krystallittstørrelse, og økningen må derfor anses som reell.

For å se om mengden platina i forhold til rhodium i partiklene ble påvirket av reaksjonstemperaturen ble det utført EDS-analyser. For å oppnå best mulig tellestatistikk ble analysene utført over partikkelagglomerater eller store områder med enkeltpartikler. Gjennomsnittlige resultater fra ulike områder av prøven er gitt i tabell 13. I figur 91 er EDS-dataene fremstilt grafisk, med substitusjonsgraden av platina som funksjon av reaksjonstid.

**Tabell 13: EDS-analyser utført i tilknytning til TEM for  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  syntetisert i 2 timer med varierende reaksjonstemperatur og metall:PVP-forholdet lik 1:10. At % er oppgitt som gjennomsnitt med standardavvik for ulike områder av prøven.**

Nominell sammensetning	Reaksjons-temperatur [°C]	Reaksjonstid [timer]	Metall / PVP / etylenglykol [mmol / mmol / mL]	At %	
				Pt	Rh
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	160	2	0,2 / 2 / 20	43 ± 1	57 ± 1
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	170	2	0,2 / 2 / 20	38 ± 1	62 ± 1
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	180	2	0,2 / 2 / 20	35 ± 1	65 ± 1
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	190	2	0,2 / 2 / 20	34 ± 1	66 ± 1



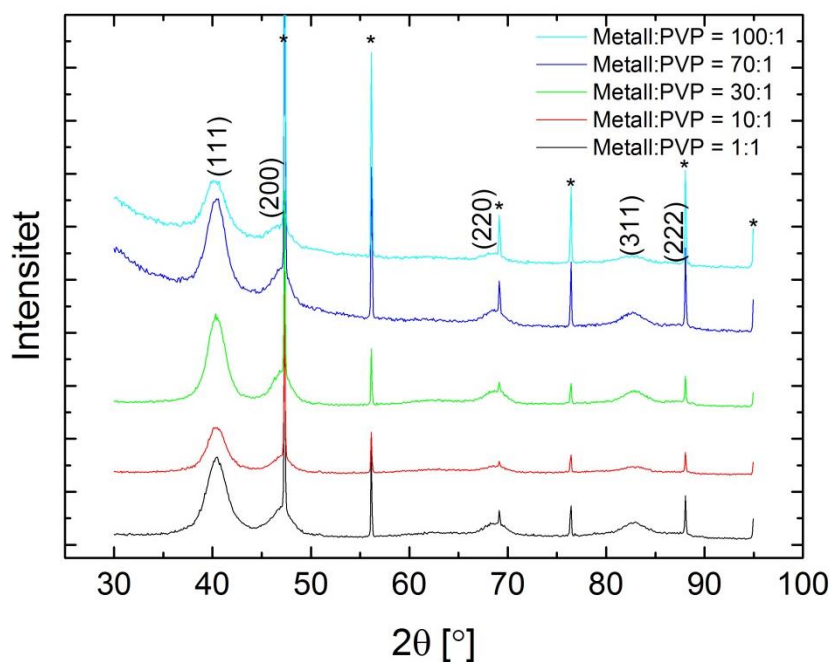


**Figur 91:** Substitusjonsgraden av Pt, fra EDS-data gjengitt i tabell 13, fremstilt grafisk som funksjon av reaksjonstemperatur. Nominell sammensetning var  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ , syntetisert i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL etylenglykol.

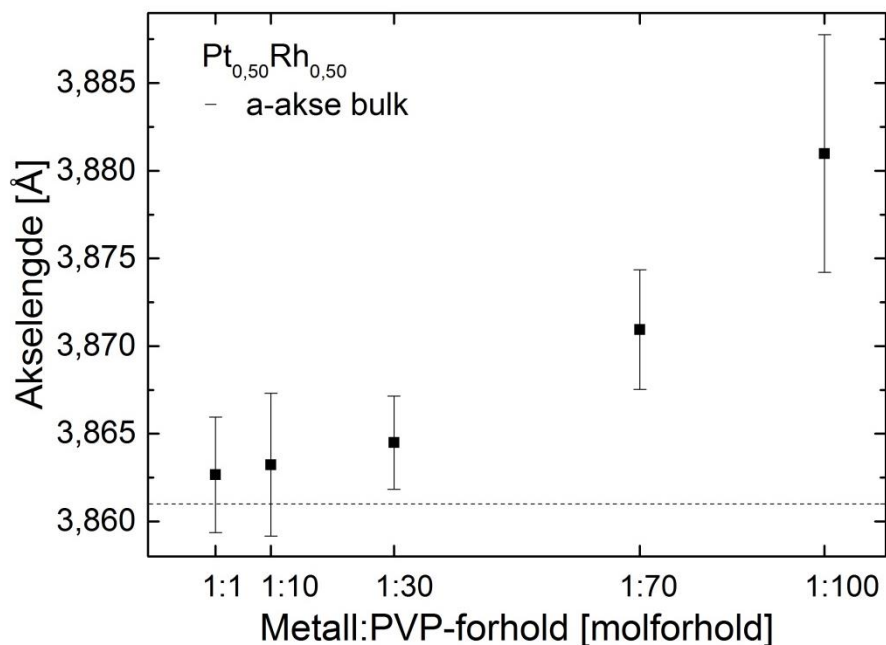
Av EDS-dataene er det tydelig at substitusjonsgraden av platina i partiklene avtar med økende reaksjonstemperatur. Dette samsvarer veldig godt med de observerte dataene om avtagende akselengde i figur 89.

### 4.2.3 Akselengde som funksjon av metall:PVP-forholdet

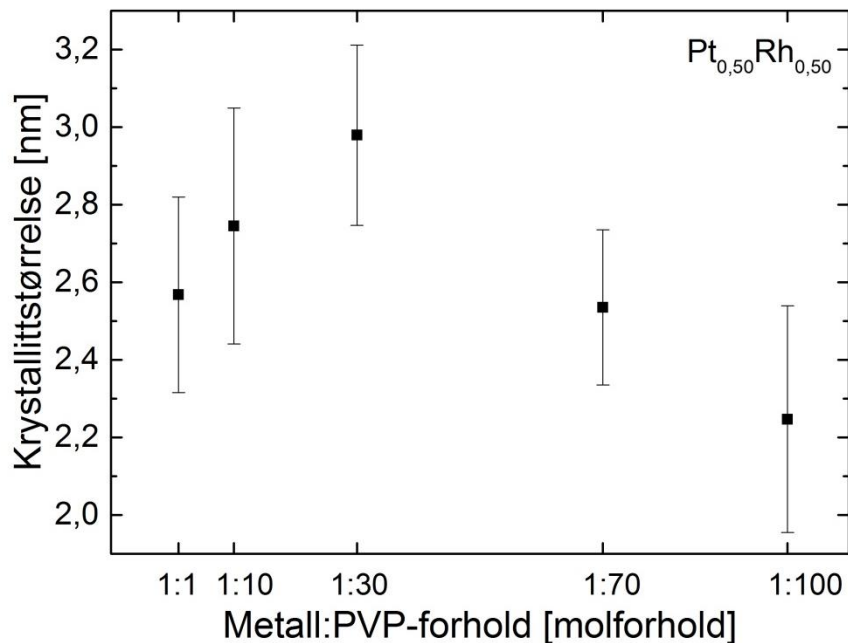
En forsøksserie av  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  der metall:PVP-forholdet ble variert mellom 1:1 og 1:100 har blitt syntetisert. Samlet mengde metall ble holdt konstant ved 0,2 mmol, som vil si at mengden PVP har variert mellom 0,2 mmol og 20 mmol. Mengden etylenglykol benyttet var 20 mL, reaksjonstemperaturen 160 °C og reaksjonstiden 2 timer. Pulverrøntgendiffraktogrammene for alle prøvene er gjengitt i figur 92. I figuren er Bragg-refleksene fra  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  indeksert med (hkl)-verdier, og Bragg-refleksene fra Si-NIST er markert med "\*". Med utgangspunkt i disse PXRD-mønstrene ble akselengder og krystallittstørrelser regnet ut. Verdiene for akselengdene og krystallittstørrelsene med sine respektive usikkerheter er plottet i figurene 93 og 94.



Figur 92: PXRD-mønstre for partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$  syntetisert ved  $160\text{ }^{\circ}C$  i 2 timer hvor metall:PVP-forholdet har blitt variert mellom 1:1 – 1:100 og mengden etylenglykol har vært 20 mL. De indekserte Bragg-refleksene markerer  $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$  og Bragg-refleksene som stammer fra Si-NIST er markert med "\*".



Figur 93: Akselengde med usikkerhet som funksjon av metall:PVP-forholdet for partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$  syntetisert ved  $160\text{ }^{\circ}C$  i 2 timer i 20 mL etylenglykol. Akselengdene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 92. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.



**Figur 94:** Krystallittstørrelse med usikkerhet som funksjon av metall:PVP-forholdet for partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved  $160\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer i 20 mL etylenglykol. Krystallittstørrelsene er beregnet ved hjelp av Rietveld-tilpasninger på bakgrunn av PXRD-mønstrene i figur 92.

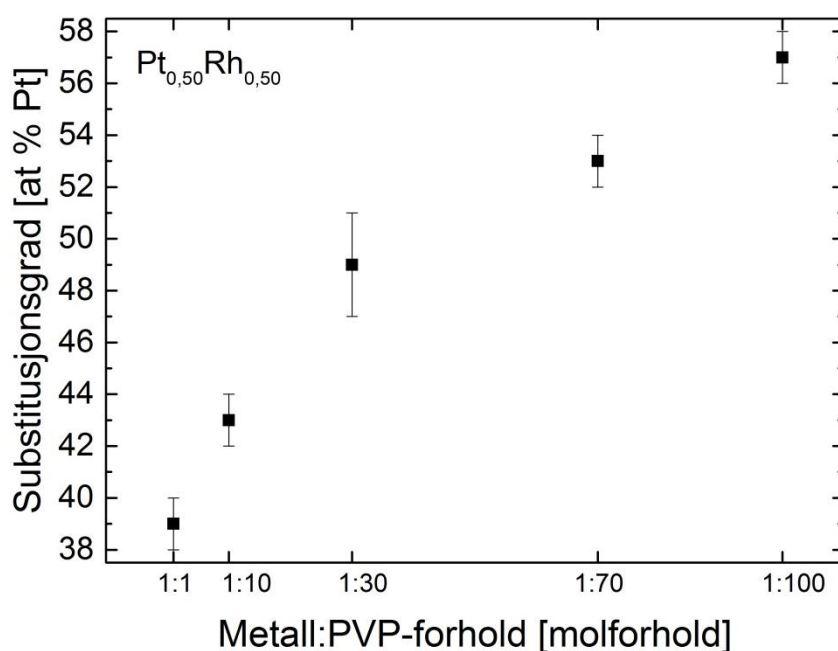
Fra PXRD-mønstrene for  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved ulike metall:PVP-forhold er det klart at samtlige prøver er faserene med Bragg-reflekser som stemmer overens med en gitterstruktur av typen ccp. De tilhørende akselengdene viser at akselengden øker med økende mengde PVP i forhold til metall. Forskjellen i akselengden ved metall:PVP-forholdet 1:1 og 1:30 er  $0,00184\text{ \AA}$ . Den største usikkerheten i det samme intervallet er  $0,0041$ . Siden usikkerheten her er større enn endringen i akselengde kan ikke endringen av akselengde fra metall:PVP-forholdet 1:1 til 1:30 anses som reelt. Fra metall:PVP-forholdet 1:30 til 1:100, derimot, øker akselengden med  $0,0165\text{ \AA}$  samtidig som den største usikkerheten er  $0,0068\text{ \AA}$ . I dette området er derfor økningen i akselengdens verdi reell. Fra plottet over krystallittstørrelsene er dataene mer tydelige på at verdiene overlapper med usikkerhetene, og krystallittstørrelsene anses derfor som tilnærmet like.

For å se om mengden PVP i forhold til metall spilte inn på mengden platina i forhold til rhodium i de ulike syntesene ble det utført EDS-analyser. For å oppnå best mulig tellestatistikk ble analysene utført over partikkelagglomerater eller store områder med enkeltpartikler. Gjennomsnittlige resultater fra ulike områder av prøven er gitt i tabell 14. I

figur 95 er EDS-dataene fremstilt grafisk, med substitusjonsgraden av platina som funksjon av reaksjonstid.

**Tabell 14: EDS-analyser utført i tilknytning til TEM for  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  syntetisert ved 160 i 2 timer med varierende mengde PVP i forhold til metall. At % er oppgitt som gjennomsnitt med standardavvik for ulike områder av prøven.**

Nominell sammensetning	Reaksjons-temperatur [°C]	Reaksjonstid [timer]	Metall / PVP / etylenglykol [mmol / mmol / mL]	At %	
				Pt	Rh
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	160	2	0,2 / 0,2 / 20	39 ± 1	61 ± 1
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	160	2	0,2 / 2 / 20	43 ± 1	57 ± 1
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	160	2	0,2 / 6 / 20	49 ± 2	51 ± 2
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	160	2	0,2 / 14 / 20	53 ± 1	47 ± 1
$Pt_{0,50}Rh_{0,50}$	160	2	0,2 / 20 / 20	57 ± 1	43 ± 1

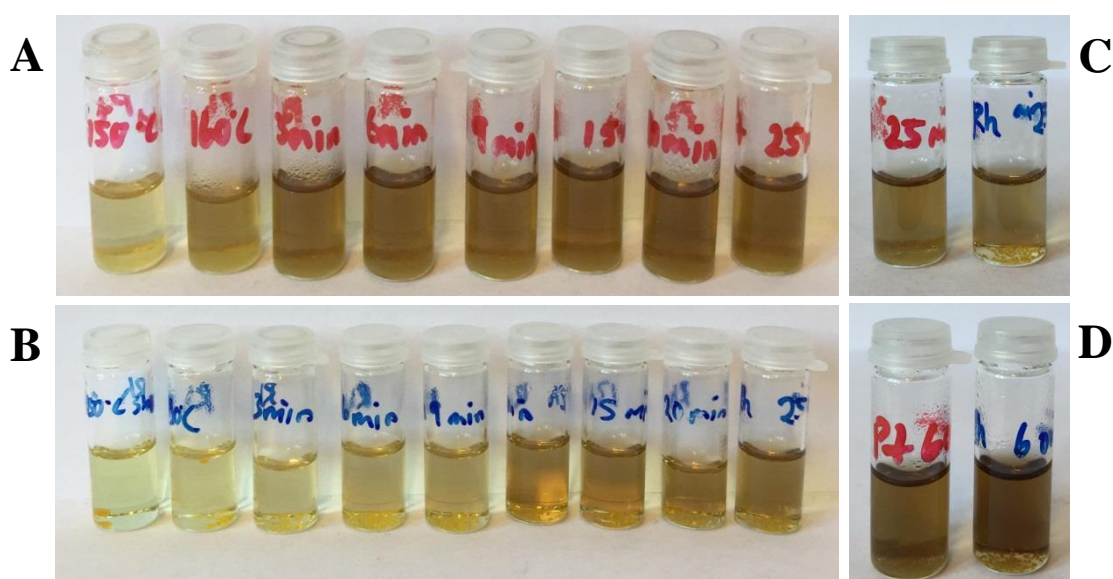


**Figur 95: Substitusjonsgraden av Pt, fra EDS-data gjengitt i tabell 14, fremstilt grafisk som funksjon av metall:PVP-forholdet. Nominell sammensetning var  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$ , syntetisert ved 160 °C i 20 mL etylenglykol.**

Fra EDS-analysene er det klart at mengden platina i prøvene øker i takt med økt mengde PVP i forhold til metall. Dette stemmer godt overens med at akselengdene i figur 93 også øker når metall:PVP-forholdet endres fra 1:30 til 1:100.

### 1.1.1 Kinetikkeksperimenter

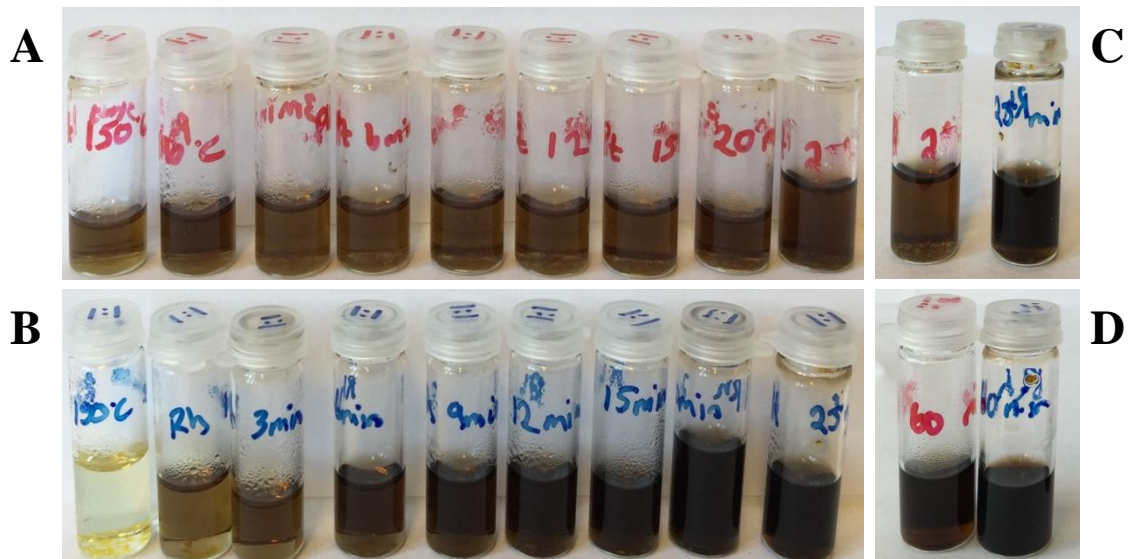
Som i systemet Pt/Rh-PVP-1,4-butandiol ble det også for Pt/Rh-PVP-etylenglykol utført kinetikkeksperimenter for å avdekke hvordan platina og rhodium ble redusert i forhold til hverandre. Totalt ble det utført tre eksperimenter, et ved 160 °C og to ved 190 °C. Konsentrasjonen av metall var 0,2 mmol og mengden løsningsmiddel 20 mL. Ved 160 °C ble metall:PVP-forholdet satt til 1:10, mens forsøkene ved 190 °C ble utført ved metall:PVP-forholdene 1:1 og 1:100. Ved reaksjonstemperaturen 160 °C, se figur 96, er det tydelig at platina (bilde A) presipiteres ut først, men at rhodium (bilde B) har høyere presipiteringshastighet. Etter 1 time har de presipitert tilnærmet like mye, se bilde D.



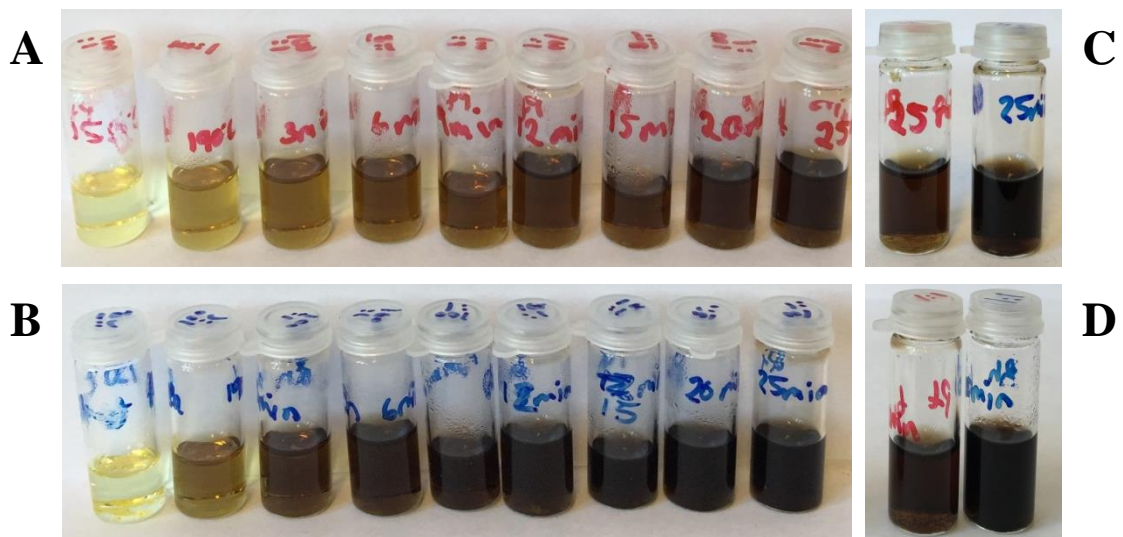
**Figur 96:** (A) Pt og (B) Rh syntetisert ved 160 °C med metall:PVP-forholdet 1:10 i 20 mL etylenglykol. Fra venstre mot høyre er prøver ved 150 °C og 0, 3, 6, 9, 12 (mangler for Pt), 15, 20 og 25 minutter ut i syntesen etter at 160 °C er nådd. (C) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter 25 minutter syntesetid. (D) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter 60 minutters syntesetid.

Figur 97 viser hvordan platina og rhodium reduseres ved reaksjonstemperaturen 190 °C ved metall:PVP-forholdet 1:1. Fra bilde A er det tydelig at reduksjonen av platina allerede begynner ved 150 °C, men etter hvert som reaksjonstiden går ser det ut som at rhodium reduseres raskere når reduksjonen først er i gang. Etter 25 minutter (bilde C) er det klart at reduksjonen av rhodium (høyre) har kommet lenger enn platina (venstre). Etter 60 minutters syntesetid (bilde D) er det fortsatt rhodium som har presipitert mest, men forskjellen er jevnet ut. Ved metall:PVP-forholdet 1:100, se figur 98, ser det ut til at reduksjonen av platina (A) og rhodium (B) starter likt, men at reduksjonen av rhodium totalt sett går raskere. I bilde C er det

vist synteser av platina (venstre) og rhodium (høyre) etter 25 minutter, og fortsatt er det antydninger til at rhodium har presipitert mest. Etter 60 minutters syntesetid (bilde D) er det fortsatt rhodium som har presipitert ut mest, men forskjellen er mindre enn ved 25 minutter.



Figur 97: (A) Pt og (B) Rh syntetisert ved 190 °C med metall:PVP-forholdet 1:1 i 20 mL etylenglykol. Fra venstre mot høyre prøver ved 150 °C og 0, 3, 6, 9, 12, 15, 20 og 25 minutter ut i syntesen etter at 190 °C er nådd. (C) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh(høyre) etter 25 minutter syntesetid. (D) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter 60 minutters syntesetid.



Figur 98: (A) Pt og (B) Rh syntetisert ved 190 °C med metall:PVP-forholdet 1:100 i 20 mL etylenglykol. Fra venstre mot høyre prøver ved 150 °C og 0, 3, 6, 9, 12, 15, 20 og 25 minutter ut i syntesen etter at 190 °C er nådd. (C) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh(høyre) etter 25 minutter syntesetid. (D) Viser sammenlikning av Pt (venstre) og Rh (høyre) etter 60 minutters syntesetid.

---

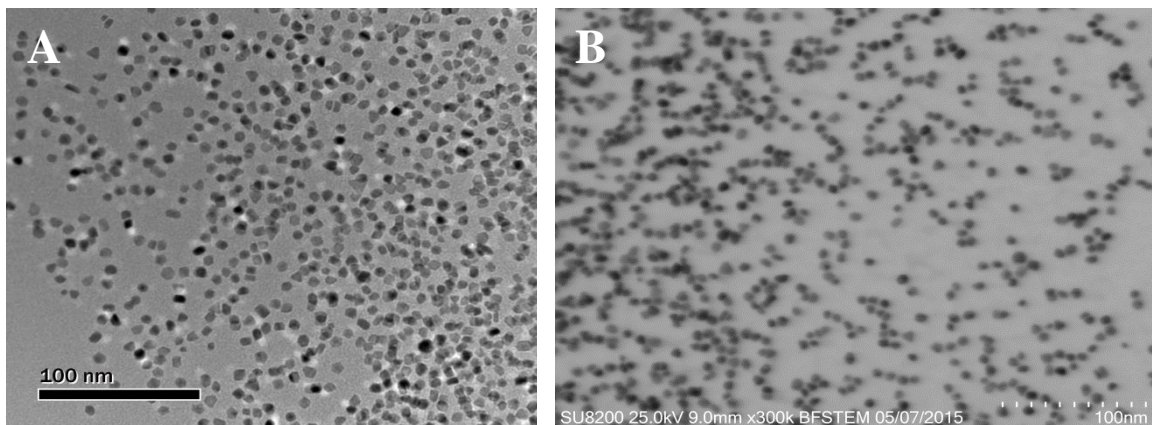
## 1.2 Sammenlikning av SEM og TEM for nanopartikkelanalyse

Som en del av oppgaven har det inngått en evaluering av SEM opp i mot TEM. Gjennom arbeidet har det blitt lagt størst vekt på TEM da det har vært mest naturlig å benytte TEM i forbindelse med oppgavens hovedfokus. I arbeidets innledningsfase ble SEM benyttet for å få en tidlig oversikt over de syntetiserte partiklene, men etter hvert som mer detaljerte undersøkelser av nanopartiklene ble nødvendig ble karakteriseringen utført med TEM.

Innledningsvis er det verdt å nevne at SEM er en teknikk som er mer tilgjengelig i forskningsgruppa. Opplæringen i TEM er mer omfattende og krever mer tid enn for SEM, og for å benytte enheter som STEM og EELS kreves det i tillegg særskilt opplæring. Bruk av både SEM og TEM krever en nøyaktig opplinjering av instrumentet for hver gangs bruk, men nok en gang er opplinjeringen av TEM mer omfattende, og krever mer tid og erfaring for å få opp på et tilfredsstillende nivå. TEM er derfor en mer tidkrevende karakteriseringsteknikk enn SEM.

Gjennom arbeidet med mikroskopering har enkelte prøver vist seg å være vanskeligere å ta gode bilder av enn andre. Dette kan skyldes variasjoner i prøveprepareringen, hvor mye partiklene i prøven aggregerer, hvor vidt det finnes rester av løsningsmiddel på prøvegridet og ulikheter i partikkelstørrelse. For å få et bedre sammenlikningsgrunnlag er det kun avbildninger av samme prøve som har blitt direkte sammenliknet.

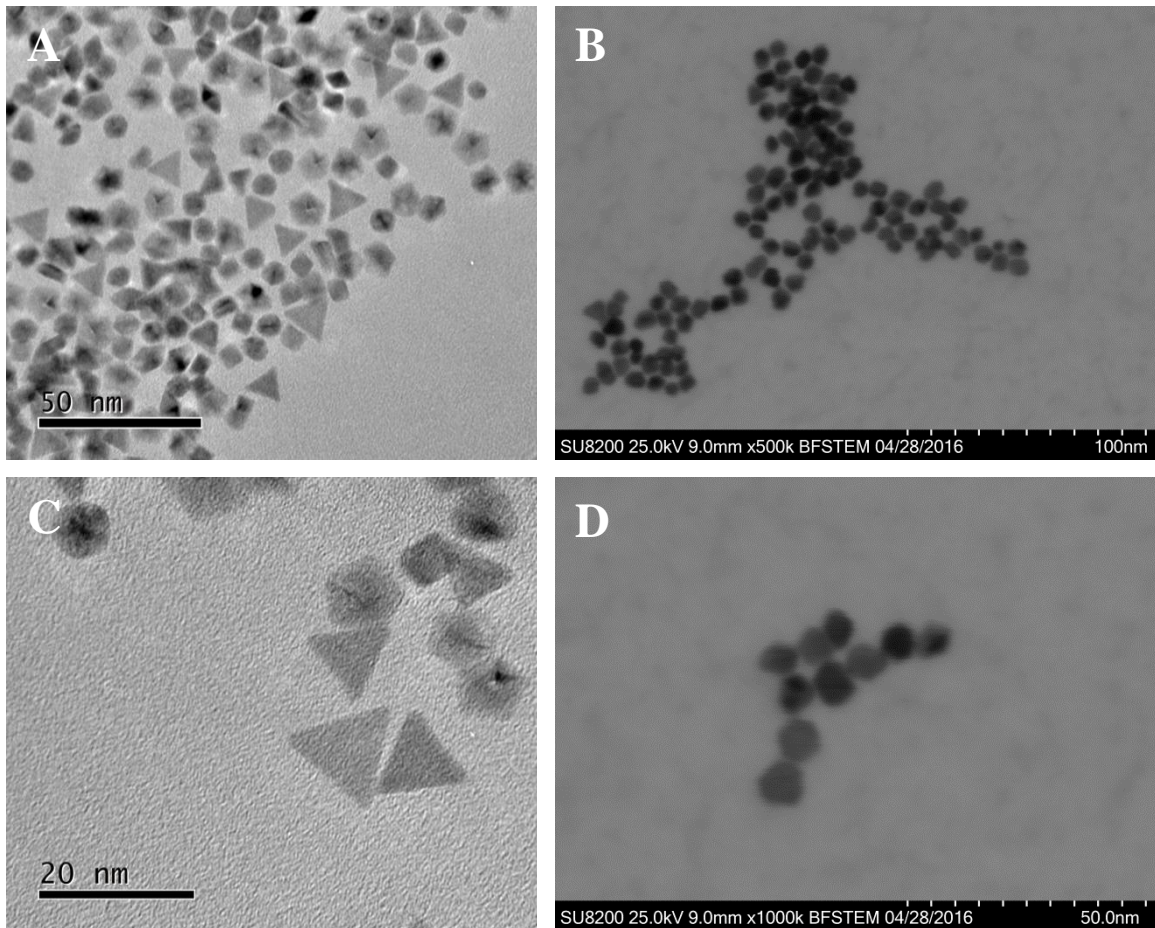
Figur 99 viser oversiktsbilder av partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  syntetisert ved 220 °C i 1 time. Fra begge bilder er det mulig å bekrefte at partiklene er stabile i forhold til hverandre, og at aggregering ikke forekommer. I TEM-bildet (A) er det mulig å



**Figur 99:** Oversiktsbilder av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert ved  $220\text{ }^\circ\text{C}$  i 1 time med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. (A) er tatt i TEM og (B) er tatt i SEM.

I Figur 100 er det avbildet partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert ved  $220\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer. Bildene A og B er oversiktsbilder, mens C og D er tatt ved sitt instruments største forstørrelse. I bildene A og C (TEM) er det mulig å se klare indikasjoner på hvilke morfologier som er til stede i prøven, men dette er umulig i bildene B og D (SEM). Det ble i tillegg forsøkt å utføre EDS-analyser i tilknytning til SEM, men grunnet lav tellestatistikk ble dataene upålitelige. Videre EDS-analyser i SEM ble derfor ikke gjennomført.





**Figur 100:** Bilder av partikler med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  syntetisert ved  $220\text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. (A) er tatt i TEM og (B) er tatt i SEM.



---

## 5. Diskusjon

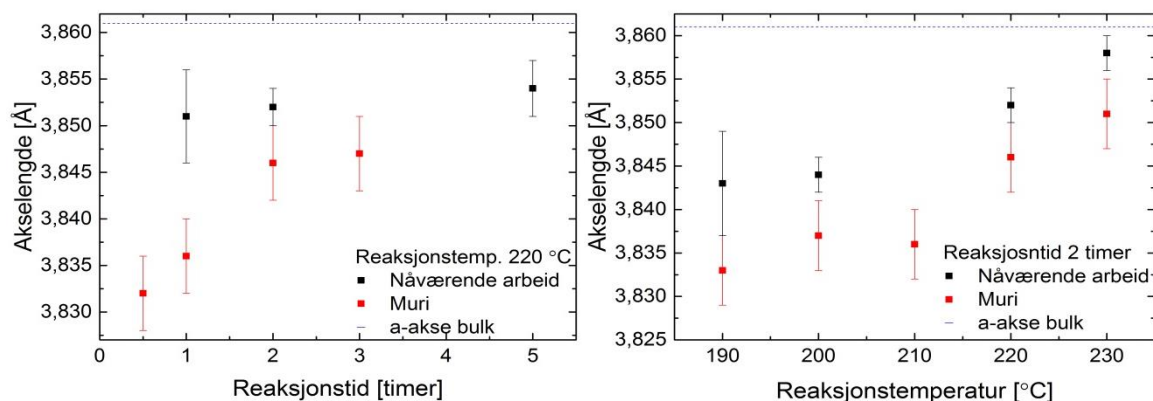
I det påfølgende kapittelet vil resultatene presentert i kapittel 4 bli diskutert opp mot hverandre. Diskusjonen er delt inn i fire deler. I de to første delene blir grunnstoffordelingen i partikler syntetisert med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  i 1,4-butandiol og etylenglykol diskutert. Deretter vil effekt av mengde PVP på akselengden til partikler med nominell sammensetning  $\text{P}_{1-x}\text{Rh}_x$  i både 1,4-butandiol og etylenglykol bli diskutert. Til slutt blir bruken av SEM i forhold til TEM evaluert.

### 5.1 Modell for grunnstoffordeling i $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ nanopartikler; løsningsmiddel 1,4-butandiol

Gjennom arbeidet som er utført i denne oppgaven er det forsøkt å kartlegge hvordan platina og rhodium fordeler seg i nanopartikler. Dette er blitt gjort ved å studere ulike forsøksserier der reaksjonstemperatur og tid har blitt variert hver for seg. I de aktuelle forsøkene har den nominelle prøvesammensetningen vært  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ , metall:PVP lik 1:10, med henholdsvis 0,2 mmol metall og 2 mmol PVP og 20 mL 1,4-butandiol. Ved bruk av karakteriseringsteknikkene PXRD, TEM, EDS og ICP-MS, samt kinetikkes eksperimenter, har det vært mulig å studere hvordan reaksjonstemperatur og -tid påvirker grunnstoffordelingen av platina og rhodium i partiklene.

PXRD viser at alle prøvene er faserene enfasere. Beregninger av akselengdene avdekket en trend der akselengden øker i takt med økt reaksjonstemperatur og -tid. Økt akselengde indikerer at mer platina blir implementert i partiklene da  $r_{\text{Pt}} > r_{\text{Rh}}$ . For  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  i bulk er akselengden tidligere rapportert til å ligge i intervallet 3,858 – 3,864 Å (tabell 1). De observerte akselengdene i dette arbeidet for den nominelle sammensetningen  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  ligger mellom 3,843 – 3,862 Å. Kun ved reaksjonstemperaturen 230 °C i 2, 5 og 10 timer ligger akselengdene (3,858 – 3,862 Å) så vidt innenfor intervallet for de tidligere rapporterte verdiene for  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  i bulk. Dette er en indikasjon på at partiklene med nominell sammensetning  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$  syntetisert ved de øvrige reaksjonstemperaturene og -tidene har mindre platina implementert i strukturen enn de tidligere rapporterte bulkpartiklene. I forhold til akselengdene som Muri [49] rapporterte ligger de observerte akselengdene i dette arbeidet noe høyere i verdi. Dette er illustrert i figur 101. Samtlige reaksjonsparametere har vært like. Hvorfor akselengdene i dette arbeidet ligger høyere enn det Muri rapporterte er ikke kjent.

Den økte akselengden tilsier at partiklene syntetisert i dette arbeidet har mer platina implementert i partiklene enn det Muris partikler hadde.



**Figur 101: Sammenlikning av Muris [49] rapporterte akselengder og de som er observert i dette arbeidet. Partiklene er syntetisert med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengden i bulk er gjennomsnittlig verdi av akselengdene oppgitt i tabell 1.**

En hypotese for Muris reduserte akselengden i forhold til bulkverdiene var at det dannes kjerne-skall-partikler, der kjernen er anrikt med Rh, men at bruttosammensetningen er lik den nominelle. Beregninger viste at en kjerne-skall-partikkel med en akselengde på 3,843 Å og gjennomsnittlig partikkeldiameter 6,00 nm vil kunne ha en skalltykkelse på 3 Å. For å detektere tilstedeværelsen av en fase med PXRD er det nødvendig at fasen er av en viss utstrekning. Et skall på 3 Å vil være for tynt til å spre røntgenstråler, og røntgendiffraksjon av kjerne-skall-partikler med skalltykkelse på 3 Å vil dermed kun reflektere partikkelkjernen. Akselengden som er beregnet med utgangspunkt i PXRD vil dermed gi verdier som tilsier at for lite platina er implementert i partiklene.

TEM-avbildningene i kapittel 4.1.2.2 peker mot at partiklene innehar en homogen grunnstoffordeling. Instrumentet som ble benyttet i arbeidet hadde en punktoppløsning på opptil 1,9 Å. Et skall på 3 Å skulle derfor ha gitt observerbare forskjeller i massekontrast, moarémønstre og gitteravbildninger mellom partikkelkjernen og -skallet.

EDS-analyser viste at mengden platina i partiklene økte med økt reaksjonstemperatur og -tid. Effekten var mest følsom for endring i reaksjonstemperatur, der mengden platina implementert i partiklene i løpet av en reaksjonstid på 2 timer økte fra 23 at % ved 190 °C til 48 at % ved 230 °C. Tilsvarende økning ved reaksjonstemperaturen 220 °C når reaksjonstiden

---

ble økt fra 1 – 5 timer var 39 – 49 at % platina. Resultatene av EDS-analysene samsvarer godt med hva som ble observert for akselengden ved XRD-analyser; at mer platina blir implementert i partiklene etter hvert som reaksjonstemperatur og -tid økte.

Prøvene analysert med ICP-MS indikerte at den reelle sammensetningen i prøvene ikke sammenfalt med den nominelle. Relativt til den nominelle sammensetningen er begge prøvene anrikt med Rhodium. Dette bekrefter tidligere observasjoner om at det er implementert for lite platina i prøvene i forhold til den nominelle sammensetningen.

Gjennom kinetikk eksperimenter ble det observert at platinas kinetikk er langsommere enn rhodiums. Etter 20 minutters syntesetid kunne det tydelig observeres at rhodium har presipitert raskere enn platina (figur 80). Dette stemmer godt overens med øvrige observasjoner om at prøvene er anrikt med rhodium i forhold til den nominelle sammensetningen.

Resultater fra både pulverrøntgendiffraksjon, TEM-avbildninger, EDS-analyser og ICP-MS indikerer at platina og rhodium danner en fast oppløselig fase, der mengden platina i partiklene avhenger av hvor mye platina som har fått presipitert ut før syntesen blir avsluttet. Dersom hypotesen til Muri [49], som beskriver dannelsen av en fast oppløselig fase via kjerne-skall-partikler, hadde stemt, ville både EDS-analysene og ICP-MS gitt resultater som bekreftet en prøvesammensetning som sammenfalt med den nominelle. Vi vil derfor forlate Muris hypotese om dannelse av kjerne-skall-partikler, og i stedet konkludere med at det dannes partikler med en homogen, fast oppløselighetsfase, der mengden platina implementert i prøven avhenger av reaksjonstemperatur og -tid. Det binære Pt-Rh-fasediagrammet (figur 8) tilsier at en bulk prøve med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  vil danne en tofase når temperaturen er under 760 °C. Selv om temperaturene benyttet i dette arbeidet har vært langt lavere enn 760 °C har alle antydninger om et tofasesystem, blitt avskrevet. I annen litteratur er det etablert at fastoppløselighetsfaser stabiliseres relativt til en tofase når partikkelstørrelsen avtar [98]. Dette stemmer godt med observasjonene gjort i dette arbeidet, der samtlige prøver har fremstått som faserene fastoppløselighetsfaser.

For øvrig kan det se ut til at for å oppnå en sammensetning i partiklene lik den nominelle må reaksjonstemperaturen eller -tiden økes i forhold til hva som er benyttet i dette arbeidet. Den eneste observasjonen som ikke støtter oppunder dannelsen av en fast oppløselighetsfase er at supernatanten under vaskeprosedyren for prøvene har vært fargeløs. Ettersom platina(II) og rhodium(III) gir sine respektive løsninger en lys gul og lys oransje farge ville eventuelle rester

---

av ureduert metall etter endt syntese gitt seg til kjenne som farget supernatant under vaskeprosedyren. Fraværet av farget supernatant indikerer derfor at alt av metallforløpere er redusert, noe som ikke er forenelig med de øvrige resultatene. En kan tenke seg at dette kan komme av at løsningen under vasking blir tynnet ut i så stor grad at en eventuell svak fargeendring ikke er mulig å observere. Det ville derfor vært av stor interesse å analysere supernatantene med for eksempel ICP-MS for å se om det likevel er rester av ureduert metall i løsningene.

## 5.2 Etylenglykolsystemet

Som en forlengelse av studien av grunnstoffordelingen av platina og rhodium i 1,4-butandiol ble tilsvarende forsøksserier, der akselengden ble studert som funksjon av reaksjonstemperatur og -tid, utført i etylenglykol. Den nominelle sammensetningen var Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub>, metall:PVP-forholdet 1:10, med henholdsvis 0,2 mmol metall og 2 mmol PVP, og 20 mL etylenglykol.

PXRD indikerte at samtlige prøver var faserene, med en fast oppløselighetsfase. For reaksjonstemperaturen 160 °C avtar akselengden når reaksjonstiden økes fra 1 – 5 timer, noe som tilsier at det med økt reaksjonstid blir implementert mindre platina relativt til rhodium i partiklene. EDS-analyser av de samme prøvene sammenfaller godt med de observerte akselengdene, og bekrefter at mengden platina relativt til rhodium avtar med økt reaksjonstid. Ved reaksjonstiden 190 °C følger ikke endringene i akselengde en like tydelig trend, og det er derfor viktig å merke seg at reaksjonstemperaturen kan spille en annen rolle i etylenglykolsystemet enn i systemet med 1,4-butandiol. For økt reaksjonstid viser både akselengdeberegninger og EDS-analyser at akselengden avtar. Med andre ord blir mindre platina, relativt til rhodium, implementert i partiklene med økt reaksjonstemperatur.

Kinetikk eksperimenter utført ved 160 °C (figur 96) viste at platina i utgangspunktet begynner og presipitere ut før rhodium. Etter en times syntesetid har rhodium i midlertidig tatt igjen platina, og de har presipitert tilnærmet likt. Dette stemmer godt overens med både akselengdeberegninger (3,863 Å) og EDS-data (47 at % Pt) for en times reaksjonstid. Dette indikerer at rhodium har en høyere nukleeringsbarriere, men raskere presipiterings hastighet, enn platina under de gitte betingelsene.

---

Med utgangspunkt i kinetikkeksperimentene kan det legges frem en hypotese som forklarer hvorfor akselengden varierer ulikt for reaksjonstemperaturene 160 °C og 190 °C (figur 85). Innledningsvis vil partiklene som dannes domineres av platina og ha en akselengde som er relativt høy i forhold til den nominelle sammensetningen. Når rhodiums nukleeringsbarriere overkommes vil akselengden gradvis avta, inntil alt Rh(III) er redusert. Grunnet rhodiums relativt raske presipiterings hastighet i forhold til platina vil akselengden på dette tidspunktet tilsvare en partikkel som er anrikt med rhodium relativt til den nominelle sammensetningen. På dette tidspunktet er det kun Pt(II) igjen i løsningen, og etter hvert som Pt(II) reduseres vil partiklene gradvis anrikes med platina relativt til rhodium, og akselengden vil øke. Det antas at reduksjonen av metall går raskere ved høyere reaksjonstemperaturer, og Rh(III) reduseres mye raskere ved 190 °C enn 160 °C. Dette fører til at alt av Rh(III) er redusert på et tidligere stadige slik at "knekken", der akselengden går fra å være avtagende til å bli økende, kommer ved lavere reaksjonstid. For en syntese ved 190 °C vil akselengden ved reaksjonstiden 5 timer være på vei opp mot verdien for akselengden til partikler med sammensetningen Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub>. Hvor vidt akselengden i plottet for 160 °C fortsatt avtar eller har begynt å øke igjen er uvisst, og vil kreve utførelse av flere synteser med ulik reaksjonstid. Videre kan det spekuleres i om at akselengden for partikler syntetisert ved begge reaksjonstider vil nå samme verdi når reaksjonstiden er "uendelig".

Det er i tillegg verdt å merke seg at ikke alle supernatantene til prøvene syntetisert i etylenglykol var blanke etter sentrifugering. For et fåtall synteser hadde supernatanten antydninger til en svak gul eller oransje farge. Tilstedeværelsen av ureduert metall i tilsynelatende tilfeldig utvalgte prøver får en til å stille spørsmål om hvor vidt det har vært ureduert metall i supernatanten ved flere anledninger, men at løsningen har vært så fortynnet at fargen har vært for svak til å observeres. Nok en gang hadde det vært av interesse å analysere blanke supernatanter for å finne ut av om det i virkeligheten er ureduert metallforløper i løsningene.

Som for partikler syntetisert i 1,4-butandiol peker resultatene som foreligger i etylenglykolsystemet mot at partiklene danner en fast oppløselighetsfase, uten tilstedeværelsen av kjerne-skall-partikler, der mengden platina og rhodium i partiklene avhenger av hvor lenge og ved hvilken reaksjonstemperatur syntesen har fått stå før den avsluttes. For å bekrefte denne hypotesen mangler det flere verifiserende data, som for eksempel utvidede forsøks serier med flere reaksjonstider.

---

### 5.3 Metall:PVP-forholdet

I både 1,4-butandiol- og etylenglykolsystemet har det blitt gjennomført forsøksserier av partikler med nominell sammensetning  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  der mengden PVP har blitt variert. For begge forsøksseriene ble mengden metall holdt konstant (0,2 mmol) mens mengden PVP ble variert relativt til denne med metall:PVP = 1:1, 1:10, 1:30, 1:70 og 1:100. Reaksjonstiden ble satt til 2 timer og reaksjonstemperaturen til 220 °C og 160 °C for henholdsvis 1,4-butandiol og etylenglykol. PXRD viste at alle prøvene var faserene, og for begge seriene øker akselengden med økende mengde PVP i løsningen. Dette sammenfaller med funn i EDS-analysene, der mengden platina implementert i strukturen økte med økt mengde PVP. Effekten av økt PVP mengde er størst i etylenglykol, der akselengden økte fra 3,863 – 3,881 Å for metall:PVP-forholdene 1:1 – 1:100. Tilsvarende økning av akselengden i 1,4-butandiol var fra 3,849 – 3,864 Å. For den nominelle sammensetningen  $Pt_{0,50}Rh_{0,50}$  ligger akselengdene i begge systemer høyere i verdi enn Muris [49] rapporterte akselengder. Ved metall:PVP-forholdene 1:1, 1:10 og 1:30 ligger akselengdene i området for de tidligere rapporterte bulkverdiene, men for metall:PVP-forholdene 1:70 og 1:100 viste både verdier av akselengde og EDS-analyser en anrikning av platina i forhold til nominell sammensetning. Ved å endre metall:PVP-forholdet er det derfor mulig å justere den kjemisk reelle sammensetningen.

Kinetikkeksperimenter ble utført ved reaksjonstemperaturen 200 °C med metall:PVP-forholdene lik 1:10 og 1:100 i 1,4-butandiol og ved reaksjonstemperaturen 190 °C med metall:PVP-forholdene lik 1:1 og 1:100 i etylenglykol. Alle eksperimentene bekreftet tidligere observasjoner om at rhodium har en raskere presipiteringshastighet enn platina. I 1,4-butandiol ble presipiteringshastighetene for både platina og rhodium større ved økt tilsetning av PVP, og i tillegg økte presipiteringshastigheten mer for platina enn rhodium, slik at forskjellen i kinetikk ble utjevnet. I etylenglykol førte økt mengde PVP med seg at nukleeringsbarrieren til platina ble større. Siden reaksjonstemperaturen tidligere har vist å spille en viktig rolle i akselengdenes endringstrend er det ikke mulig å avgjøre om de observerte kinetikkobservasjonene ved 190 °C er gjeldende for de øvrige reaksjonstemperaturene. For å få den fulle forståelsen av hvordan PVP påvirker akselengdene er det derfor nødvendig å utføre flere kinetikkeksperimenter, fortrinnsvis ved 160 °C med ulike metall:PVP-forhold, men også ved andre reaksjonstemperaturer.



---

## 5.4 Sammenlikning av SEM og TEM for nanopartikkelanalyse

Når man jobber med syntese og karakterisering av kolloidale nanopartikler, der fokus er på partikkelstørrelse, partikkelstørrelsesfordeling og beskrivelse av partikkelmorfologi, er mikroskopi påkrevd. Valg av mikroskop avhenger av størrelsesområde partiklene er i, samt instrumentenes oppløsning. I dette arbeidet ble det jobbet med en SEM med 0,7 nm oppløsning og en TEM med 1,9 Å oppløsning. Partiklene var rundt 7 nm. I arbeidet har vi erfart at høyoppløselig SEM fungerer godt som innledende karakteriseringsteknikk. Fra bilder tatt i SEM er det mulig å få en oversikt over hvor vidt partiklene aggregerer eller ligger enkeltvis. Det er også mulig å få en indikasjon på om partiklene i prøven er monodisperse, og om partiklene har ulike morfologier. For små partikler kan det likevel være utfordrende å avgjøre hvorvidt en partikkel for eksempel er sirkulær, femkantet eller sekskantet. EDS-analyser av partiklene i SEM ga ingen pålitelige data og har blitt avskrevet som teknikk for å kartlegge grunnstoffsammensetningen. For å oppnå mer detaljerte resultater kreves det bedre oppløsning enn SEM kan gi, og TEM er derfor et bedre alternativ dersom en ønsker å studere for eksempel grunnstoffordelingen og gitterstrukturer innad i enkeltpartikler. Med utgangspunkt i oppgavens hovedfokus hadde det vært umulig å tilegne seg samme informasjon med SEM som det som ble oppnådd med TEM. Valget mellom de to instrumentene må derfor tas på bakgrunn av hva som ønskes oppnådd. Dersom det kun er av interesse å få en grov oversikt over partiklenes størrelsesfordeling er SEM mer enn godt nok, men med en gang det er ønskelig med mer dyptgående analyser av partikkelmorfologi og struktur vil TEM være nødvendig. Det er i tillegg viktig å ha i minnet at TEM er en mer tidkrevende karakteriseringsteknikk, og behovet for mer detaljerte analyser må veies opp mot ressursbruken som kreves.



---

## 6. Konklusjon

I denne masteroppgaven har nanopartikler med sammensetning  $Pt_{1-x}Rh_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) blitt syntetisert via polyolmetoden. Hovedfokuset har vært å kartlegge grunnstoffordelingen av platina og rhodium i  $Pt_{1-x}Rh_x$ -partikler syntetisert i løsningsmiddelet 1,4-butandiol for å fastslå om grunnstoffene fordeler seg som beskrevet i den såkalte kjerne-skall-modellen, som en fastopløselighetsfase eller som en tofase bestående av henholdsvis platinarike og rhodiumrike partikler. Da både platina og rhodium krystalliseres med lik krystallstruktur (ccp) og  $r_{Pt} > r_{Rh}$ , har endring i akselengden vært brukt som signatur på substitusjonsgrad ( $x$ ). For syntesen av binære partikler har PXRD entydig vist at akselengden endrer seg konsekvent med økt reaksjonstemperatur og -tid. Den økte akselengden, ICP-MS og EDS-analyser bekreftet at mer platina ble implementert i prøvene i takt med økt reaksjonstemperatur og -tid. Avbildninger i TEM viste at alle binære  $Pt_{1-x}Rh_x$ -partikler består av en homogen, fast oppløselighetsfase. Partiklenes avkortede akselengde i forhold til publiserte data for bulkanalogene og avviket fra partiklenes nominelle sammensetning observert med EDS og ICP-MS antas å stamme fra at for lite platina har rukket å presipitere før syntesen har blitt avsluttet. Undersøkelser av platina og rhodiums kinetikk viste at rhodium presipiterer raskere enn platina, så partikler syntetisert ved lave reaksjonstemperaturer eller korte reaksjonstider vil derfor være anrikt med rhodium i forhold til den nominelle sammensetningen. Reaksjonstemperaturen eller -tiden må forlenges for å oppnå partikler der den reelle sammensetningen korresponderer med den nominelle sammensetningen. Jo lavere reaksjonstemperatur som benyttes, jo lengre reaksjonstid er nødvendig.

Som en forlengelse av polyolsyntesen i 1,4-butandiol ble løsningsmiddelet etylenglykol benyttet. I dette systemet mangler det noen verifiserende data, men de dataene som foreligger antyder det samme som har blitt konkludert i 1,4-butandiol: at det dannes homogene  $Pt_{1-x}Rh_x$  partikler med en fast oppløselighetsfase. Ved reaksjonstemperaturen 160 °C avtok akselengden til partiklene som funksjon av reaksjonstid, en trend som også var gjeldene for økende reaksjonstemperatur. Ved reaksjonstemperaturen 190 °C var det en innledningsvis avtakende akselengde etterfulgt av en forlengelse. Mekanismen bak disse ulikhetene er ikke fullstendig forstått, men har blitt forsøkt forklart med utgangspunkt i forskjellene mellom platina og rhodiums kinetikk. Undersøkelser av platina og rhodiums kinetikk viste at platina begynner å presipitere før rhodium ved 160 °C, men at rhodium presipiterer med høyere hastighet etter hvert som rhodiums nukleeringsbarriere blir overkommet. Det er antatt at

---

mekanismene blir forsterket ved høyere reaksjonstemperaturer, men dette trenger å bli undersøkt nærmere før noe kan konkluderes. For å sikre at partiklene som dannes svarer til den nominelle sammensetningen må reaksjonstemperaturen eller -tiden økes.

Metall:PVP-forholdets påvirkning på partiklenes akselengde ble undersøkt i begge systemene. Ved reaksjonstemperaturene 220 °C og 160 °C i henholdsvis 1,4-butandiol og etylenglykol førte økt PVP-konsentrasjon til at mer platina ble implementert i strukturen, som igjen medførte en forlengelse av akselengden. Fra øvrige observasjoner i 1,4-butandiolssystemet kan det antas at samme trend vil gjelde for de øvrige reaksjonstemperaturene.

Kort oppsummert viser resultatene overordnet at platina og rhodium gir mulighet for full blandbarhet for  $Pt_{1-x}Rh_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). For at partiklene skal inneha en reell kjemisk sammensetning som samsvarer med den nominelle må imidlertid syntesebetingelsene kontrolleres nøyere. Høy reaksjonstemperatur, lang reaksjonstid og et høyt metall:PVP-forhold fremmer lik kinetikk for reduksjonsreaksjonene uavhengig av valg av løsningsmiddel.

Et delmål med arbeidet har vært å vurdere SEM opp mot TEM som karakteriseringsverktøy for nanopartikler. Konklusjonen på dette er at valg av mikroskop primært styres av hva man ønsker å finne ut om nanopartiklene. I dette arbeidet ble det konkludert med at SEM er et flott verktøy for en tidlig, røff førstekarakterisering av nanopartikler. SEM vil kunne gi en grov oversikt over partikkelstørrelse og -fordeling, morfologi og agglomerering, men for grundigere morfologi- og størrelsesvurderinger er TEM et bedre egnet verktøy. Videre er TEM påkrevd for undersøkelse som gir informasjon om grunnstoffordeling (fasekontrast, gitteravstander, moarémønstre).

---

## 7. Videre arbeid

I dette arbeidet er hovedkonklusjonen at  $Pt_{1-x}Rh_x$  nanopartikler krystalliserer som en fastopløselighetsfase for alle binære sammensetninger. Imidlertid hvor godt man gjennom syntesen treffer den nominelle sammensetningen er avhengig av syntesebetingelsene, da platinaforløperen har en langsommere reduksjonskinetikk enn rhodiumforløperen. I nåværende konklusjon er det antatt at variasjon i akselengden for en gitt sammensetning vil variere avhengig av hvor mye platinaforløper som rekker å presipitere før syntesen blir avsluttet. For å underbygge denne konklusjonen ytterligere er det nødvendig å gjøre kvantitativ kjemisk analyse med hensyn til både platina og rhodium i både de produserte nanopartiklene og den korresponderende supernatanten mer inngående. Selv for synteser med tilsynelatende blanke supernatanter tilsier observasjonene i dette arbeidet at ikke alt av metallene har blitt presipitert ut ved endt syntesetid. ICP-MS vil være en fornuftig analysemetode som vil gi informasjon om eventuelle ureduerte metaller i supernatanten. I tillegg, for å få en grundigere forståelse av kinetikken til platina og rhodium, vil det være av interesse å utføre ICP-MS på prøvene tatt ut under kinetikkexperimentene.

Ettersom observasjonene i dette arbeidet peker mot at reaksjonstemperaturen eller -tiden (eventuelt metall:PVP-forholdet) må økes for at den reelle partikkelsammensetningen skal sammenfalle med den nominelle, hadde det vært interessant å gjennomføre en forsøksserie der disse parameterne ble presset til sitt ytterste. På den måten vil vi se grensebetingelsene for å oppnå fullstendig reduksjon og homogenisering av komponentene.

For å verifisere observasjonene om dannelse av en fast oppløselighetsfase i etylenglykolsystemet vil TEM-avbildninger av partiklene være fornuftig. For å få en bedre forståelse av reaksjonstemperaturens påvirkning på platina og rhodiums kinetikk ville det vært interessant å gjennomføre forsøksserier ved andre reaksjonstemperaturer.

Andre spørsmål som ikke er berørt i dette arbeidet, men som bør besvares for å forstå polyolmetoden fullt ut for dannelse av bimetalliske partikler, er hvorfor de to løsningsmidlene gir ulikt resultat og hvorfor PVP fremmer likere kinetikk.

---

---

## 8. Vedlegg

### 8.1 Beregning av skalltykkelse

Beregning av skalltykkelse for partikler med nominell sammensetning Pt<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> er vist under. Utregningene er vist for partikler syntetisert ved 230 °C i 2 timer med metall:PVP-forholdet lik 1:10 i 20 mL 1,4-butandiol. Akselengden til de aktuelle partiklene er funnet med PXR å være 3,858 Å med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse 6,86 nm målt på TEM.

Pt1-xRh<sub>x</sub>

x =	0	1
At% Pt	100	0
a [Å] =	3,925133	3,803367
V [Å <sup>3</sup> ] (kube) =	60,4732	55,0180

Antar Vegards lov for økning i at% Pt, får stigningstall [Å/at% Pt]: 0,001218

Reaksjonstemperatur [°C]:	230
Reaksjonstid [timer]:	2
Midlere partikkelstørrelse [Å]:	68,6 +7
a-akse [Å]:	3,857691
V [Å <sup>3</sup> ] (kube) =	57,4093 kubisk enhetscelle (som for kjernen siden skallet ikke oppfattes av XRD)

Med a-akse 3,8325 Å, vil antall at.% Pt være: 44,61352

Sammensetningen i partikkelkjernen er dermed:

at% Pt	44,61
at% Rh	55,39

I skallet, der det antas kun Pt, blir det differansen Rh-Pt fra kjernen:

at% Pt 10,77 dvs hvis 100 partikler totalt i kjernen vil det være Pt partikler i skallet = 10,77

Forholdet mellom antall atomer i kjernen/skallet blir: 9,282502

Med en midlere partikkelstørrelse på 68,6 Å, vil volumet av partikkelen bli:

Kube:	322828,86
Kule:	169032,79

**For en kule vil sammenhengen mellom antall partikler og totalt volum være:**

V(kjerne)	+	V(skall)	=	V(totalt)	
n*9,28*57,41	+	n*60,47	=	169032,7937	n = ant partikler/enhetsceller i skallet
n	=	169032,8/(9,28*57,41+60,37)			
n	=	284,8666			

Det gir videre:

V(kjerne)	=	151805,99	=>	r(kjerne) =	33,09279
r(total) =		r(kjerne) +	delta	=>	delta = 1,207206

Skalltykkelsen til en kule vil være: 1,20721 Å

---



---

## Referanser

1. Santamaria, A., *Historical Overview of Nanotechnology and Nanotoxicology*, in *Nanotoxicity*, J. Reineke, Editor. 2012, Humana Press. p. 1-12.
2. Junk, A. and F. Riess, *From an idea to a vision: There's plenty of room at the bottom*. *American Journal of Physics*, 2006. **74**(9): p. 825-830.
3. Uskoković, V., *Entering the Era of Nanoscience: Time to Be So Small*. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2013. **9**(9): p. 1441-1470.
4. Gusev, A.I. and A.A. Rempel', *Nanocrystalline Materials*. 2004: Cambridge International Science Publishing.
5. Rogers, B., J. Adams, and S. Pennathur, *Nanotechnology: Understanding Small Systems*. Second Edition ed. 2012: CRC Press.
6. Sjøstad, A.O., *Forelesning*. 2016: MENA3000 - Funksjonelle materialer.
7. de Podesta, M., *Understanding the Properties of Matter*. 2002: Taylor & Francis.
8. *Quantum Dots*. [cited 2016 11. april]; Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>.
9. Schubert, U. and N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*. 3rd ed. 2012, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
10. Tilley, R., *Understanding Solids, The Science of Materials*. 2004: JOHN WILEY & SONS, LTD.
11. *Cobalt: crystal structures*. [cited 2016 24. februar]; Available from: [http://www.webelements.com/cobalt/crystal\\_structure.html](http://www.webelements.com/cobalt/crystal_structure.html).
12. Zacharaki, E., M. Kalyva, H. Fjellvåg, and A.O. Sjøstad, *Burst nucleation by hot injection for size controlled synthesis of ε-cobalt nanoparticles*. *Chemistry Central Journal*, 2016. **10**: p. 10.
13. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000. **1**(1): p. 1-21.
14. *Wikipedia contributors - Rutile*. 2016 [cited 2016 13. april]; Available from: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rutile&oldid=691199893>.
15. *Wikipedia contributors - Anatase*. 2016 [cited 2016 13. april]; Available from: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Anatase&oldid=691228571>.
16. Pal, J. and T. Pal, *Faceted metal and metal oxide nanoparticles: design, fabrication and catalysis*. *Nanoscale*, 2015. **7**(34): p. 14159-14190.
17. Scanlon, D.O., C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, and A.A. Sokol, *Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>*. *Nat Mater*, 2013. **12**(9): p. 798-801.
18. Song, H., A.O. Sjøstad, H. Fjellvåg, H. Okamoto, Ø.B. Vistad, B. Arstad, and P. Norby, *Exfoliation and thermal transformations of Nb-substituted layered titanates*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011. **184**(12): p. 3135-3143.
19. An, K. and G.A. Somorjai, *Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis*. *ChemCatChem*, 2012. **4**(10): p. 1512-1524.
20. Wang, Z.L., *Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(6): p. 1153-1175.
21. Wu, B. and N. Zheng, *Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications*. *Nano Today*, 2013. **8**(2): p. 168-197.
22. Somorjai, G.A. and C. Aliaga, *Molecular Studies of Model Surfaces of Metals from Single Crystals to Nanoparticles under Catalytic Reaction Conditions. Evolution from*

- 
- Prenatal and Postmortem Studies of Catalysts*. Langmuir, 2010. **26**(21): p. 16190-16203.
23. *Fuel Cell Today Limited - PEMFC*. [cited 2016 26. april]; Available from: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pemfc>.
  24. Holton, O.T. and J.W. Stevenson, *The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Platinum Metals Rev., 2013. **57**(4): p. 13.
  25. Wang, D., H.L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D.A. Muller, F.J. DiSalvo, and H.D. Abruña, *Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts*. Nat Mater, 2013. **12**(1): p. 81-87.
  26. Loferski, P.J., *2013 Minerals Yearbook; Platinum-group metals*. USGS Mineral Resources Program, 2015.
  27. Heck, R.M. and R.J. Farrauto, *Automobile exhaust catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **221**(1–2): p. 443-457.
  28. Thomas, J.M. and W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*.
  29. Hickman, D.A., M. Huff, and L.D. Schmidt, *Alternative catalyst supports for hydrogen cyanide synthesis and ammonia oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res., 1993. **32**(5): p. 809-817.
  30. *Implats - Distinctly Platinum, 2005 Annual Report*. 2005.
  31. Okamoto, H. *Platinum-Rhodium Binary Phase Diagram*. 1990 [cited 2016 14. april]; Available from: <http://mio.asminternational.org/apd/>.
  32. *Electronegativity* [cited 2015 26. mars]; Available from: [http://www.webelements.com/periodicity/electronegativity\\_pauling/](http://www.webelements.com/periodicity/electronegativity_pauling/).
  33. *Metallic Radius*. [cited 2015 26. mars]; Available from: [http://www.webelements.com/periodicity/metallic\\_radius/](http://www.webelements.com/periodicity/metallic_radius/).
  34. Gibaud, A., M. Topić, G. Corbel, and C.I. Lang, *An X-ray scattering study of Pt<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub> alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **484**(1–2): p. 168-171.
  35. Arblaster, J.W., *Crystallographic Properties of Platinum*. Platinum Metals Rev., 1997. **41**(1): p. 12-21.
  36. *Platinum: crystal structures*. [cited 2016 19. april]; Available from: [https://www.webelements.com/platinum/crystal\\_structure.html](https://www.webelements.com/platinum/crystal_structure.html).
  37. Raub, E. and G. Falkenburg, *Das System Gold-Platin-Rhodium und die binären Randsysteme*. Z. Metallkd., 1964. **55**: p. 392-397.
  38. Raub, E., *Metals and alloys of the platinum group*. Journal of the Less Common Metals, 1959. **1**(1): p. 3-18.
  39. Nuding, M. and M. Ellner, *Influence of the isotypical A9, A10 and B11 solvents on the partial atomic volume of tin*. Journal of Alloys and Compounds, 1997. **252**(1–2): p. 184-191.
  40. Arblaster, J.W., *Crystallographic Properties of Rhodium*. Platinum Metals Rev., 1997. **41**(4): p. 184-189.
  41. *Rhodium: crystal structures*. [cited 2016 19. april]; Available from: [https://www.webelements.com/rhodium/crystal\\_structure.html](https://www.webelements.com/rhodium/crystal_structure.html).
  42. Zhang, Y., M.E. Grass, S.E. Habas, F. Tao, T. Zhang, P. Yang, and G.A. Somorjai, *One-step Polyol Synthesis and Langmuir-Blodgett Monolayer Formation of Size-tunable Monodisperse Rhodium Nanocrystals with Catalytically Active (111) Surface Structures*. J. Phys. Chem., 2007. **111**: p. 12243-12253.
  43. Park, J.Y., Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang, and G.A. Somorjai, *Tuning of Catalytic CO Oxidation by Changing Composition of Rh–Pt Bimetallic Nanoparticles*. Nano Letters, 2008. **8**(2): p. 673-677.
-

- 
44. Alayoglu, S. and B. Eichhorn, *Rh–Pt Bimetallic Catalysts: Synthesis, Characterization, and Catalysis of Core–Shell, Alloy, and Monometallic Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(51): p. 17479-17486.
  45. Grass, M.E., S.H. Joo, Y. Zhang, and G.A. Somorjai, *Colloidally Synthesized Monodisperse Rh Nanoparticles Supported on SBA-15 for Size- and Pretreatment-Dependent Studies of CO Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(20): p. 8616-8623.
  46. Park, J.Y., Y. Zhang, S.H. Joo, Y. Jung, and G.A. Somorjai, *Size effect of RhPt bimetallic nanoparticles in catalytic activity of CO oxidation: Role of surface segregation*. Catalysis Today, 2012. **181**(1): p. 133-137.
  47. Quek, X.-Y., Y. Guan, and E.J.M. Hensen, *Structure sensitivity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons over Rh nanoparticles*. Catalysis Today, 2012. **183**(1): p. 72-78.
  48. Hei, H., H. He, R. Wang, X. Liu, and G. Zhang, *Controlled Synthesis and Characterization of Noble Metal Nanoparticles*. Soft Nanoscience Letters, 2012. **2**: p. 34-40.
  49. Muri, M.E., *Synthesis and characterization of free standing Pt-Rh nanoparticles, and 2wt. % Pt<sub>0.70</sub>Rh<sub>0.30</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 20 wt. % Co<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.00 ≤ x ≤ 0.15) metal-on-support catalysts*, in *Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences*. 2015, University of Oslo.
  50. Tu, W.-x., X.-b. Zuo, and H.-f. Liu, *Study on the Interaction between polyvinylpyrrolidone and platinum metals during the formation of the colloidal metal nanoparticles*. Chinese Journal of Polymer Science, 2008. **26**(01): p. 23-29.
  51. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
  52. Bahrig, L., S.G. Hickey, and A. Eychmuller, *Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment - a review*. CrystEngComm, 2014. **16**(40): p. 9408-9424.
  53. Na, K., Q. Zhang, and G.A. Somorjai, *Colloidal Metal Nanocatalysts: Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications*. Journal of Cluster Science, 2014. **25**(1): p. 83-114.
  54. *Gibbs Free Nucleation Energy*. [cited 2016 15. februar]; Available from: <http://2011.igem.org/Team:KULeuven/Thermodynamics>.
  55. Chen, H., Y. Yu, H.L. Xin, K.A. Newton, M.E. Holtz, D. Wang, D.A. Muller, H.D. Abruña, and F.J. DiSalvo, *Coalescence in the Thermal Annealing of Nanoparticles: An in Situ STEM Study of the Growth Mechanisms of Ordered Pt–Fe Nanoparticles in a KCl Matrix*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(8): p. 1436-1442.
  56. Watt, J., S. Cheong, and R.D. Tilley, *How to control the shape of metal nanostructures in organic solution phase synthesis for plasmonics and catalysis*. Nano Today, 2013. **8**(2): p. 198-215.
  57. Robb, D.T. and V. Privman, *Model of Nanocrystal Formation in Solution by Burst Nucleation and Diffusional Growth*. Center for Advanced Materials Processing, Departments of Chemistry and Physics, Clarkson University, Potsdam, New York 13699-5721, 2007.
  58. Thanh, N.T.K., N. Maclean, and S. Mahiddine, *Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution*. Chemical Reviews, 2014. **114**(15): p. 7610-7630.
-

- 
59. Tao, F., L. Nguyen, and S. Zhang, *Introduction: Synthesis and Catalysis on Metal Nanoparticles*, in *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications*. 2014, Royal Society of Chemistry. p. 1-5.
60. Dandapat, A., A. Mitra, P.K. Gautam, and G. De, *A Facile Synthesis of Pt Nanoflowers Composed of an Ordered Array of Nanoparticles*. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2013. **3**.
61. Lim, B., M. Jiang, J. Tao, P.H.C. Camargo, Y. Zhu, and Y. Xia, *Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions*. *Advanced Functional Materials*, 2009. **19**(2): p. 189-200.
62. Pushkarev, V.V., Z. Zhu, K. An, A. Hervier, and G.A. Somorjai, *Monodisperse Metal Nanoparticle Catalysts: Synthesis, Characterizations, and Molecular Studies Under Reaction Conditions*. *Topics in Catalysis*, 2012. **55**(19): p. 1257-1275.
63. Patel, K., S. Kapoor, D.P. Dave, and T. Mukherjee, *Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method*. *Journal of Chemical Sciences*, 2005. **117**(4): p. 311-316.
64. Zhang, L. and S. Li, *Empirical atom model of Vegard's law*. *Physica B: Condensed Matter*, 2014. **434**: p. 38-43.
65. Lambregts, M.J. and S. Frank, *Application of Vegard's law to mixed cation sodalites: a simple method for determining the stoichiometry*. *Talanta*, 2004. **62**(3): p. 627-630.
66. Kalyva, M., G. Bertoni, A. Milionis, R. Cingolani, and A. Athanassiou, *Tuning of the characteristics of Au nanoparticles produced by solid target laser ablation into water by changing the irradiation parameters*. *Microscopy Research and Technique*, 2010. **73**(10): p. 937-943.
67. Toshima, N. and T. Yonezawa, *Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications*. *New Journal of Chemistry*, 1998. **22**(11): p. 1179-1201.
68. Toshima, N., *Colloidal Dispersion of Bimetallic Nanoparticles- Preparation, Structure and Catalysis*. *Fine Particles and Science Technology*, 1996: p. 371-383.
69. Castleman, A.W. and K.H. Bowen, *Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(31): p. 12911-12944.
70. Edwards, P.P. and J.M. Thomas, *Gold in a Metallic Divided State—From Faraday to Present-Day Nanoscience*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. **46**(29): p. 5480-5486.
71. Fievet, F., J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, *Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles*. *Solid State Ionics*, 1989. **32–33, Part 1**: p. 198-205.
72. An, K. and G.A. Somorjai, *Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies*. *Catalysis Letters*, 2014. **145**(1): p. 233-248.
73. Fievet, F., J.P. Lagier, and M. Figlarz, *Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process*. *MRS Bulletin*, 1989. **14**(12): p. 29-34.
74. Dong, H., Y.C. Chen, and C. Feldmann, *Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements*. *Green Chemistry*, 2015. **17**(8): p. 4107-4132.
75. *Technical Brief: The Characterization of Nanoparticles*. [cited 2016 23.03]; Available from: [http://www.rsc.org/images/characterisation-nanoparticles-technical-brief-48\\_tcm18-214815.pdf](http://www.rsc.org/images/characterisation-nanoparticles-technical-brief-48_tcm18-214815.pdf).
76. *Lattice Parameters*. [cited 2016 18. februar]; Available from: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>.
-

- 
77. Als-Nielsen, J. and D. McMorrow, *Sources*, in *Elements of Modern X-ray Physics*. 2011, John Wiley & Sons, Inc. p. 29-67.
  78. *Powder X-Ray Diffraction (PXRD)*. [cited 2016 18. februar]; Available from: <http://nptel.ac.in/courses/104103019/module5/lec32/7.html>.
  79. Solberg, J.K. and V. Hansen, *Innføring i transmisjon elektronmikroskopi*. Universitetet i Stavanger (UiS), 2007.
  80. Patterson, A.L., *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. *Physical Review*, 1939. **56**(10): p. 978-982.
  81. Rietveld, H., *The Rietveld Method ? A Historical Perspective*. *Australian Journal of Physics*, 1988. **41**(2): p. 113-116.
  82. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *Journal of Applied Crystallography*, 1969. **2**(2): p. 65-71.
  83. McCusker, L.B., R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, and P. Scardi, *Rietveld refinement guidelines*. *Journal of Applied Crystallography*, 1999. **32**(1): p. 36-50.
  84. Jeol, *Scanning Electron Microscope A To Z*.
  85. *microscope: scanning electron microscopy, Art, Britannica Online for kids*. [cited 2016 06. mai]; Available from: <http://kids.britannica.com/comptons/art-167800>.
  86. *Hitachi High-Technologies Corporation; HITACHI UHR FE-SEM SU8200 Series*. 2013 [cited 2016 02. mai]; Available from: <http://www.hitachi-hightech.com/file/ca/pdf/library/literature/SU8200-CFE-SEM-HTD-E210.pdf>.
  87. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Second Edition ed. 2009: Springer US.
  88. Brandon, D.G. and W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*. 2008: John Wiley.
  89. Leng, Y., *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 2013: Wiley.
  90. *Wikipedia contributors - Transmission electron microscopy*. 2016 [cited 2016 06. mai]; Available from: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Transmission\\_electron\\_microscopy&oldid=711080981](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Transmission_electron_microscopy&oldid=711080981).
  91. Gunnæs, A.E., *Forelesning*. 2008: MENA3100 - Materialkarakterisering.
  92. Pennycook, S.J., A.R. Lupini, M. Varela, A. Borisevich, Y. Peng, M.P. Oxley, K. Benthem, and M.F. Chisholm, *Scanning Transmission Electron Microscopy for Nanostructure Characterization*, in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, W. Zhou and Z.L. Wang, Editors. 2007, Springer New York: New York, NY. p. 152-191.
  93. JEOL, *Technical note: STEM-in-SEM*.
  94. *TOPAS*. 2014, Bruker AXS.
  95. *Image J*. 2014, National Institutes of Health, USA.
  96. *AZtec*. 2016, Oxford Instruments.
  97. *The Periodic Table by WebElements*. [cited 2016 01. mai]; Available from: <https://www.webelements.com/>.
  98. You, H., S. Yang, B. Ding, and H. Yang, *Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(7): p. 2880-2904.