I. Einleitung

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen,
Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie
Wolfgang Ostwald
Dresden 1915[1]

Nanotechnologie erobert Märkte,
Deutsche Zukunftsoffensive für Nanotechnologie
Bundesministerium für Bildung und Forschung
Berlin 2004[2]

Zwischen der Publikation dieser beiden Titel liegen genau 90 Jahre.* Da es sich bei Kolloiden† um eine Suspension von Nanopartikeln‡ handelt[3], muss demnach innerhalb dieser 90 Jahre eine wissenschaftliche Entwicklung stattgefunden haben, in der sich aus der „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ offensichtlich eine „Zukunftstechnologie“ entwickelt hat. Dies lässt sich nicht nur dem Titel der Publikation des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) entnehmen, sondern auch den finanziellen Fördermaßnahmen des Bundes, die im Jahr 2005 etwa 129 Millionen Euro umfassten. Europaweit betrug das Fördervolumen nanotechnologischer Forschung und Entwicklung im gleichen Jahr etwa 750 Millionen Euro. Das Marktvolumen von „Nanoprodukten“ lag 2005 bei etwa 100-200 Milliarden Euro und wird bereits für das Jahr 2010 auf 900-1000 Milliarden Euro geschätzt.[2]

Wie kam es zum Wandel von „Vernachlässigung“ hin zur „Zukunftsoffensive“? Und welche Rolle spielt die Chemie dabei?

Zunächst speist sich dieser Wandel aus ebenso vielen technologischen Fortschritten wie die „Nano-Forschung“ an Teilgebieten umfasst. Diese sind sehr zahlreich, denn die

---

* *Ostwald* stellte sein Buch bereits 1914 fertig, konnte es aber durch den Ausbruch des Ersten Weltkrieges erst 1915 veröffentlichen.

† *κολλα*, gr. Leim, *ειδος* griech. Form. Die ersten von *Graham* ausführlich untersuchten kolloidalen Systeme waren u. a. Sole und Gele, welche ein leimartiges Aussehen zeigten.[3]

‡ *νανος*, griech. Zwerg. Damit wird auf die geringe Abmessung der Partikel (<100 nm) in mindestens einer Dimension verwiesen.

Arbeiten im Nanometer-Bereich sind ein exzellentes Beispiel für einen Forschungsbereich, der als Querschnittstechnologie bezeichnet wird. Damit wird die Vielzahl naturwissenschaftlicher Disziplinen wie beispielsweise der Chemie, Physik, Biologie sowie auch der Ingenieurswissenschaften berücksichtigt, die zur Erforschung der Nanotechnologie notwendig sind und dabei fließend ineinander übergehen. Im Laufe der Wissenschaftsgeschichte hat sich in den einzelnen Fächern selbst eine Vielzahl an Teildisziplinen entwickelt, die jedoch meist parallel nebeneinander standen und sich so relativ isoliert von anderen Gebieten weiterentwickelten. Das Vermischen von Erkenntnissen, Techniken und Zielsetzungen der Teilgebiete führt dazu, dass vormals „vernachlässigte“ Disziplinen plötzlich zu den Wegbereitern modernster Entwicklung gehören und im Mittelpunkt der erwähnten Zukunftsoffensiven stehen. So hat sich beispielsweise die Darstellung und Charakterisierung von Nanopartikeln in den letzten 20 Jahren als neues Forschungsfeld etabliert.[4-6] Die Kolloidchemie hat dabei viele Grundlagen für dieses Gebiet gelegt. Nach wie vor ist deshalb besonders die Synthese von Nanopartikeln in der Chemie verankert. Die Synthese, Charakterisierung und Eigenschaftsbeschreibung von Nanomaterialien ist daher auch der Fokus dieser Arbeit.

Zwei Aspekte machen die Erforschung anorganischer Nanopartikel besonders interessant. Zum einen der geringe Durchmesser und zum anderen das extrem große Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Partikel. Durch die geringe Größe mit Durchmessern deutlich unter 100 nm finden nur sehr schwache Wechselwirkungen mit dem sichtbaren Licht statt. Suspensionen oder dünne Schichten dieser Partikel erscheinen daher transparent. Darüber hinaus lassen sich solche Nanopartikel in transparente Gläser oder Polymere einbetten, ohne zu einer sichtbaren Trübung zu führen. Gleichzeitig bleiben die materialspezifischen Eigenschaften der anorganischen Partikel erhalten, wie z. B. hohe UV-Absorption, Magnetismus oder Fluoreszenz.[7-12] Damit kann eine Kombination der Eigenschaften anorganischer Materialien und denen der umgebenden Matrix erzielt werden. Eine weitere Besonderheit von Nanopartikeln ist das Auftreten sogenannter Quanteneffekte. Die für den makroskopischen Festkörper charakteristischen Materialkonstanten wie z. B. Schmelzpunkt, Bandabstand oder Suszeptibilität eines Materials werden unterhalb eines gewissen Partikeldurchmessers größenabhängig. Dadurch können unterschiedlich große Partikel derselben Substanz unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Auf diese Weise sind bei der oben beschriebenen Kombination der Eigenschaften die physikalisch-chemischen Parameter der anorganischen Substanz nicht ausschließlich materialcharakteristisch, sondern, durch die Verwendung von Nanopartikeln mit entsprechenden Durchmessern, in gewissen Grenzen beliebig einstellbar. Nanopartikel des Halbleiters CdS zeigen beispielsweise bei Durchmessern unterhalb von 10 nm eine Vergrößerung des Bandabstandes. Dieser beträgt im makroskopischen Festkörper 2,6 eV und erhöht sich bis auf etwa 4 eV (bei 1,5 nm).[13-18] Damit verbunden ist eine Verschiebung der Wellenlänge des bei Anregung der Partikel emittierten Lichts, so dass allein durch die Synthese und den Einbau von CdS-Partikel definierter Größe

transparente Polymere hergestellt werden können, die durch Bestrahlung mit UV-Licht eine bestimme Wellenlänge emittieren.

Das große Oberfläche/Volumen-Verhältnis von Nanopartikeln macht diese für alle Anwendungen besonders interessant, die auf der Wechselwirkung von Gasen oder Flüssigkeiten mit einer Festkörperoberfläche beruhen. Die im Inneren der Partikel vorhandene Materie kann keinerlei Wechselwirkungen mit adsorbierten Atomen oder Molekülen eingehen, wie sie zwischen den Atomen der Partikeloberfläche und dem Absorptiv stattfinden. Je höher das Oberfläche/Volumen-Verhältnis ist, desto effizienter ist daher die Reaktion, da der prozentuale Anteil der Atome des katalytisch aktiven Materials, die an der Reaktion teilnehmen, steigt. Dies wird klassischerweise in der Katalyse[19-22] oder der Sensorik[23, 24] ausgenutzt.

Diese beiden Aspekte, die Kontrolle der Partikelgröße und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Partikeln, bedingen gleichzeitig die größten Schwierigkeiten bei der Herstellung von Nanopartikeln. Zur gezielten Ausnutzung eines größensensitiven Effekts muss die Größenverteilung der Partikel entsprechend schmal sein, da es sonst zu einer Überlagerung der unterschiedlich ausgeprägten Effekte durch Partikel mit unterschiedlichen Radien kommt. Die zweite große Schwierigkeit besteht darin, dass viele erwünschte physikalische Effekte erst durch eine kristalline Phase die angestrebte charakteristische Ausprägung erhalten. Dies ist z. B. bei der Bandlücke eines Halbleiters, den Lumineszenzübergängen eines Leuchtstoffs oder den magnetischen Eigenschaften eines Materials der Fall. Damit ergibt sich insgesamt die Notwendigkeit nanoskalige Festkörper herzustellen, die gleichzeitig kristallin sind. Die Kristallinität wird in der Festkörperchemie in der Regel über eine thermische Behandlung des Materials erreicht. Dies würde bei einem nanoskaligen Ausgangsmaterial zu einer Agglomeration der Partikel und damit zum Verlust der nanoskaligen Morphologie führen.

Ein typisch chemischer Zugang zu nanoskaligen Partikeln ist die Mikroemulsionsmethode.[25-32] Sie wurde bereits vielfach erfolgreich zur Synthese von Nanopartikeln eingesetzt.[30, 32-39] Als Vorteile der Methode sind die Möglichkeit zur Generierung monodisperser Partikel sowie die „Weiterbearbeitung“ der Partikel in flüssiger Phase zu bezeichnen. Die direkt nach der Synthese isolierten Partikel zeigen meist die angestrebte schmale Größenverteilung, wie aktuelle Arbeiten mit Mikroemulsionen zur Herstellung von CdTe[40, 41], TiO_2[42], Al_2O_3[32], Fe_3O_4[43, 44], $BaTiO_3$[45] oder $NiAl_2O_4$[31] zeigen. Eine Schwierigkeit der Mikroemulsionsmethode ist, dass die schmalen Größenverteilungen nur durch Reaktionen in einer stabilen Emulsion erzielt werden können. Diese Stabilität von Mikroemulsionen ist jedoch nur in einem sehr schmalen Temperaturbereich gewährleistet. Dieser Bereich liegt üblicherweise bei Raumtemperatur oder wenig darüber. Aufgrund dieser niedrigen Temperaturen ist die Kristallinität vieler synthetisierter Partikel gering. Die deshalb an die Synthese anschließende Temperung führt wiederum zu starker Agglomeration, wodurch meist die Nanoskaligkeit des Produkts ganz oder zumindest teilweise verlorengeht.[19, 46-49]

Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Darstellung von Nanopartikeln unter Verwendung einer hochtemperaturstabilen w/o-Mikroemulsion (> 200 °C). Die entstehenden Partikel sollen dabei einen Durchmesser von kleiner 100 nm mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung aufweisen. Gleichzeitig soll durch die erhöhte Synthesetemperatur eine hohe Kristallinität der Nanopartikel erreicht werden. Die nanoskaligen Produkte sollen darüber hinaus eine gute Resuspendierbarkeit zeigen.

Zunächst muss dazu ein Mikroemulsionssystem gefunden werden, das im Gegensatz zu den bisher bekannten Systemen auch bei höheren Synthesetemperaturen eingesetzt werden kann. Die Emulsion muss dabei so stabil sein, dass während der Reaktion möglichst monodisperse und nicht agglomerierte Nanopartikel entstehen. Die Kristallinität soll direkt nach der Synthese hinreichend hoch sein, um ein anschließendes Tempern und die damit verbundene Agglomeration zu vermeiden. Zweitens muss eine Aufarbeitung der erhaltenen Partikel gefunden und etabliert werden, die eine Agglomeration der Partikel verhindert und so die Möglichkeit gewährleistet, ein Produkt mit guter Resuspendierbarkeit zu isolieren. Drittens muss die Präparation der synthetisierten Nanopartikel an die jeweilige analytische Methode angepasst werden, um die Messungen der Partikelgrößen und deren Verteilungen nicht durch die Probenpräparation selber zu verfälschen. Durch Synthese nanoskaliger Partikel verschiedener Stoffklassen (z. B. von Oxiden, Sulfiden und Phosphaten) soll die generelle Verwendung des erstellten Emulsionsystems zur Darstellung verschiedenster anorganischer Partikel nachgewiesen werden.

II. Allgemeiner Teil

1. Analytische Methoden

1.1 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie weist methodisch eine große Analogie zur Lichtmikroskopie auf.[50-54] Im klassischen Lichtmikroskop wird ein Lichtstrahl durch ein Präparat hindurch gebündelt und mit Hilfe einer Linsenoptik auf die Netzhaut des Betrachters fokussiert. Das Präparat muss dazu so dünn sein, dass die elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Lichts (Photonen) nicht vollständig absorbiert wird. Daneben existiert mit der Auflichtmikroskopie die Möglichkeit, aus der von der Probenoberfläche des Präparats reflektierten Strahlung ein vergrößertes Abbild des Präparats zu erzeugen. Die Photonen müssen dabei nicht mehr durch die Probe transmittiert werden, wodurch die Probe einen beliebigen Durchmesser aufweisen kann. Diese zwei verschiedenen Methoden werden auch in der Elektronenmikroskopie angewendet. Methodisch analog zur ersten Variante ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bei der die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt wird. Analog zur zweiten Variante wird bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) die von der Probe reflektierte Strahlung analysiert.[55]

Neben den methodischen Gemeinsamkeiten von Licht- und Elektronenmikroskopie besteht der größte Unterschied in der Verwendung von Elektronen in der Elektronenmikroskopie im Gegensatz zu Photonen in der Lichtmikroskopie. Die Auswirkung dieses Unterschieds wird bei der Betrachtung der Definition für die maximale Auflösung eines abbildenden Systems deutlich (Gl. 1). Aus der von *Abbe* 1888 formulierten Gleichung lässt sich ableiten, ab welchem Abstand d_{min} bei Verwendung einer bestimmten Wellenlänge λ, zwei Punkte in einer Bildebene getrennt wahrgenommen werden können. Bei der Lichtmikroskopie ist die Wellenlänge auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts beschränkt. Das sichtbare Spektrum umfasst Wellenlängen von etwa 400 bis 700 nm. Damit erhält man eine maximale Auflösung zweier Punkte, die 200 nm voneinander entfernt liegen (mit $\alpha \leq 70°$, $n = 1{,}8$ und $\lambda = 400$ nm).

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin(\alpha)} \tag{1}$$

$d_{\min}$ *Abstand zweier getrennt wahrnehmbarer Punkte („Auflösung“)*

λ *Wellenlänge der Lichtquelle*

n *Brechungsindex*
α *Öffnungswinkel des fokussierten Strahls*

Durch apparative und methodische Erweiterungen lassen sich heute in der Lichtmikrokopie Auflösungen von $d_{\text{minOPT}} \approx 100$ nm erreichen. Da sich zudem größere Öffnungswinkel und höhere Brechungsindizes nur mit großem Aufwand realisieren lassen und darüber hinaus andere Einschränkungen für die Auflösung mit sich bringen, bleibt die Wellenlänge als einziger variabler Faktor zur Erhöhung der Auflösung übrig. Der Vorteil bei der Verwendung eines Elektronenstrahls ist, dass sich die Wellenlänge der emittierten Elektronen - und damit die Auflösung - über die Beschleunigungsspannung der Kathode einstellen lässt. Dies geht aus der Materiewellengleichung hervor (Gl. 2), die *de Broglie* 1923 erstmals für seine Theorie des Welle-Teilchen-Dualismus formulierte (Nobelpreis 1929).[56] Seine Arbeiten zeigen, dass einem Elektron neben den bekannten Teilcheneigenschaften (Masse, Volumen etc.) auch Welleneigenschaften zugeschrieben werden können (Wellenlänge, Phase etc.). Diese Wellenlänge wird ihm zu Ehren *de Broglie*-Wellenlänge genannt.

$$\lambda_{\text{de Broglie}} = \frac{h}{p} \tag{2}$$

$\lambda_{de\,Broglie}$ de Broglie - *Wellenlänge*
h *Plancksches Wirkungsquantum*
p *Impuls des Teilchens*

Durch Einsetzen von

$$p = m_0 v \quad \text{und} \quad E_{kin} = \frac{1}{2} m_0 v^2 = eU\ , \tag{3}$$

p *Impuls des Teilchens*
m_0 *Ruhemasse eines Teilchens*
v *Geschwindigkeit des Teilchens*
E_{kin} *kinetische Energie*
e *Elementarladung*
U *Beschleunigungsspannung der Kathode*

ergibt sich Gleichung 4,

$$\lambda_{de\,Broglie} = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{m_0 \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m_0}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_{kin}}} = \frac{h}{m_0 \sqrt{2m_0 eU}} \tag{4}$$

$\lambda_{de\,Broglie}$ de Broglie - *Wellenlänge*
h *Plancksches Wirkungsquantum*
m_0 *Ruhemasse eines Teilchens*

E_{kin} *kinetische Energie*
e *Elementarladung*
U *Beschleunigungsspannung der Kathode*

die die Abhängigkeit von der *de Broglie*-Wellenlänge und der Beschleunigungsspannung zeigt (Gl. 5).

$$\lambda_{de\,Broglie} \sim \frac{1}{\sqrt{U}} \tag{5}$$

In Tab. 1 ist das Ergebnis dieses Zusammenhangs exemplarisch dargestellt. Man erkennt die Abnahme der Wellenlänge mit steigender Spannung. Dementsprechend werden Transmissionselektronenmikroskope bei sehr hohen Spannungen bis zu 2000 kV betrieben, um die Verringerung der Wellenlänge auszunutzen und eine Auflösung bis in den Picometer-Bereich zu erzielen.

Tabelle 1: Abhängigkeit der Elektronenwellenlänge $\lambda_{de\ Broglie}$ von der Beschleunigungsspannung U.

U(kV)	10	20	40	60	80	100	200	500
λ(pm)	11,3	8,0	6,0	4,9	4,4	3,7	2,5	1,4

Während beim Lichtmikroskop heutzutage die physikalischen Grenzen der Auflösung erreicht werden, ist bei der Elektronenmikroskopie meist das elektromagnetische Linsensystem ein limitierender Faktor. Die durch die Verwendung hoher Beschleunigungsspannungen tatsächlich erreichten lateralen Auflösungen d_{minEM} liegen in der Elektronenmikroskopie deshalb etwa zwei Größenordnungen über denen, die sich aus den theoretischen Werten in Tab. 1 ableiten lassen. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie liegen sie mit $d_{\mathrm{minTEM}} \approx 0{,}1$ nm (bei 200 kV) aber immer noch um drei Größenordnungen unter der beim Lichtmikroskop erreichbaren Auflösung ($d_{\mathrm{minOPT}} \approx 200$ nm). In der Rasterelektronenmikroskopie wird meist mit geringeren Beschleunigungsspannungen gearbeitet. Die Auflösung liegt typischerweise bei $d_{\mathrm{minREM}} \approx 1$ nm (bei 10 kV).

Die Wechselwirkungen, die beim Auftreffen eines Elektronenstrahls auf eine Probe entstehen, sind in Abb. 1 dargestellt. Neben Primär-, Sekundär- und *Auger*-Elektronen werden durch die Wechselwirkungen zwei Arten von Röntgenstrahlung erzeugt: die unspezifische Bremsstrahlung und die charakteristische Röntgenstrahlung. Darüber hinaus zeigen manche Proben beim Bestrahlen mit Elektronen eine Kathodolumineszenz. Generell werden durch den einfallenden Elektronenstrahl ein Probenstrom und Wärme erzeugt. Ist die Probe entsprechend dünn, so können die Elektronen des Primärstrahls durch die Probe transmittiert werden. Alle beschriebenen Wechselwirkungen können mit

Hilfe geeigneter Detektoren analysiert werden. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Elektronenmikroskope und Detektoren wird in den drei folgenden Kapiteln zur Transmissions- (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM), sowie zur energie-dispersiven Röntgenanalyse (Energy Dispersive X-ray, EDX) detailliert eingegangen.

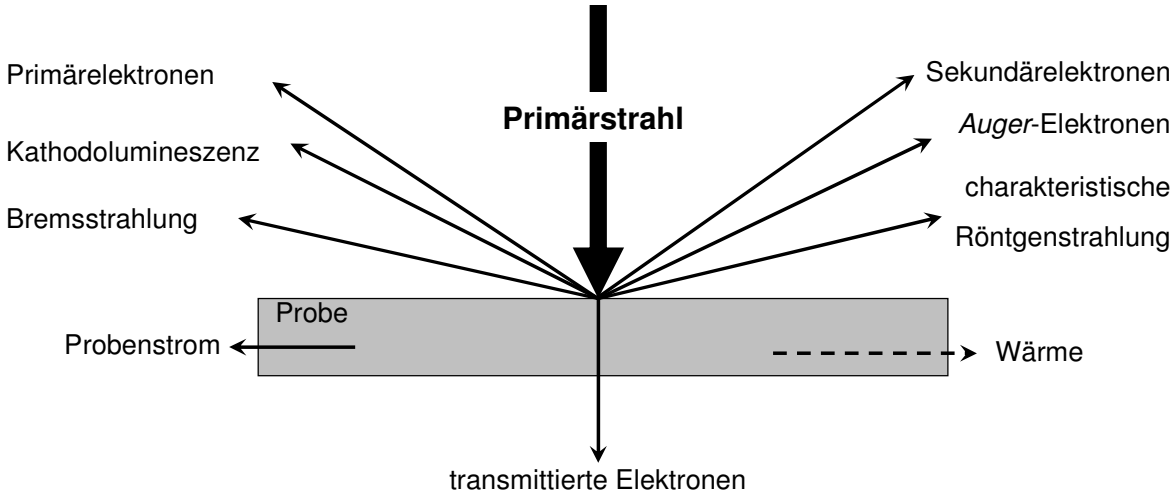

Abbildung 1: Darstellung der Wechselwirkungen eines Elektronenstrahls mit einem Probenmaterial. Die verschiedenen erzeugten Strahlungen und Elektronen können mit Hilfe geeigneter Detektoren selektiv erfasst werden.

1.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie zeigt methodisch eine starke Analogie zur klassischen Lichtmikroskopie, bei der ein Lichtstrahl durch eine Probe hindurch gebündelt und mit Hilfe einer Linsenoptik auf die Netzhaut des Betrachters fokussiert wird.[57] Beim Transmissionselektronenmikroskop geschieht dies analog, nur dass der Lichtstrahl durch einen Elektronenstrahl, die Linsenoptik durch elektromagnetische Linsen und die menschliche Netzhaut durch einen Leuchtschirm ersetzt werden. Der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abb. 2 gezeigt.

Die Erzeugung des Elektronenstrahls findet in der Kathode im Kopf der Hochvakuumsäule statt. Anschließend wird der Strahl über ein elektromagnetisches Linsensystem gebündelt und auf die Probe fokussiert. Der transmittierte Strahl wird danach über weitere Linsen auf einen Leuchtschirm gelenkt und erzeugt dort ein mit dem Auge erkennbares Abbild der Probe. Diese Durchstrahlung der Probe ist zugleich der namensgebende Vorgang der Analysemethode. Ist die gewünschte Probenstelle gefunden und der Fokus entsprechend eingestellt, wird der Leuchtschirm weggeklappt