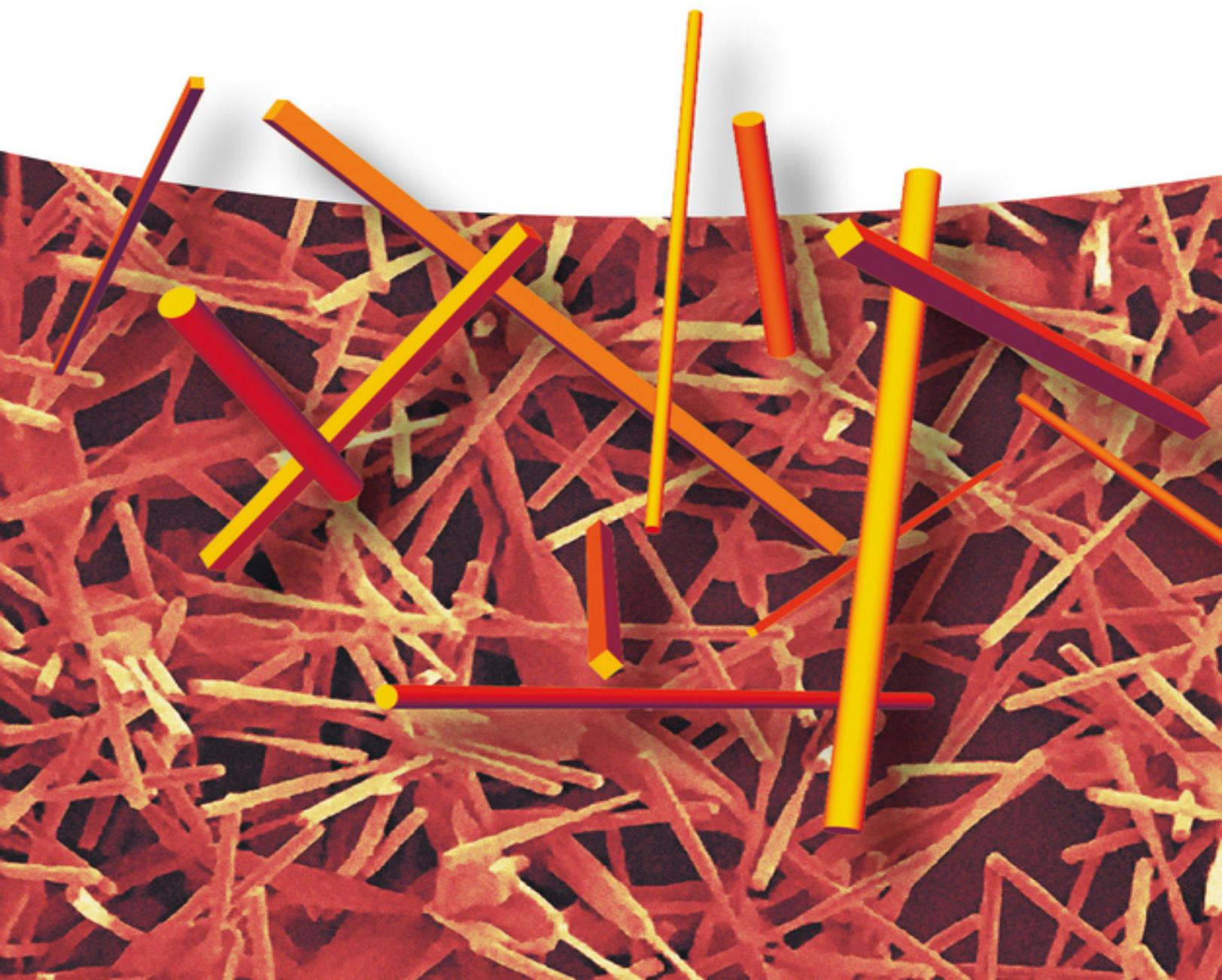


Dieter Vollath

Nanowerkstoffe für Einsteiger



Inhaltsverzeichnis

Vorwort

1 Einführung

2 Nanomaterialien

2.1 Nanoteilchen - Nanokomposite

2.2 Elementare Konsequenzen der kleinen Teilchengroßen

2.3 Makroskopische Nanowerkstoffe

Literatur

3 Oberflächen von Nanowerkstoffen

3.1 Allgemeine Betrachtungen

3.2 Oberflächenenergie

3.3 Einfluss der Krümmung auf den Dampfdruck - Dampfdruck kleiner Teilchen

3.4 Technische Anwendung der Oberflächenenergie - Hypothetische Nanomotoren

Literatur

4 Gasphasensynthese von Nanoteilchen und Nanokompositen

4.1 Grundlegende Betrachtungen

4.2 Syntheseverfahren ohne zusätzliches elektrisches Feld

4.3 Plasmaverfahren

[4.4 Flammensynthesen](#)

[4.5 Synthese beschichteter Teilchen](#)

[Literatur](#)

5 Ein- und zweidimensionale Nanoteilchen

[5.1 Grundsätzliche Betrachtungen](#)

[5.2 Beispiele ein- und zweidimensionaler Teilchen](#)

[5.3 Nanostrukturen aufgebaut aus in Schichten kristallisierenden Materialien](#)

[Literatur](#)

6 Nanofluide

[6.1 Grundlagen](#)

[6.2 Nanofluide zur Verbesserung des Wärmeüberganges](#)

[6.3 Ferrofluide](#)

[Literatur](#)

7 Thermodynamik von Nanoteilchen

[7.1 Thermodynamik kleiner Teilchen](#)

[7.2 Phasentransformationen bei Nanoteilchen](#)

[7.3 Wärmekapazität von Nanoteilchen](#)

[7.4 Thermische Instabilitäten in Verbindung mit Phasentransformationen](#)

[Literatur](#)

8 Magnetische Nanomaterialien - Superparamagnetismus

8.1 Magnetische Materialien

8.2 Physikalische Grundlagen des Superparamagnetismus

8.3 Magnetische Anisotropie der Werkstoffe

8.4 Superparamagnetische Werkstoffe in der experimentellen Realität

8.5 Mößbauer--Spektrum superparamagnetischer Teilchen

8.6 Ausgewählte Anwendungen von superparamagnetischen Teilchen

8.7 Austauschgekoppelte magnetische Nanowerkstoffe

Literatur

9 Optische Eigenschaften

9.1 Einführende Anmerkungen

9.2 Einstellung des Brechungsindex und visuell transparente optische UV-Absorber

9.3 Größenabhängige optische Eigenschaften - Quanteneinschlussphänomene

9.4 Halbleitende Nanoteilchen - Quanteneinschluss

9.5 Lumineszenz wechselwirkender Teilchen

9.6 Lumineszierende Nanokomposite

9.7 Metallische Nanoteilchen - Plasmonenresonanz

9.8 Auswahl eines Luminophors oder Absorbers in Hinblick auf technische Anwendungen

9.9 Elektrolumineszenz

9.10 Foto- und elektrochrome Materialien

9.11 Magnetooptische Anwendungen

Literatur

10 Elektrische Eigenschaften

10.1 Elektrische Leitfähigkeit nanoskaliger Systeme: Diffusive und ballistische Leitfähigkeit

10.2 Experimentelle Befunde zur Leitung des elektrischen Stromes in nanoskaligen Systemen

10.3 Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Graphen

10.4 Weitere eindimensionale elektrische Leiter

10.5 Elektrische Leitfähigkeit von Nanokompositen

Literatur

11 Mechanische Eigenschaften

11.1 Einföhrende Anmerkungen

11.2 Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Materialien

11.3 Verformungsmechanismen bei nanokristallinen Werkstoffen

11.4 Superplastizität

11.5 Schwingungen von Nanostäbchen und Nanoröhrchen - Maßstabsgesetze für Schwingungen

11.6 Nanokomposite mit Polymer-Matrix

Literatur

12 Charakterisierung von Nanomaterialien

12.1 Spezifische Oberfläche

[12.2 Bestimmung der Kristallstruktur](#)

[12.3 Elektronenmikroskopie](#)

[Literatur](#)

Stichwortverzeichnis

***Beachten Sie bitte auch weitere
interessante Titel zu diesem
Thema***

Tieke, B.

Makromolekulare Chemie

Eine Einführung, 3. Auflage

2014

Print ISBN: 978-3-527-33216-8

Vollath, Dieter

Nanoparticles - Nanocomposites - Nanomaterials

An Introduction for Beginners

2013

ISBN: 978-3-527-33460-5

Vollath, Dieter

Nanomaterials

An Introduction to Synthesis, Properties, and Applications, 2.
Auflage

2013

ISBN: 978-3-527-33379-0

Bergler, F.

Physikalische Chemie

für Nebenfächler und Fachschüler

2013

Print ISBN: 978-3-527-33363-9

Oettel, H., Schumann, H. (Hrsg.)

Metallografie

Mit einer Einführung in die Keramografie, 15. Auflage

2011

Print ISBN: 978-3-527-32257-2

Worch, H., Pompe, W., Schatt, W. (Hrsg.)

Werkstoffwissenschaft, 10. Auflage

2011

Print ISBN: 978-3-527-32323-4

Dieter Vollath

Nanowerkstoffe für Einsteiger

WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Dieter Vollath

NanoConsulting
Primelweg 3
76297 Stutensee
Deutschland

Umschlagbild

Mit Erlaubnis von Springer.

[A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev,
V.I. Kozlovskii, Z.I. Makovei, A.N. Red'kin, Ya.K. Skasyrskii
(2006)

Luminescence of ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition on (111) Si substrates. *Inorganic Materials*, **42** (7), 750–755].

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

& 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen,

verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Print ISBN 978-3-527-33458-2

ePDF ISBN 978-3-527-67076-5

ePub ISBN 978-3-527-67075-8

Mobi ISBN 978-3-527-67074-1

Vorwort

Nanoteilchen, Nanomaterialien und Nanoirgendwas beginnen zunehmend Teile des Alltages zu werden. Dieses Buch will dem interessierten Bürger, Schüler und Studenten Grundbegriffe der Nanowerkstoffe vermitteln. Beim Schreiben dieses Buches wurde bewusst auf viel Theorie und Mathematik verzichtet. Dort, wo es wirklich notwendig war, komplexe Sachverhalte zu erläutern, die zum Teil bis in die Quantentheorie reichen, wurden diese bewusst in einem eher narrativen Stil dargestellt. Die Verwendung anthropologisierender Vergleiche war dabei manchmal unumgänglich. Und, um die Lesbarkeit zu erhöhen, wurden Boxen eingerichtet (Ergänzungen), in denen das Thema vertieft dargestellt wird. Das erhöht die Lesbarkeit für den Leser, der nur einen Überblick gewinnen will.

Jedes Kapitel beginnt mit einem kurzen Überblick über den Lernstoff (*In diesem Kapitel/Abschnitt ...*) und endet mit einer Zusammenfassung dessen, was man nach der Lektüre wissen sollte (*Wichtig zu wissen*).

Der Umfang dieses Buches ist notwendigerweise begrenzt. Daher mussten aus der Vielzahl der Möglichkeiten einige Themen gefunden werden, deren Auswahl sich nach ihrer grundsätzlichen Bedeutung, dem möglichen wirtschaftlichen Einfluss und nicht zuletzt nach meiner persönlichen Erfahrung richtete.

Vielen Fachkollegen muss ich für das Zurverfügungstellen unveröffentlichter Bilder und mancher Hinweise danken. Mein ganz besonderer Dank gebührt meiner Gattin Renate für ihr Verständnis beim Schreiben dieses Buches und meine Leidenschaft für die Wissenschaften. Im Hause WILEY-VCH bin ich Frau Dr. Waltraud Wüst für ihre Unterstützung und Ratschläge sehr verpflichtet.

Stutensee, Mai 2014

Dieter Vollath

1

Einführung

In diesem Kapitel...

Nanowerkstoffe sind schon immer in der Natur und auch seit Jahrhunderten im Gebrauch des Menschen. Es gibt grundsätzlich zwei mögliche Definitionen für Nanoteilchen, eine die sich auf geometrische Größen beschränkt und eine zweite, die funktionale Gesichtspunkte mit einbezieht. Auch für die Herstellung von Nanostrukturen gibt es grundsätzlich zwei Wege: Der Aufbau aus Atomen oder Molekülen oder das Herausarbeiten aus einem größeren Teil, Wege, die als additive oder subtraktive Verfahren bekannt sind.

Jedermann spricht über Nanowerkstoffe. Zu Nanowerkstoffen gibt es viele Publikationen, Bücher und Zeitschriften die sich genau diesem Thema widmen; das ist nicht erstaunlich, da die ökonomische Bedeutung dieser Werkstoffe ständig im Steigen begriffen ist. Dabei tut sich aber ein Problem auf: Interessierte Personen ohne spezielle Vorbildung auf diesem Gebiet haben kaum eine Chance diese Technologien, ihren Hintergrund und deren Anwendungen zu verstehen. Dieses Buch will helfen, es handelt von den speziellen Phänomenen die bei Nanowerkstoffen gefunden werden und versucht Erklärungen zu geben, die allerdings auf einem Niveau sind, dass sie auch ein wissenschaftlich nicht vorgebildeter Mensch verstehen kann.

Fragt man nach einer Definition von Nanomaterialien, so kann man zwei unterschiedliche Antworten erhalten:

- Die erste und allgemeinste Definition sagt, dass alle Materialien oder Teilchen, bei denen wenigstens eine Dimension kleiner als 100 nm ist, zu den Nanomaterialien zu rechnen ist.
- Die zweite Definition ist strenger, sie fordert, dass neben der Kleinheit auch Eigenschaften vorliegen, die spezifisch für die Teilchenkleinheit sind.

Die zweite, engere Definition ist, wegen des im Allgemeinen recht hohen Preises der Nanowerkstoffe, die angemessenere.

Zunächst ist es einmal wesentlich, dass man sich klar macht wie groß, oder besser gesagt, wie klein Nanoteilchen sind. Stellen wir uns einen Tennisball mit einem Durchmesser von etwas mehr als 6 cm = 6×10^{-2} m vor, vergleicht man diesen Ball mit einem Nanoteilchen mit einem Durchmesser von 6 nm = 6×10^{-9} m, so haben diese beiden Objekte ein Durchmesser Verhältnis von 10^7 . Ein Objekt welches 10^7 mal größer ist als ein Tennisball, hat einen Durchmesser von etwa 600 km. Dieser einfache Vergleich macht eines klar: Nanoteilchen sind wirklich klein.

Abb. 1.1 Um die Anwendungen und Eigenschaften von Nanowerkstoffen zu verstehen, sind neben der Kenntnis der Werkstoffkunde auch Grundlagenkenntnisse der Physik und Chemie notwendig. Da viele Anwendungen in Richtung Biologie und Medizin gehen, sind Kenntnisse in diesen Gebieten von Vorteil.



Die Schwierigkeit bei dem Verstehen der Eigenschaften von Nanowerkstoffen kommt aus der Tatsache, dass, und das ist im Kontrast zu konventionellen Werkstoffen, die Kenntnis der Werkstoffkunde alleine bei Weitem nicht hinreichend ist. Neben Grundkenntnissen der Werkstoffkunde sind in diesem Zusammenhang Kenntnisse, vielleicht sogar vertiefte Kenntnisse, der Physik und der Chemie nötig und bei vielen modernen Anwendungen sind Grundkenntnisse der Biologie und Medizin von großem Vorteil. Dieses ist schematisch in [Abb. 1.1](#) dargestellt.

Für den Verbraucher ist die Situation aber nicht so schwierig, wie sie aussehen mag, da die Zahl der zusätzlichen Phänomene, die verstanden werden sollten, nicht allzu groß sind. Anders liegen die Dinge bei dem industriellen Nutzer dieser Werkstoffe; der sollte schon ein tieferes Verständnis der Physik und der Chemie dieser Materialien haben. Grundsätzlich anders liegen die Dinge im Hinblick auf die Biologie und Medizin. Bei konventionellen Werkstoffen ergibt sich die Verbindung aus der Anwendung. Das kann bei Nanowerkstoffen anders sein, da biologische Moleküle, wie Proteine oder DNS (DNA) Stränge, häufig als Bausteine für Materialien verwendet werden, die außerhalb von Medizin und Biologie Anwendung finden.

Vergleicht man Nanotechnologien mit konventionellen Technologien, so findet sich ein weiterer wesentlicher Unterschied: Konventionelle Technologien sind subtraktive (top-down) Technologien, das heißt, dass man im Allgemeinen von einem größeren Stück ausgeht und durch

mechanische oder chemische Verfahren das gewünschte Werkstück herstellt ([Abb. 1.2](#)).

Im Bereich der Nanotechnologien bedient man sich nach Möglichkeit der additiven (bottom-up) Prozesse, d. h., dass man das gewünschte Objekt aus Atomen oder Molekülen, z. B. durch chemische Synthesen, direkt herstellt. Dieses ist in [Abb. 1.3](#) grafisch dargestellt. Zu den additiven Prozessen müssen allerdings auch Verfahren gezählt werden, die sich der Selbstorganisation bedienen.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Verfahrensweisen sei anhand der Herstellung eines Pulvers dargestellt. Man kann größere Teilchen oder Brocken in einer Mühle zu Pulver mahlen. Das ist ein subtraktives Verfahren. Dieses Pulver kann aber auch in einem additiven Verfahren chemisch synthetisiert werden. In Allgemeinen wird man feststellen, dass das durch Mahlen hergestellte Pulver gröber ist als das, welches über eine chemische Synthese erhalten wurde.

Abb. 1.2 Konventionell benutzt man subtraktive (top-down) Verfahren, man geht von größeren Teilen aus und stellt die gewünschte Form unter Anwendung mechanischer oder chemischer Verfahren her.

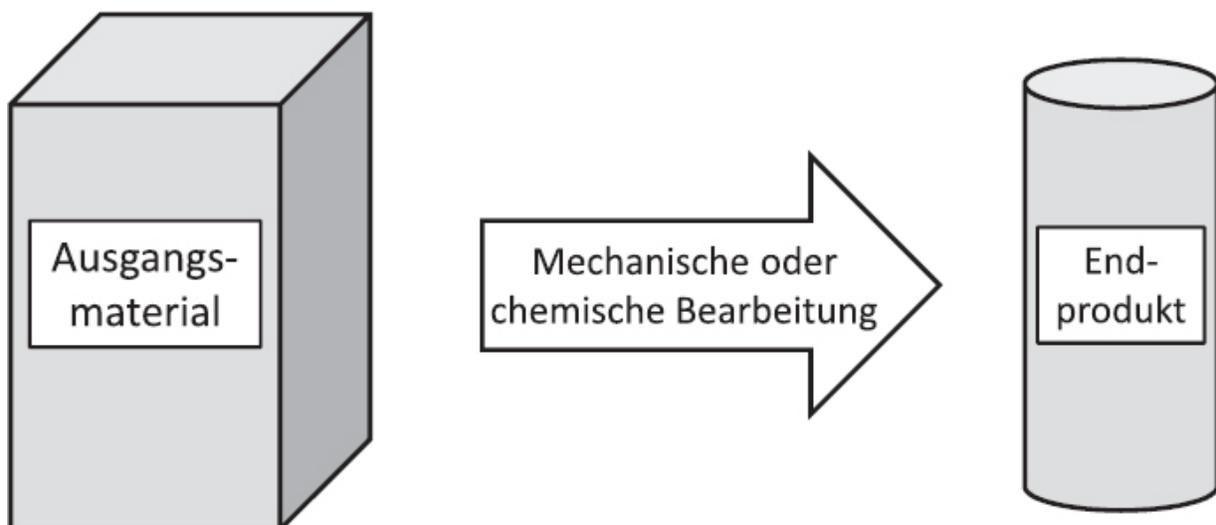
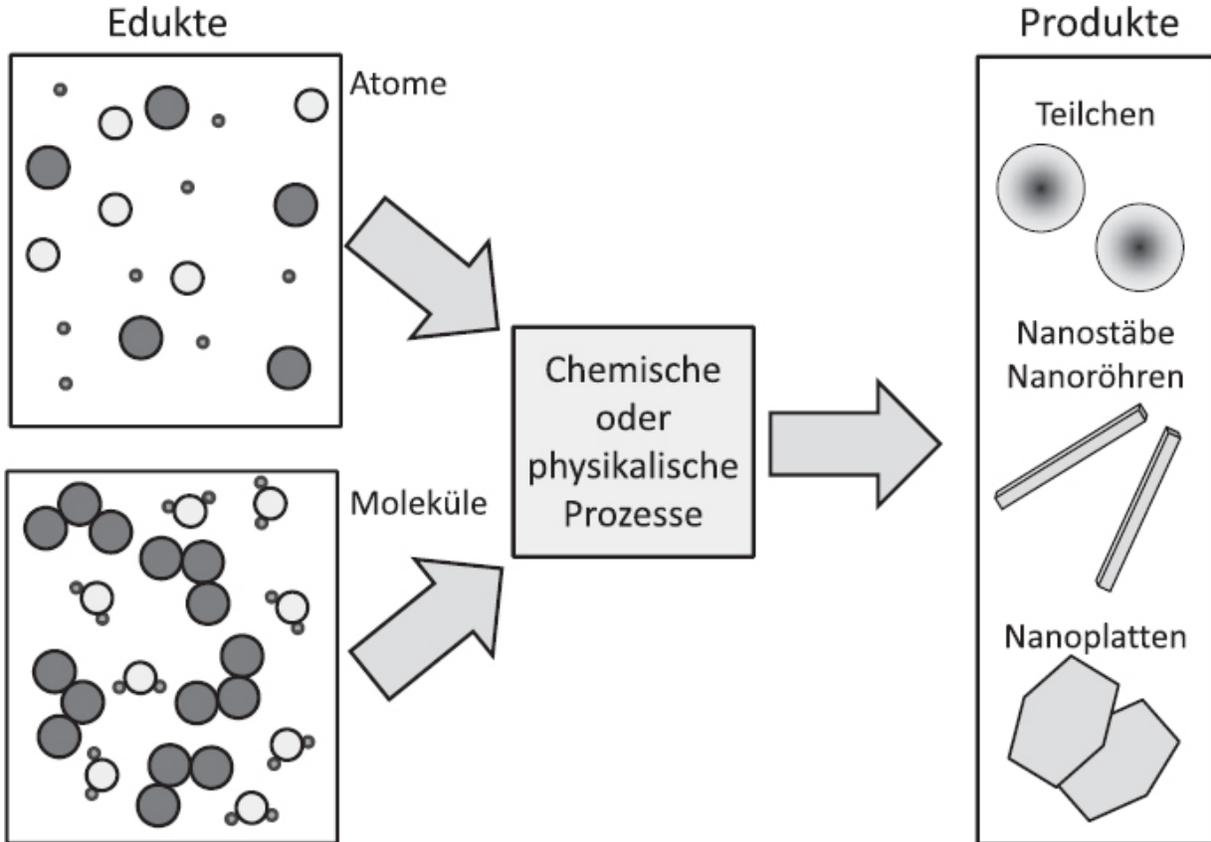


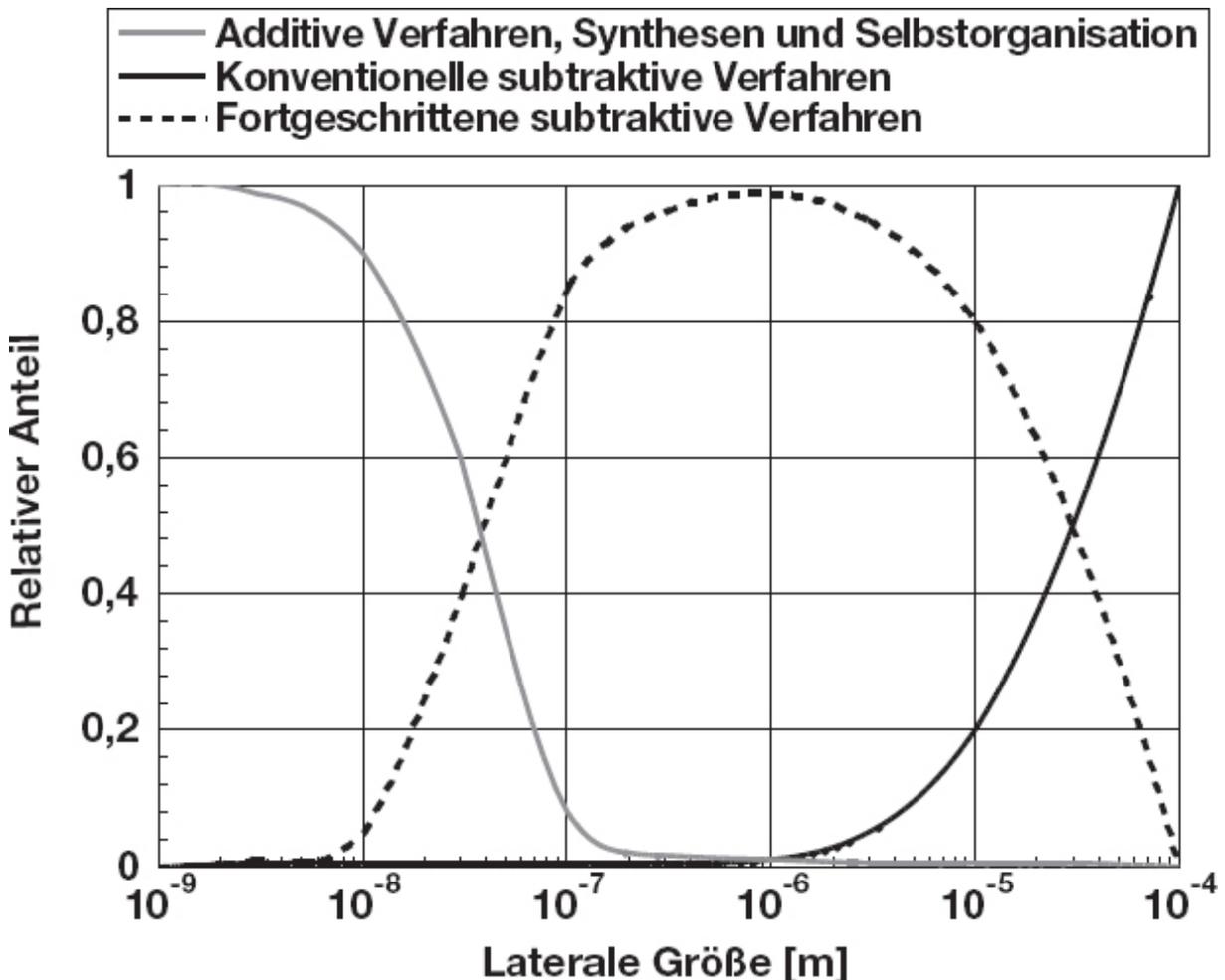
Abb. 1.3 Die chemische Synthese ist das Musterbeispiel für einen additiven (bottom-up) Prozess. Man fertigt Teilchen, Stäbchen oder auch Schichten bzw. Plättchen aus Atomen oder Molekülen.



Additive und subtraktive Verfahren haben bestimmte Größenbereiche, in denen deren Anwendung optimal ist. Diese Bereiche sind in der [Abb. 1.4](#) dargestellt. In diesem Graphen ist die Häufigkeit der Anwendung als Funktion der Strukturgrößen dargestellt. Wie nicht anders zu vermuten, gibt es einen breiten Bereich der Überlappung, in dem beide Verfahren mit Vorteil angewandt werden können. Von besonderem Interesse ist die Kurve, die den Anwendungsbereich fortgeschrittener subtraktiver Prozesse beschreibt. Solche Prozesse, zumeist fotolithografische Verfahren, die sich des extremen UV-Lichts oder der Röntgenstrahlen bedienen, beherrschen heute durchaus

Größenbereiche, die bis vor Kurzem additiven Verfahren vorbehalten waren.

Abb. 1.4 Geschätzte Größenbereiche, in denen additive und subtraktive Verfahren mit Vorteil angewandt werden. Neue, fortschrittliche subtraktive Verfahren sind aber längst in Größenbereiche vorgedrungen, die typisch für additive Prozesse waren.



Durch die Verwendung von Nanowerkstoffen ist die industrielle Fertigung neuer oder zumindest verbesserter Produkte möglich. Der Geschäftserfolg hängt aber nicht zuletzt vom Preis des Produktes ab. Das kann schwierig sein, da Nanowerkstoffe häufig recht teuer sind. Hier muss man grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden: Durch die Verwendung von Nanowerkstoffen wird ein Produkt

verbessert aber auch teurer. Da stellt sich die Frage, ob die Verbesserungen den erhöhten Preis rechtfertigen. Man kann dies auch allgemeiner formulieren: Immer dann, wenn ein bestehendes Produkt durch die Verwendung von Nanowerkstoffen verbessert wird, trifft es auf eine harte preisliche Konkurrenz, die den finanziellen Erfolg infrage stellt. Das ist anders, wenn es durch die Verwendung von Nanowerkstoffen möglich wird, ein völlig neues Produkt zu entwickeln. Da dieses Produkt dann kaum auf Konkurrenz trifft, ist die Wahrscheinlichkeit eines geschäftlichen Erfolges größer. Ganz allgemein kann man sagen, dass man im Falle von Nanowerkstoffen eher Wissen und nicht Tonnen verkauft. Diese Feststellung schließt nicht aus, dass es Nanowerkstoffe, wie z. B. Ruß oder amorphes Siliciumdioxid („weißer Ruß“), gibt, die in Tausenden Tonnen pro Jahr gefertigt werden.

Nanowerkstoffe und Nanoteilchen sind weder neu noch unnatürlich, neu ist jedoch, dass diese Materialien heute verstanden und daher auch in verstärktem Maße industriell verwertet werden. In der Natur verwenden Vögel und auch einige Mammalia magnetische Nanoteilchen zur Orientierung, ein Sinn, der Magnetozeption genannt wird. Pflanzen nutzen nanostrukturierte Oberflächen zur Selbstreinigung, ein Mechanismus, der unter der Bezeichnung „Lotuseffekt“ bekannt wurde. Dieser Effekt wird heute für selbstreinigende Oberflächen von Gläsern oder auch Sanitärkeramik genutzt. Die erste schriftlich dokumentierte Anwendung von Nanoteilchen begann vor mehr als 2500 Jahren bei den Sumerern. Damals wurden Gold-Nanoteilchen als rotes Pigment in Glasuren für die Töpferei eingeschmolzen. Erst Ende des 19. Jahrhunderts begann man zu verstehen, dass diese rote Färbung von Gold-Teilchen mit Größen im Bereich von etwa 50 nm verursacht wird. In China wurde bereits vor mehr als 4000

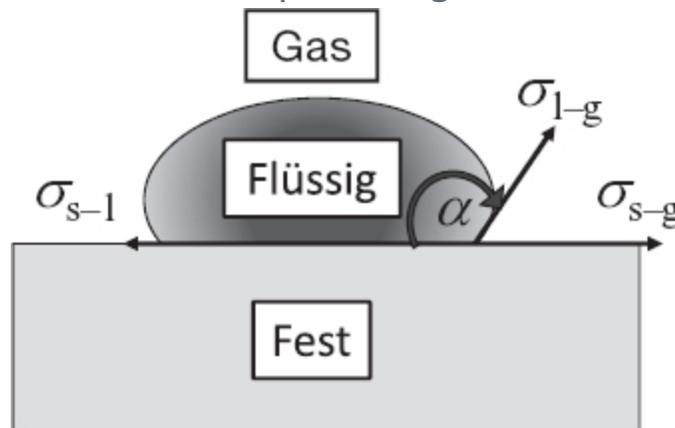
Jahren feinteiliger Ruß mit Teilchengrößen unter 100 nm als schwarzes Pigment für Tuschen hergestellt.

Ergänzung 1.1: Der Lotuseffekt

Als Beispiel für ein natürliches, makroskopisch beobachtbares Phänomen, das seine Ursache in einer nanostrukturierten Oberfläche hat, sei der Lotuseffekt erläutert. Es ist wohlbekannt und auch Ursache einer besonderen Verehrung, dass die Blätter der Lotuspflanze immer sauber sind. Diese Selbstreinigung hat ihren Ursprung in der Tatsache, dass die Lotusblätter nicht befeuchtet werden können; sie sind hydrophob. Jeder Tropfen Wasser läuft unmittelbar ab und nimmt die im Allgemeinen hydrophilen Staubteilchen mit. Daher sind diese Blätter immer sauber.

Der Lotuseffekt wird durch eine scheinbare Vergrößerung des Kontaktwinkels der Wassertropfen mit dem Blatt verursacht. Die grundsätzliche Situation eines Tropfens auf einer ebenen Fläche ist in [Abb. 1.5](#) dargestellt.

Abb. 1.5 Kontaktwinkel an der Grenze zwischen einer ebenen Fläche und einem Wassertropfen sowie die zugehörigen Oberflächenspannungen.



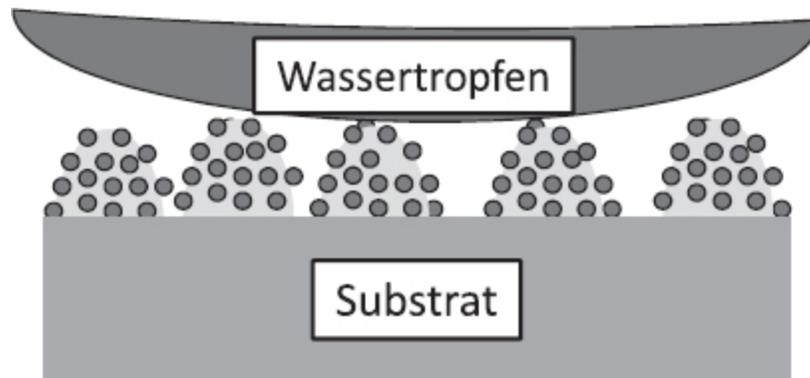
Der Kontaktwinkel an der Grenzfläche zwischen einem Wassertropfen und einer ebenen Fläche ist maximal 110° . Dieser Winkel ergibt sich aus dem Gleichgewicht der Oberflächenspannungen:

$$(1.1) \quad \sigma_{s-g} - \sigma_{s-l} = \sigma_{l-g} \cos \alpha$$

In [Gl. \(1.1\)](#) steht die Größe σ_{s-g} für die Oberflächenspannung an der Grenzfläche fest-gasförmig, σ_{s-l} für die an der Grenzfläche fest-flüssig und schließlich σ_{l-g} für die an der Grenzfläche flüssig-gasförmig; α steht für den Kontaktwinkel.¹⁾

Die Oberfläche eines Lotusblattes ist mit etwa $10\text{--}20 \mu\text{m}$ hohen Warzen (Papillen) bedeckt, die jeweils $10\text{--}15 \mu\text{m}$ voneinander entfernt sind. Die Oberfläche der Papillen ist nun ihrerseits wieder mit kleinen nanostrukturierten Papillen bedeckt. Dies ist in der [Abb. 1.6](#) dargestellt.

Abb. 1.6 Der Lotuseffekt. Die Skizze zeigt einen Wassertropfen auf einer doppelt gewellten Oberfläche. Da das Wasser wegen seiner Oberflächenspannung nicht in die Räume zwischen den Papillen eindringen kann, vermittelt diese Anordnung den Eindruck eines deutlich vergrößerten Kontaktwinkels. Betrachtet man jedoch jedes einzelne Teilchen an der Oberfläche der Papillen, so findet man exakt den erwarteten Kontaktwinkel.



Wegen der Oberflächenspannung kann nun das Wasser nicht in den Raum zwischen den kleineren und auch den größeren Papillen eindringen. Es kann also nur ein sehr kleiner Teil der Blattoberfläche vom Wasser benetzt werden. Die Anordnung vermittelt den Eindruck als wäre der Kontaktwinkel viel größer als der zwischen einem Tropfen und einer ebenen Fläche.

Wichtig zu wissen

Die Tierwelt benutzt magnetische Nanoteilchen zur Orientierung im Raum (Magnetozeption). Synthetisch wurden Nanoteilchen für die Verwendung als rotes Pigment schon vor mehr als 2000 Jahren hergestellt; die Verwendung von nanoskaligen Rußteilchen in der Tusche hat in China eine noch längere Tradition.

Die Herstellung von Nanoteilchen kann mittels additiver oder subtraktiver Verfahren erfolgen. Je kleiner die Strukturen werden, umso mehr rücken die additiven Verfahren in den Vordergrund.

Oberflächen, die mit Nanoteilchen belegt sind, zeigen zum Teil neue und auf den ersten Blick scheinbar den Naturgesetzen widersprechende Eigenschaften.

1) Mathematisch exakt müsste die Oberflächenspannung durch Vektoren beschrieben werden; für diese eher

kursorische Betrachtungen ist es korrekt, mit den Absolutbeträgen der Vektoren zu rechnen.

2

Nanomaterialien

2.1 Nanoteilchen - Nanokomposite

In diesem Kapitel...

Ein wesentliches Merkmal von Nanoteilchen ist deren Dimensionalität. Man unterscheidet:

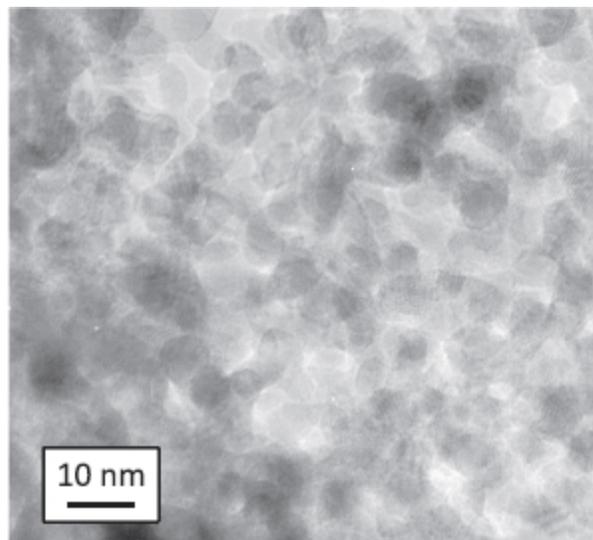
- Nulldimensionale Teilchen, diese werden in erster grober Näherung als kugelförmig beschrieben.
- Eindimensionale Teilchen, das sind Stäbchen und Röhren.
- Zweidimensionale Teilchen, das sind Plättchen. Diese können elektrisch neutral oder aber auch geladen sein.

Nanokomposite werden hergestellt um die Anwendbarkeit von Nanoteilchen zu verbessern. Nanokomposite sind besonders interessant, wenn diese zu multifunktionalen Teilchen führen. Des Weiteren erlauben es Nanokomposite, durch Einbringen von Nanoteilchen in eine Matrix makroskopische Werkstücke mit besonderen Eigenschaften herzustellen.

Nanoteilchen können in nulldimensionale - Nanoteilchen schlechthin -, ein- und zweidimensionale Objekte eingeteilt werden. Nulldimensionale Teilchen sind in erster Näherung

kugelförmig oder facettierte Kugeln. Stäbchen und Röhren werden in die Gruppe der eindimensionalen Teilchen und alle Typen von plattenförmigen Teilchen in die der zweidimensionalen Teilchen eingeteilt. Ein typisches Beispiel für nulldimensionale Teilchen ist in [Abb. 2.1](#) dargestellt. Es handelt sich um die elektronenmikroskopische Aufnahme der Teilchen eines Zirkonoxid (ZrO_2) Pulvers. Die Teilchen des dargestellten Produktes sind im Mittel etwa 7nm groß. Es ist ein Charakteristikum dieses Produkts, dass die Größenverteilung der Teilchen recht eng ist. Bei speziellen Anwendungsfällen kann das ein entscheidendes Qualitätskriterium sein, da manche Eigenschaften stark von der Teilchengröße abhängen.

[Abb. 2.1](#) Elektronenmikroskopische Aufnahme der Teilchen eines Zirkonoxid-Pulvers. Es ist ein besonderes Charakteristikum dieses Materials, dass die Teilchengrößenverteilung recht eng ist [1]. (Mit Erlaubnis von Imperial College Press Co.)



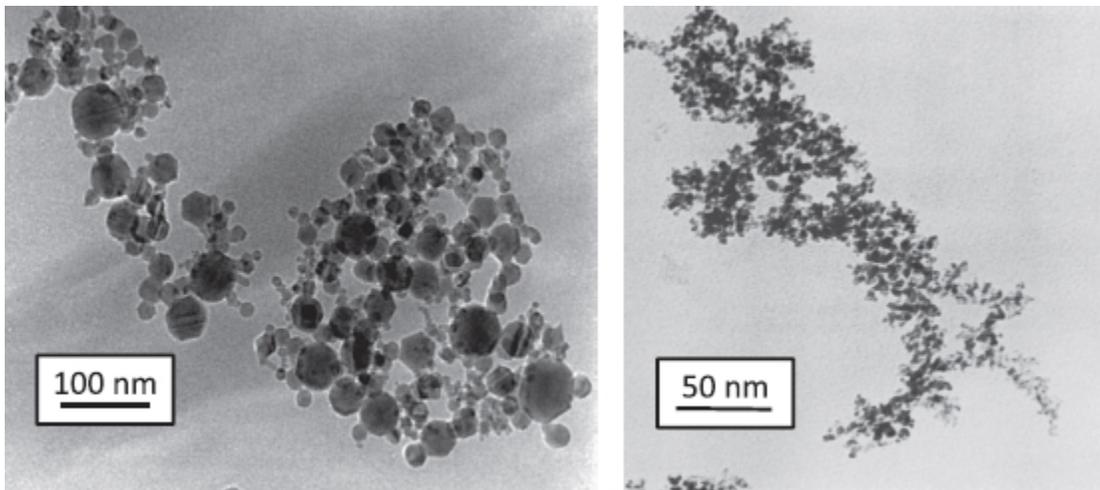
Die Teilchengrößenverteilung des in [Abb. 2.1](#) dargestellten Produktes ist recht eng. Solche Produkte sind im Allgemeinen recht teuer und häufig nicht nötig. Es gibt sogar Fälle, in denen eine breite Verteilung der Größen und damit der Eigenschaften wünschenswert ist. Die [Abb. 2.2](#)

stellt zwei alternative Produkte dar. Das in [Abb. 2.2a](#) dargestellte Produkt Fe_2O_3 , bestehend aus verschiedenen Phasen, zeigt eine recht breite Teilchengrößenverteilung, die wohl im Bereich zwischen 5 und 50 nm liegt. Solches Material wird vorwiegend als UV-Absorber oder auch als Pigment eingesetzt. Völlig anders ist das in [Abb. 2.2b](#) dargestellte Produkt. Auch hier handelt es sich um Fe_2O_3 , allerdings mit einer Teilchengröße von etwa 3 nm. Aufgrund der Teilchenkleinheit ist dieses Material nicht kristallisiert (siehe auch Kapitel 7). Wegen seiner großen Oberfläche eignet sich dieses Pulver in besonderer Weise zur Verwendung als Katalysator.

Es gibt zwei Arten von eindimensionalen Nanoteilchen: Nanostäbchen (nanorods) und Nanoröhrchen (nanotubes). Diese beiden Typen haben eine Reihe von interessanten Eigenschaften, sei es im Hinblick auf Lumineszenz, elektrische Leitfähigkeit oder auch Magnetismus. Abbildung 2.3 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen solcher eindimensionaler Nanoobjekte. [Abbildung 2.3a](#) zeigt Nanostäbchen aus ZnO, die mehrere Mikrometer lang sind und eine Stärke von 50–200 nm haben. Die SiO_2 Nanoröhrchen in [Abb. 2.3b](#) sind im Vergleich dazu wesentlich kleiner, diese haben eine Länge von etwa 300 nm und einen Durchmesser in einem Bereich zwischen 30 und 50 nm. Die Wandstärke dieser Röhrchen ist im Bereich von etwa 10 nm.

Als Beispiel für zweidimensionale Nanoteilchen sind in [Abb. 2.4](#) Nanoplättchen (nanoplates) aus Gold dargestellt. An der dreieckigen bzw. hexagonalen Form kann man unschwer erkennen, dass diese Plättchen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert sind.¹⁾ Diese Orientierung kann bei der Synthese vorgegeben werden.

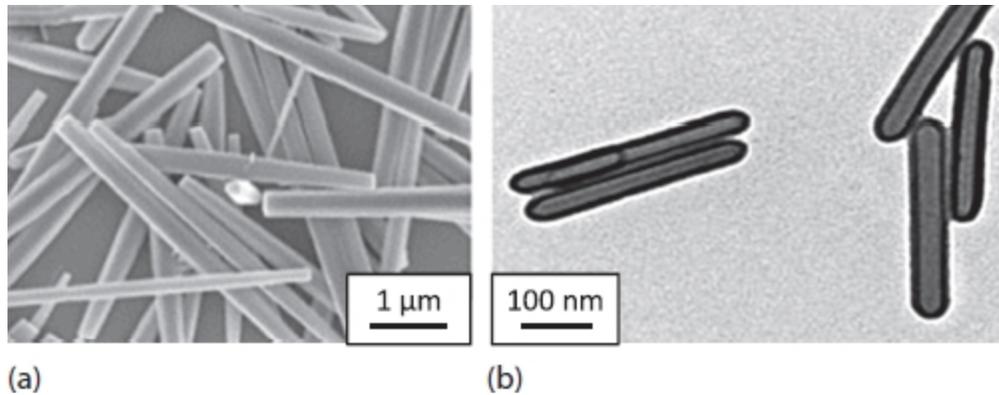
Abb. 2.2 Zwei stark verschiedene Typen von Fe_2O_3 -Nanopulvern. (a) Industriell hergestelltes Produkt mit breiter Teilchengrößenverteilung. Typische Anwendungen solcher Produkte finden sich im Bereich des UV-Schutzes oder der Pigmente. (Courtesy Nanophase, Nanophase Technologies Corporation, 1319 Marquette Drive, Romeoville, IL 60446); (b) Nanopulver bestehend aus amorphen Teilchen mit Größen von etwa 3 nm. Die wichtigste Anwendung dieses Produktes ist als Katalysator oder auch als UV-Absorber. (Courtesy MACH I, Inc. 340 East Church Road, King of Prussia, PA 19406 USA).



(a)

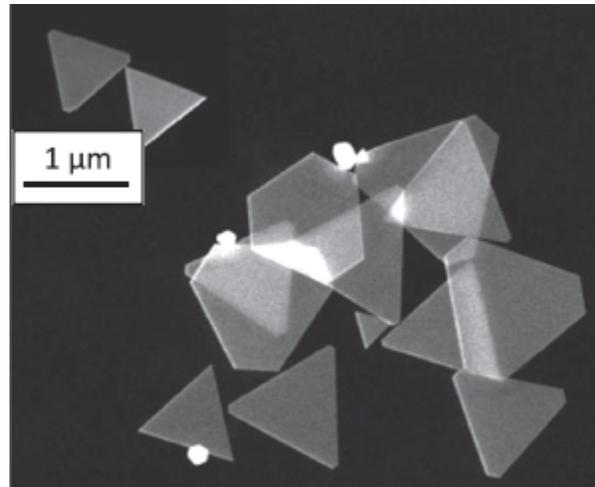
(b)

Abb. 2.3 Eindimensionale Nanoteilchen. Im Teilbild (a) sind ZnO-Nanostäbchen [2] und in Abbildung (b) Nanoröhrchen aus SiO_2 [3] dargestellt. (Mit Erlaubnis von Fan Ren, Univ. of Florida (a) und Elsevier (b).)



Manche Eigenschaften von Nanoteilchen, die von der Teilchengröße abhängen, verändern sich, wenn sich die Teilchen zu nahe kommen oder gar berühren. Will man aus den Teilchen einen makroskopischen Körper herstellen, so muss man die Teilchen pressen und anschließend sintern. Da kleine Teilchengrößen energetisch ungünstig sind, wird bei diesen Verfahrensschritten sofort ein Kornwachstum einsetzen. Dieses kann man durch Hinzufügen einer zweiten, nicht löslichen Phase verhindern. Versucht man dieses durch einfaches Mischen, so wird der Erfolg recht begrenzt sein; man kann grundsätzlich kein homogenes Mischprodukt erwarten. Denn, nimmt man an, dass ein Mischprozess rein zufällig abläuft und in einer solchen Pulvermischung der Anteil der „aktiven“ nanostrukturierten Phase c wäre, so ist die Wahrscheinlichkeit p_n , dass sich n dieser Teilchen berühren $p_n = c^n$, $n \in \mathbb{N}$. Die Konsequenzen aus dieser einfachen Relation sind schwer-wiegend: Nimmt man z. B. einen Anteil von 0,3 an, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei dieser Teilchen berühren 0,09 und für drei Teilchen 0,027. Daraus muss man den Schluss ziehen, dass durch einfaches Mischen, nicht einmal im Idealfall, ein gegenseitiges Berühren der Teilchen ausgeschlossen werden kann. Dieses macht weitere Maßnahmen notwendig.

Abb. 2.4 Zweidimensionales Nanoobjekt; in diesem Falle handelt es sich um Gold-Plättchen, die in $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert sind [4]. (Mit Erlaubnis von Wiley-VCH.)



Ein Ausweg aus dem beschriebenen Problem ist, die Teilchen mit einer Abstandhalterphase zu beschichten. Die Dicke dieser Beschichtung hängt letztlich von der Art der Wechselwirkung ab, die unterbunden werden soll. Will man lediglich Kornwachstum oder das Tunneln von Elektronen unterbinden, so kann die Beschichtung recht dünn sein, muss man jedoch eine Dipolwechselwirkung oder eine Interdiffusion unterbinden, so sind deutlich dickere Schichten notwendig. Hat man jedoch einmal die technischen Möglichkeiten einzelne Nanoteilchen zu beschichten, so gibt es eine Reihe weiterer technischer oder wissenschaftlicher Probleme, die auf diese Art gelöst werden können. So besteht die Möglichkeit, die Beschichtung nicht nur als Abstandhalter zu benutzen, sondern auch zusätzliche Eigenschaften in das Teilchen zu integrieren, die von Natur aus in einem Material nicht möglich sind. Ein typisches Beispiel dafür wären magnetische Teilchen, die mit einer lumineszierenden Schicht umhüllt sind [5]. In den meisten Fällen ist noch mindestens eine weitere Schicht notwendig, die bei der Anwendung den Kontakt zum umgebenden Medium vermitteln soll. Diese Schicht wird