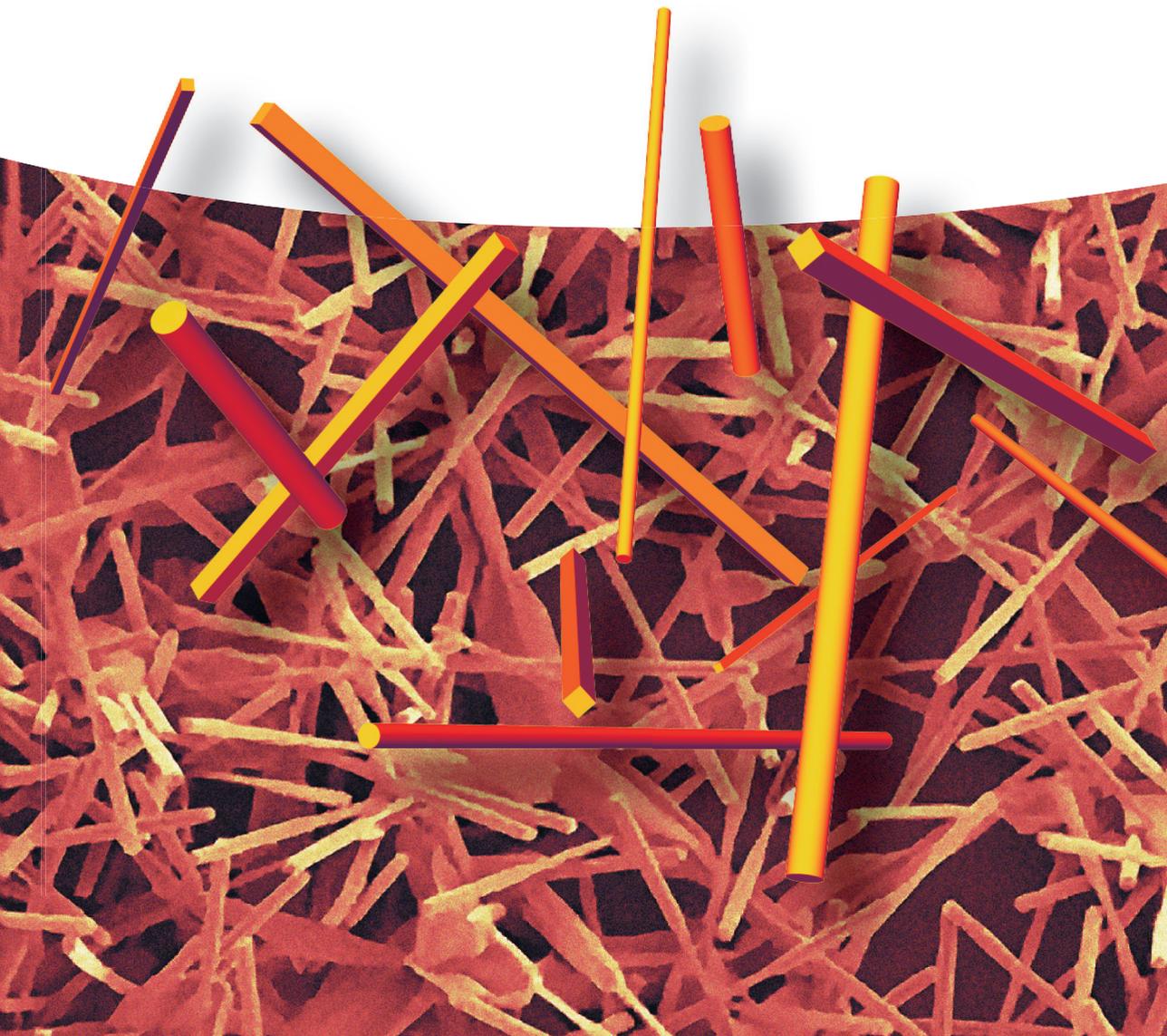


Dieter Vollath

Nanowerkstoffe für Einsteiger



Dieter Vollath

**Nanowerkstoffe für
Einsteiger**

***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.

Umschlaggestaltung Gunther Schulz, Fußgönheim

Typesetting le-tex publishing services GmbH, Leipzig

Druck und Bindung Strauss GmbH, Mörlenbach

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

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Inhaltsverzeichnis

Vorwort *IX*

1	Einführung	<i>1</i>
2	Nanomaterialien	<i>7</i>
2.1	Nanoteilchen – Nanokomposite	<i>7</i>
2.2	Elementare Konsequenzen der kleinen Teilchengrößen	<i>13</i>
2.2.1	Oberfläche von Nanoteilchen	<i>13</i>
2.2.2	Thermische Phänomene	<i>16</i>
2.2.3	Das Maßstabsgesetz der Diffusion	<i>18</i>
2.3	Makroskopische Nanowerkstoffe	<i>22</i>
	Literatur	<i>28</i>
3	Oberflächen von Nanowerkstoffen	<i>29</i>
3.1	Allgemeine Betrachtungen	<i>29</i>
3.2	Oberflächenenergie	<i>31</i>
3.3	Einfluss der Krümmung auf den Dampfdruck – Dampfdruck kleiner Teilchen	<i>39</i>
3.4	Technische Anwendung der Oberflächenenergie – Hypothetische Nanomotoren	<i>44</i>
	Literatur	<i>47</i>
4	Gasphasensynthese von Nanoteilchen und Nanokompositen	<i>49</i>
4.1	Grundlegende Betrachtungen	<i>49</i>
4.1.1	Kinetik der Teilchenbildung	<i>49</i>
4.1.2	Geladene Teilchen in einem oszillierenden elektrischen Feld	<i>61</i>
4.2	Syntheseverfahren ohne zusätzliches elektrisches Feld	<i>65</i>
4.2.1	Inertgas-Kondensationsverfahren	<i>65</i>
4.2.2	Physikalische und chemische Dampfphasensyntheseverfahren	<i>66</i>
4.2.3	Laserablationsverfahren	<i>71</i>
4.3	Plasmaverfahren	<i>74</i>
4.3.1	Plasmaverfahren mit geladenen Teilchen gleichen Vorzeichens	<i>74</i>
4.3.2	Plasmaverfahren mit geladenen Teilchen beider Vorzeichen	<i>81</i>

- 4.4 Flammensynthesen 85
- 4.5 Synthese beschichteter Teilchen 90
 - Literatur 94

- 5 Ein- und zweidimensionale Nanoteilchen 97**
 - 5.1 Grundsätzliche Betrachtungen 97
 - 5.2 Beispiele ein- und zweidimensionaler Teilchen 101
 - 5.3 Nanostrukturen aufgebaut aus in Schichten kristallisierenden Materialien 106
 - 5.3.1 Nanoteilchen aus Kohlenstoff und Bornitrid 106
 - 5.3.2 Nicht kohlenstoffbasierte ein- und zweidimensionale Nanoteilchen 115
 - 5.3.3 Komposite aus Phyllosilicaten mit einer Polymermatrix 119
 - 5.3.4 Synthese von Nanoröhrchen, Nanostäbchen und Fullerenen 121
 - Literatur 128

- 6 Nanofluide 129**
 - 6.1 Grundlagen 129
 - 6.2 Nanofluide zur Verbesserung des Wärmeüberganges 130
 - 6.3 Ferrofluide 132
 - 6.3.1 Eigenschaften der Ferrofluide 132
 - Literatur 138

- 7 Thermodynamik von Nanoteilchen 141**
 - 7.1 Thermodynamik kleiner Teilchen 141
 - 7.2 Phasentransformationen bei Nanoteilchen 143
 - 7.3 Wärmekapazität von Nanoteilchen 154
 - 7.4 Thermische Instabilitäten in Verbindung mit Phasentransformationen 159
 - 7.4.1 Experimenteller Hintergrund 159
 - 7.4.2 Thermodynamische Beschreibung der Fluktuationsprozesse 163
 - Literatur 170

- 8 Magnetische Nanomaterialien – Superparamagnetismus 171**
 - 8.1 Magnetische Materialien 171
 - 8.2 Physikalische Grundlagen des Superparamagnetismus 179
 - 8.3 Magnetische Anisotropie der Werkstoffe 184
 - 8.4 Superparamagnetische Werkstoffe in der experimentellen Realität 188
 - 8.4.1 Sättigungsmagnetisierung 188
 - 8.4.2 Suszeptibilität 191
 - 8.5 Mößbauer-Spektrum superparamagnetischer Teilchen 193
 - 8.6 Ausgewählte Anwendungen von superparamagnetischen Teilchen 199
 - 8.6.1 Ferrofluide 199

- 8.6.2 Magnetische Kühlung 202
- 8.7 Austauschgekoppelte magnetische Nanowerkstoffe 206
 - Literatur 216

- 9 Optische Eigenschaften 217**
 - 9.1 Einführende Anmerkungen 217
 - 9.2 Einstellung des Brechungsindex und visuell transparente optische UV-Absorber 217
 - 9.3 Größenabhängige optische Eigenschaften – Quanteneinschlussphänomene 223
 - 9.4 Halbleitende Nanoteilchen – Quanteneinschluss 228
 - 9.5 Lumineszenz wechselwirkender Teilchen 236
 - 9.6 Lumineszierende Nanokomposite 240
 - 9.7 Metallische Nanoteilchen – Plasmonenresonanz 253
 - 9.8 Auswahl eines Luminophors oder Absorbers in Hinblick auf technische Anwendungen 258
 - 9.9 Elektrolumineszenz 261
 - 9.10 Foto- und elektrochrome Materialien 266
 - 9.10.1 Grundlagen 266
 - 9.10.2 Fotochromie 267
 - 9.10.3 Elektrochromie 269
 - 9.11 Magnetooptische Anwendungen 273
 - Literatur 275

- 10 Elektrische Eigenschaften 277**
 - 10.1 Elektrische Leitfähigkeit nanoskaliger Systeme: Diffusive und ballistische Leitfähigkeit 277
 - 10.2 Experimentelle Befunde zur Leitung des elektrischen Stromes in nanoskaligen Systemen 281
 - 10.3 Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Graphen 284
 - 10.4 Weitere eindimensionale elektrische Leiter 290
 - 10.5 Elektrische Leitfähigkeit von Nanokompositen 292
 - Literatur 300

- 11 Mechanische Eigenschaften 301**
 - 11.1 Einführende Anmerkungen 301
 - 11.2 Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Materialien 304
 - 11.3 Verformungsmechanismen bei nanokristallinen Werkstoffen 310
 - 11.4 Superplastizität 318
 - 11.5 Schwingungen von Nanostäbchen und Nanoröhrchen – Maßstabsgesetze für Schwingungen 321
 - 11.6 Nanokomposite mit Polymer-Matrix 322
 - 11.6.1 Grundsätzliche Betrachtungen 322
 - 11.6.2 Polymer-Matrix-Komposite gefüllt mit nulldimensionalen Teilchen 325

- 11.6.3 Nanokomposite auf Polymerbasis gefüllt mit Silicat-Plättchen 327
- 11.6.4 Nanokomposite auf Polymerbasis gefüllt mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Graphen 331
- Literatur 337

12 Charakterisierung von Nanomaterialien 339

- 12.1 Spezifische Oberfläche 339
- 12.2 Bestimmung der Kristallstruktur 343
- 12.3 Elektronenmikroskopie 350
 - 12.3.1 Grundlagen 350
 - 12.3.2 Aufbau eines Elektronenmikroskopes 354
 - 12.3.3 Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe 357
 - 12.3.4 Einige Beispiele aus der Transmissionselektronenmikroskopie 363
 - 12.3.5 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie 366
 - Literatur 369

Stichwortverzeichnis 371

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.

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 $6 \text{ cm} = 6 \times 10^{-2} \text{ m}$ vor, vergleicht man diesen



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.

Ball mit einem Nanoteilchen mit einem Durchmesser von $6 \text{ nm} = 6 \times 10^{-9} \text{ m}$, so haben diese beiden Objekte ein Durchmesserverhältnis 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.

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

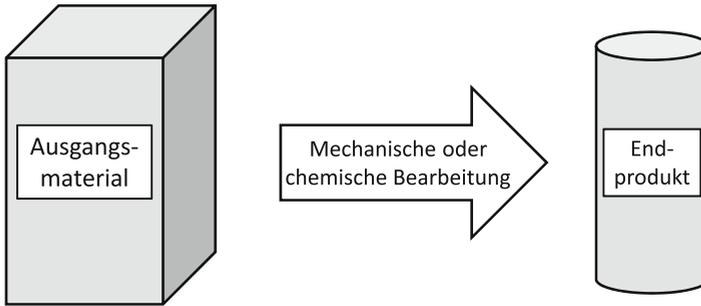


Abb. 1.2 Konventionell benutzt man subtraktive (top-down) Verfahren, man geht von größeren Teilen aus und stellt die gewünschte Form unter Anwendung mechanischer oder chemischer Verfahren her.

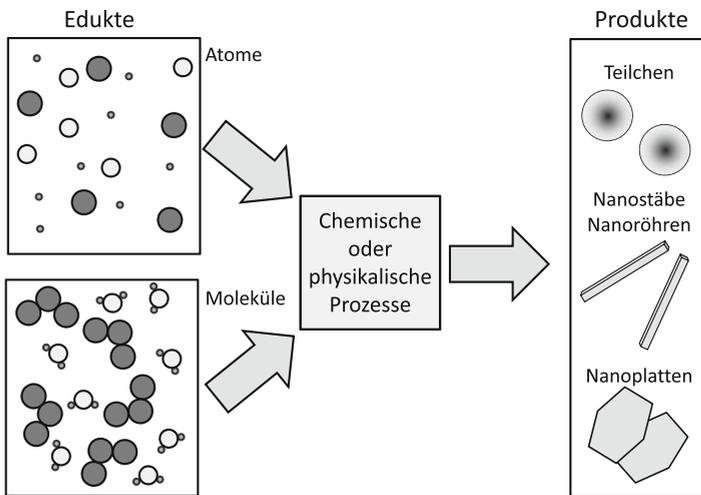


Abb. 1.3 Die chemische Synthese ist das Musterbeispiel für einen additiven (bottom-up) Prozess. Man fertigt Teilchen, Stäbchen oder auch Schichten bzw. Plättchen aus Atomen oder Molekülen.

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.

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 Röntgenstrahlung

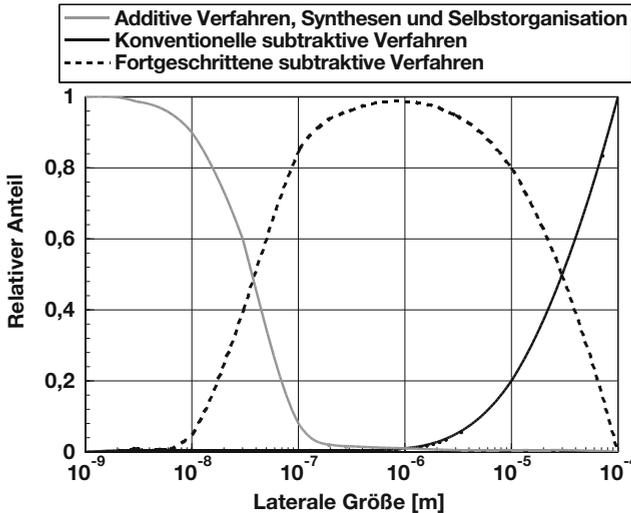


Abb. 1.4 Geschätzte Größenbereiche, in denen additive und subtraktive Verfahren mit Vorteil angewandt werden. Neue, fortschrittliche subtraktive Verfahren sind aber längst in Größenbereiche vorgedrungen, die typisch für additive Prozesse waren.

len bedienen, beherrschen heute durchaus Größenbereiche, die bis vor Kurzem additiven Verfahren vorbehalten 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“ be-

kannt 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.

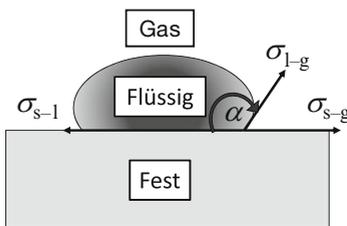


Abb. 1.5 Kontaktwinkel an der Grenze zwischen einer ebenen Fläche und einem Wassertropfen sowie die zugehörigen Oberflächenspannungen.

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

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

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 10–20 μm hohen Warzen (Papillen) bedeckt, die jeweils 10–15 μm voneinander entfernt sind. Die Oberfläche der Papillen ist nun ihrerseits wieder mit kleinen nanostrukturierten Papillen bedeckt. Dies ist in der Abb. 1.6 dargestellt.

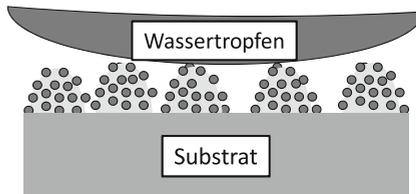


Abb. 1.6 Der Lotuseffekt. Die Skizze zeigt einen Wassertropfen auf einer doppelt gewellten Oberfläche. Da das Wasser wegen seiner Oberflächenspannung nicht in die Räume zwischen den Papillen eindringen kann, vermittelt diese Anordnung den Ein-

druck 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 (Magnezozeption). 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 7 nm groß. Es ist ein Charakteristikum dieses Produktes, 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.

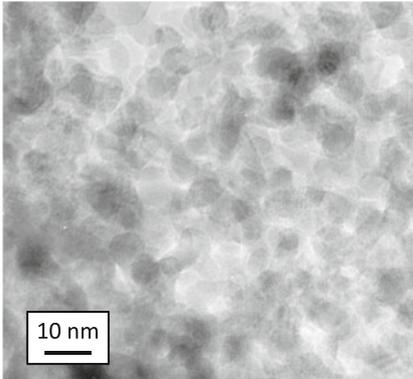


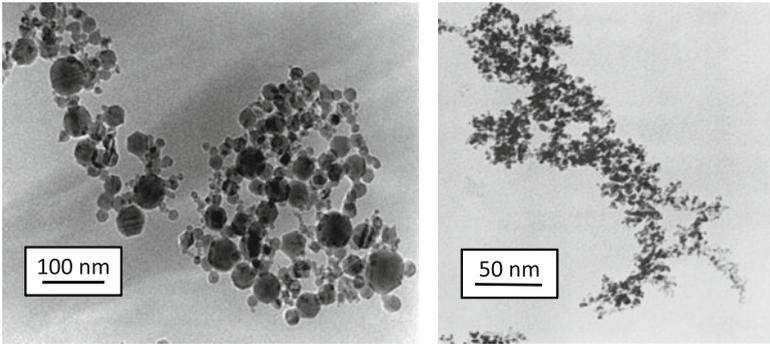
Abb. 2.1 Elektronenmikroskopische Aufnahme der Teilchen eines Zirkonoxid-Pulvers. Es ist ein besonderes Charakteristikum dieses Materials, dass die Teilchengrößenverteilung recht eng ist [1]. (Mit Erlaubnis von Imperial College Press Co.)

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.

1) Die hier benutzten *Miller'schen* Indizes sind im Kapitel 12 im Detail erläutert.

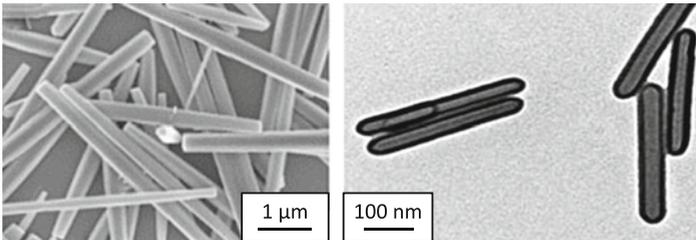


(a)

(b)

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-

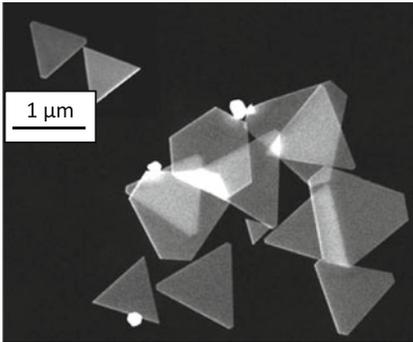


Abb. 2.4 Zweidimensionales Nanoobjekt; in diesem Falle handelt es sich um Gold-Plättchen, die in $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert sind [4]. (Mit Erlaubnis von Wiley-VCH.)

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.

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 man so wählen, dass diese entweder hydrophil oder hydrophob ist. Schematisch ist so ein, aus mehreren Schichten aufgebautes, multifunktionales Teilchen (core-shell particle) in Abb. 2.5 dargestellt.

Der Schichtenaufbau, wie er in Abb. 2.5 dargestellt ist, ist typisch für hochkomplexe Anwendungen, wie man sie in der Biologie oder der Medizin vorfindet. Speziell bei medizinischen Anwendungen wird man die äußerste Schicht häufig zusätzlich mit Proteinen oder Enzymen, die für bestimmte Zellen charakteristisch sind, funktionalisieren (Schlüssel-Schloss-Prinzip). In diesem Falle ist dann die Zusammensetzung dieser spezifischen Schicht ein zentrales Problem bei der Entwicklung der Anwendungen. Um eine solche Schicht an der Oberfläche eines Teil-

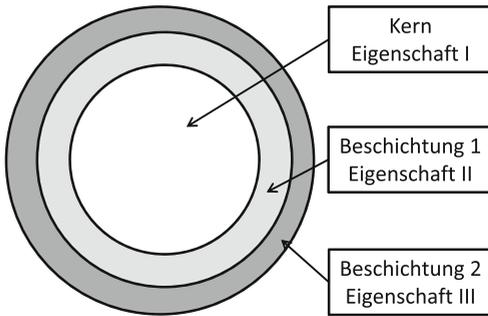


Abb. 2.5 Typischer Aufbau eines aus mehreren Schichten aufgebauten, multifunktionalen Teilchens (core-shell particle). Die Materialien für den Kern und die erste Schicht werden so gewählt, dass das Teilchen die geforderten

physikalischen Eigenschaften erhält. Die äußerste Schicht, in diesem Fall die zweite, wird im Hinblick auf die Wechselwirkung mit der Umgebung ausgewählt. So kann diese z. B. hydrophil oder hydrophob sein [5].

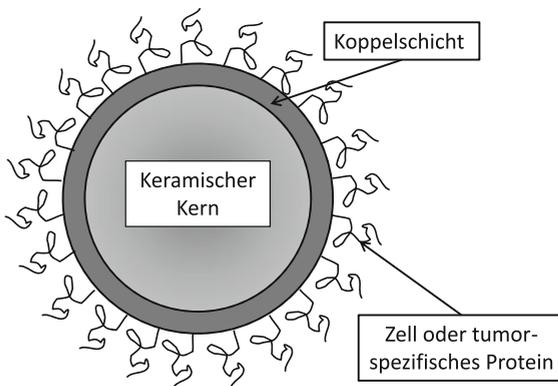


Abb. 2.6 Nanokompositteilchen, wie es häufig in der Biologie oder der Medizin verwendet wird. Der Kern des Teilchens kann magnetisch, lumineszierend oder aber auch bifunktional

sein. Die tumorspezifischen Proteine oder Enzyme werden mithilfe einer Kopplungsschicht an das Teilchen gebunden.

chens anzubringen, ist häufig eine spezielle Kopplungsschicht erforderlich. Diese besteht zumeist aus einem geeigneten Polymer oder Glukose, in manchen Fällen ist auch eine Schicht aus hydroxyliertem SiO_2 hinreichend. Abbildung 2.6 zeigt den typischen Aufbau eines solchen Teilchens.

In Abb. 2.7 werden elektronenmikroskopische Aufnahmen von drei typischen Kompositteilchen gezeigt. In Abb. 2.7a sind ZrO_2 Teilchen zu sehen, die mit Al_2O_3 beschichtet sind. Charakteristisch für diese Teilchen ist, dass das ZrO_2 kristallisiert ist, erkennbar an der Abbildung des Kristallgitters (lattice fringes), während das Al_2O_3 amorph ist. Zusätzlich sieht man, dass sich das Teilchen in der Mitte des Bildes aus zweien zusammensetzt. Offensichtlich sind diese Teilchen vor dem Beschichten koaguliert. Abbildung 2.7b zeigt Fe_2O_3 Teilchen, die

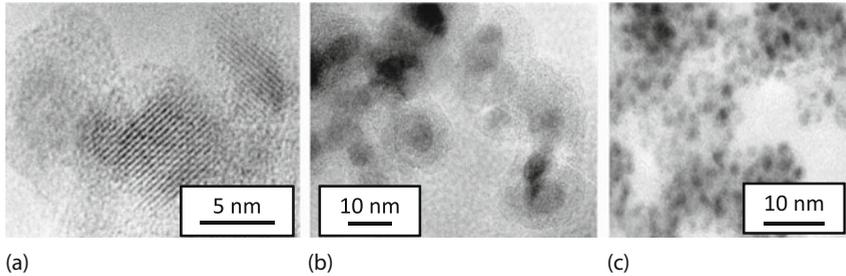


Abb. 2.7 Drei Typen von Nanokompositteilchen mit keramischem Kern: Ein Kompositteilchen kann eine keramische Hülle (a) oder eine Hülle aus einem Polymer (b) haben. Eine Beschichtung mit einem Metall ist nicht so ohne Weiteres möglich. Aus Gründen der Oberflächenenergie bilden sich zunächst isolierte Cluster auf der Oberfläche [1, 6]. (Mit Erlaubnis von Imperial College Press Co.)

mit einem Polymer (PMMA) beschichtet wurden.²⁾ Schließlich ist in Abb. 2.7c ein TiO_2 Teilchen dargestellt, das mit Pt-Clustern dekoriert ist.³⁾ Solche dekorierten Teilchen werden vorwiegend als Katalysatoren verwendet.

Wichtig zu wissen

Abhängig von ihrer Geometrie klassiert man Nanoteilchen in

- nulldimensionale Teilchen, das Teilchen schlechthin,
- eindimensionale Teilchen, die als Stäbchen oder Röhrrchen auftreten und
- zweidimensionale Teilchen, das sind Plättchen, die aus einer oder auch vielen Atomlagen bestehen können.

Im Hinblick auf die Anwendung verwendet man häufig Nanokomposite. Das können

- beschichtete Teilchen sein oder
- makroskopische Körper, in die Nanoteilchen eingearbeitet sind.

Nanokomposite erlauben es

- multifunktionale Teilchen oder auch
- makroskopische Werkstücke mit den besonderen Eigenschaften von Nanoteilchen herzustellen.

Bei der Herstellung makroskopischer Körper, die mit Nanoteilchen gefüllt sind, hat es sich als besonders günstig herausgestellt, beschichtete Nanoteilchen zu verwenden, da so ein gegenseitiger Kontakt von Teilchen, was sich negativ auf die Eigenschaften auswirken kann, vermieden wird.

2) In diesem Fall ist die Polymerbeschichtung – aus Gründen der Darstellung – relativ dick; eine dünnere Beschichtung würde im Elektronenmikroskop keinen ausreichenden Kontrast für die Demonstration geben.

3) Aus Gründen der unterschiedlichen Oberflächenenergie bilden Metalle auf

der Oberfläche von Oxid-Teilchen keine Schichten, sondern isolierte Cluster. Erst wenn die Metallmenge so groß wird, dass sich die Cluster gegenseitig berühren, beginnt die Ausbildung einer geschlossenen Schicht.

2.2

Elementare Konsequenzen der kleinen Teilchengrößen

2.2.1

Oberfläche von Nanoteilchen

In diesem Abschnitt ...

Wegen ihrer geringen Größe haben Nanoteilchen ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. In vielen Fällen ist die geometrische Oberfläche jedoch von vornherein bedeutungslos. Wesentlich ist vielmehr das Verhältnis des von der Oberfläche beeinflussten Volumens zum Gesamtvolumen. Diese Größen werden im Folgenden hergeleitet.

Die zuerst ins Auge springende Eigenschaft von Nanoteilchen ist deren große Oberfläche. Um einen Eindruck von deren Bedeutung zu bekommen, sei zunächst das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen diskutiert. Um die Diskussion zu vereinfachen, wird von kugelförmigen Teilchen ausgegangen.

Die Oberfläche a einer Kugel mit dem Durchmesser d ist gegeben durch

$$a = \pi d^2$$

Das Volumen v dieser Kugel ist dann

$$v = \frac{\pi}{6} d^3$$

Für thermodynamische Betrachtungen wesentlich ist die Oberfläche A je Mol

$$A = Na = \frac{M}{\rho \frac{\pi d^3}{6}} \pi d^2 = \frac{6M}{\rho d} \quad (2.1)$$

In Gl. (2.1) ist N die Anzahl der Teilchen pro Mol, M das Molekulargewicht und ρ die Dichte der Teilchen.

Das Verhältnis R von Oberfläche zu Volumen eines Teilchens ergibt sich aus

$$R = \frac{a}{v} = \frac{6}{d} \quad (2.2)$$

Dieses Verhältnis ist ebenso wie die Oberfläche pro Mol invers proportional zum Teilchendurchmesser.

Um einen Eindruck über die Größe der Oberflächen von Nanoteilchen zu erhalten ist in Abb. 2.8 die spezifische Oberfläche von Kügelchen aus Al_2O_3 (Dichte $3,5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) gegen die Teilchengröße aufgetragen. Die spezifische Oberfläche ist die Oberfläche von einem Gramm Teilchen in Quadratmetern (siehe Kapitel 12).

In Abb. 2.8 ist die Oberfläche in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ angegeben. Obwohl das keine SI-Einheit ist, wird sie dennoch verwendet, da diese die einzige international gebräuchliche Einheit für die spezifische Oberfläche ist. Der Abbildung ist zu entnehmen,

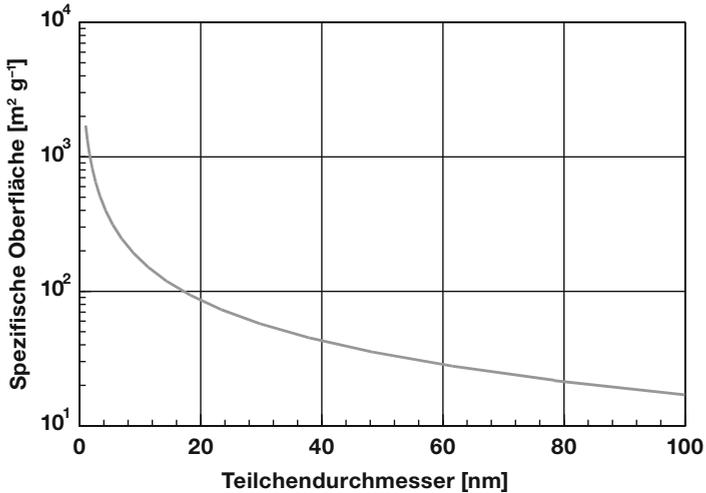


Abb. 2.8 Geometrische Relation zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Teilchendurchmesser. Experimentell werden so große Oberflächen nicht ermittelt, da die Teilchen agglomerieren und so die freie Oberfläche reduzieren.

dass die Oberfläche bei Teilchen mit Durchmessern unter etwa 10 nm weit über $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ steigt. Solche großen Oberflächen werden bei diesen Werkstoffen experimentell nie gemessen. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt in der, mit abnehmender Teilchengröße zunehmenden, Tendenz zur Agglomeration. Die Ursache für diese, bei kleinen Teilchen zunehmenden Agglomerationsneigung sind die *van der Waals*-Kräfte.⁴⁾ Die größten Oberflächen werden bei Aktivkohle mit bis zu $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gemessen.

Die Oberfläche, die mit Gl. (2.1) definiert wurde und zum Konzept der spezifischen Oberfläche führte, ist eine geometrische Größe, die die physikalische Realität kaum beschreibt. Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften von Nanoteilchen, so stellt man fest, dass weniger die geometrische Oberfläche bedeutsam ist, sondern das Volumen des Teilchens, das von der Oberfläche beeinflusst ist und andere Eigenschaften hat als das Innere des Teilchens. Abhängig von der Eigenschaft, die man gerade betrachtet, beträgt die Dicke dieser Oberflächenschicht 0,5–2 nm. Anstelle des Verhältnisses (geometrische) Oberfläche zu Volumen muss man das Verhältnis (oberflächenbeeinflusstes) Volumen zu Gesamtvolumen betrachten. Die Abb. 2.9 zeigt diese Verhältnisse für zwei verschiedene Dicken (0,5 und 1,0 nm) dieser Oberflächenschicht. Aus Gründen der Einfachheit wurden kugelförmige Teilchen angenommen.

Eine detaillierte Analyse von Abb. 2.9 zeigt, dass z. B. bei einem Teilchen mit einem Durchmesser von 5 nm die Dicke der von der Oberfläche beeinflussten

4) *van der Waals*-Kräfte sind schwache Wechselwirkungen zwischen Molekülen oder kleinen Teilchen mit geringer Reichweite. Diese Kräfte haben ihre Ursache in einer quantendynamischen Wechselwirkung. Es handelt sich also nicht um elektrostatische Kräfte oder dipolare bzw. kovalente Wechselwirkungen.

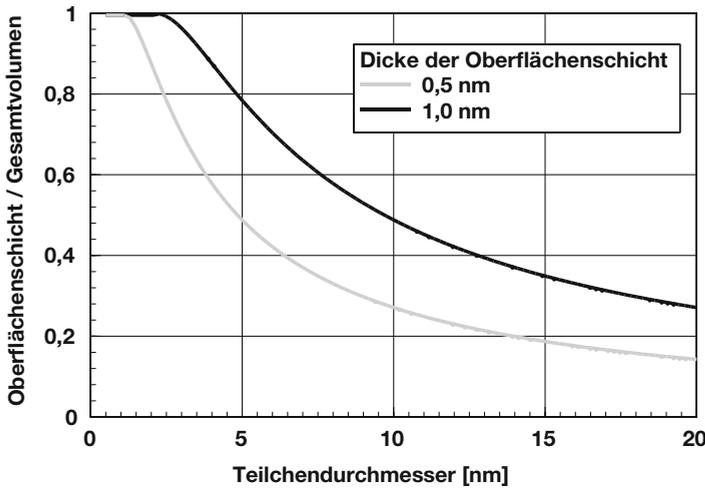


Abb. 2.9 Verhältnis des Volumens einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von 0,5 und 1,0 nm zum Gesamtvolumen.

Schicht 49 bzw. 78 % des gesamten Volumens einnimmt. Im Falle kleinerer Teilchen wird dieses Verhältnis naturgemäß größer, während bei Teilchen mit einer Größe von 100 nm oder mehr diese Schicht vernachlässigt werden kann. Es gibt nun eine Reihe von Eigenschaften, bei denen die Bildung einer Oberflächenschicht bedeutsam ist. Nimmt man z. B. die Sättigungsmagnetisierung magnetischer Teilchen. Diese hängt vom Volumen der Teilchen ab. Jedes dieser Teilchen hat aber eine Oberflächenschicht von etwa 1 nm, die zur Magnetisierung keinen Beitrag liefert. Bei einem 5 nm großen magnetischen Teilchen kann man daher nur etwa 20–25 % der Sättigungsmagnetisierung erwarten, wie man sie bei grobkörnigem Material findet (siehe Kapitel 8).

Ergänzung 2.1: Physikalische Oberfläche von Nanoteilchen

Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften von Nanoteilchen, ist zu-
meist weniger die geometrische sondern eher die „physikalische Oberfläche“
wesentlich. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich wieder auf kugelför-
mige Teilchen mit dem Durchmesser d . Die physikalische Oberfläche ist ge-
geben durch das Volumen einer oberflächlichen Kugelschale mit der Dicke
 δ , $2\delta \leq d$. Anstelle des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen benutzt man
realistischer Weise das Verhältnis des Volumens dieser Kugelschale zum Ge-
samtvolumen. Das Volumen der Kugelschale ist gegeben durch

$$v_{\text{Schale}} = \frac{\pi}{6}d^3 - \frac{\pi}{6}(d - \delta)^3 = \frac{\pi}{6}[d^3 - (d - 2\delta)^3] \quad (2.3)$$

Damit lässt sich ein dimensionsloses Verhältnis R^* definieren:

$$R^* = \frac{v_{\text{Schale}}}{v_{\text{Kugel}}} = \frac{\frac{\pi}{6}[d^3 - (d - 2\delta)^3]}{\frac{\pi}{6}d^3} = 1 - \left(\frac{d - 2\delta}{d}\right)^3 \quad (2.4)$$

Da immer $2\delta \leq d$ sein muss ergibt sich die Grenzbedingung

$$R^* = 1 \quad \forall d \leq 2\delta$$

Wegen der Wichtigkeit der Oberfläche im Hinblick auf die Eigenschaften von Nanoteilchen werden der Oberfläche und deren Probleme ein ganzes Kapitel gewidmet.

■ Wichtig zu wissen

Die auf 1 Mol bezogene Oberfläche von Nanoteilchen ist dem Kehrwert der Teilchengröße proportional (Annahme kugelförmiger Teilchen). Auch das Verhältnis der geometrischen Oberfläche zum Volumen der Teilchen folgt dieser Proportionalität. Die so berechneten Oberflächen sind außerordentlich groß, jedoch kann die mithilfe einfacher Annahmen berechnete geometrische Oberfläche, wegen der unvermeidlichen Agglomeration der Teilchen, experimentell nie verifiziert werden. Im Hinblick auf physikalische Eigenschaften ist das Verhältnis des von der Oberfläche beeinflussten Volumens zum Gesamtvolumen entscheidend. Die Dicke der in die Rechnung einzubeziehenden Oberflächenschicht hat, abhängig von der betrachteten physikalischen Eigenschaft, eine Dicke im Bereich zwischen 0,5 und 2 nm.

2.2.2

Thermische Phänomene

In diesem Abschnitt ...

Jedes Teilchen hat eine mit zunehmender Temperatur steigende thermische Energie. Ist das Teilchen groß, so fällt diese recht kleine Energiemenge nicht ins Gewicht. Werden die Teilchen jedoch klein, so kann der Fall auftreten, dass dieser Energiebeitrag größer wird als eine andere das Teilchen beeinflussende energetische Größe. Das ist die Voraussetzung für thermische Fluktuationen. Während dieser Fluktuationen befindet sich das Teilchen vorübergehend in einem Ungleichgewichtszustand.

Jedes materielle Objekt, in diesem Fall ein Nanoteilchen oder auch ein Ensemble von Nanoteilchen, hat die thermische Energie kT , wobei k die *Boltzmann-Konstante* und T die absolute Temperatur in *Kelvin* ist. Jedes Objekt hat die Tendenz sich in den Zustand der niedrigsten Gesamtenergie zu begeben, wobei in diesem Falle die Summe aller Energien zu betrachten ist. Dieses Gesetz ist immer gültig, allerdings nur für den Mittelwert eines Ensembles. Wenn die Objekte sehr klein werden, kann man Abweichungen beobachten, solche Objekte können fluk-

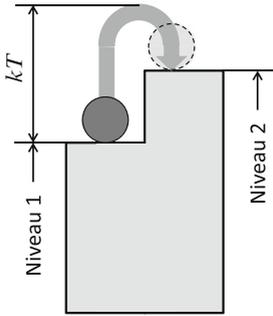


Abb. 2.10 Schematische Darstellung des Fluktuiers zwischen zwei Energieniveaus. In dem angenommenen Fall ist die Differenz der beiden Energieniveaus geringer als die thermische Energie kT .

tuieren. Wenn die thermische Energie ausreicht, um das Teilchen auf ein höheres Energieniveau zu bringen, so kann dieser Fall eintreten. Selbstverständlich wird, in einem weiteren Schritt das Teilchen wieder auf das niedrigere Energieniveau zurückfallen. Das Teilchen fluktuiert zwischen zwei oder mehreren Zuständen unterschiedlicher Energie. Dabei kann es sich um Zustände potenzieller Energie handeln, das Teilchen bewegt sich also auf einer Unterlage oder aber um Transformationen zwischen zwei Phasen, wie Schmelzen und Kristallisieren. Aus dieser, eher anschaulichen Beschreibung des Fluktuationsprozesses ergibt sich auch eine strenge Definition:

Unter einer Fluktuation versteht man den thermisch aktivierten Übergang von einem Gleichgewichtszustand zu einem Zustand höherer Energie (Ungleichgewichtszustand), gefolgt von einer Rückkehr in den Zustand niedrigster Energie.

Schematisch ist das Fluktuiere zwischen zwei Energieniveaus in Abb. 2.10 dargestellt.

Ergänzung 2.2: Thermische Instabilitäten

Die thermische Energie u_{th} eines einzelnen Teilchens ist gegeben durch

$$u_{\text{th}} = kT$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Nimmt man nun z. B. eine volumen- oder massenabhängige Energie $u(v)$ an, so ist das System nicht mehr stabil, wenn die Bedingung

$$u(v) \leq kT \quad (2.5)$$

erfüllt ist. Das System kann fluktuiere.

Ein einfaches Beispiel: Die Energie, die nötig ist, um ein Teilchen mit dem Volumen v und der Dichte ρ um den Betrag x anzuheben, ist $u(v) = \rho v x$. Ist die Bedingung (2.5) erfüllt,

$$\rho v x \leq kT \quad \text{oder} \quad T \geq \frac{\rho v}{k} x \quad (2.6)$$

so wird sich ein solches Teilchen thermisch bewegen, es könnte hypothetisch um den Betrag x in die Höhe springen.

Nimmt man an, ein solches Teilchen bestünde aus Zirkonoxid ($\rho = 5,6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$), so könnte man fragen, wie groß ein solches Teilchen sein darf, damit es bei Raumtemperatur durch die thermische Energie gerade um seinen Durchmesser angehoben wird. Diese Größe liegt bei 1100 nm. Fragt man weiter, wie hoch ein Teilchen mit einem Durchmesser von 5 nm springen könnte, so liegt die Antwort bei mehr als 1 m. Natürlich sind das reine Zahlenspiele ohne realistischen physikalischen Hintergrund. Aber dennoch haben diese Instabilitätsphänomene harte realistische Auswirkungen. Hat man z. B. auf dem Probenträger im Elektronenmikroskop solche Teilchen in extrem sauberer Umgebung liegen, so wird man im Elektronenmikroskop sehen, dass sich die Teilchen wie Ameisen hin und her bewegen. Das kann die Elektronenmikroskopie extrem schwierig machen.

■ Wichtig zu wissen

Wird die thermische Energie eines Teilchens größer als eine andere, die Thermodynamik oder die Eigenschaften dieses Teilchens beeinflussende Energie, so kann sich eine thermische Instabilität einstellen. Das heißt, das Teilchen kann sich spontan in einen Ungleichgewichtszustand begeben, um anschließend wieder in den Ausgangszustand zurückzukehren. Das Teilchen fluktuiert. Das kann sich dabei um physikalische Eigenschaften, die Phase oder auch die Lage des Teilchens handeln.

2.2.3

Das Maßstabsgesetz der Diffusion

In diesem Abschnitt ...

Die Diffusion ist die Ursache für Homogenisierungsvorgänge, Veränderungen in der Zusammensetzung von Körpern. Die für solche Vorgänge notwendige Zeit wird von den Diffusionswegen bestimmt, die letztlich von den Teilchengrößen abhängen. Werden die Teilchengrößen klein, so werden die Zeiten kurz. Das hat eine Reihe von weitreichenden Konsequenzen, die auch technisch vorteilhaft genutzt werden.

Die Diffusion folgt den *Fick'schen* Gesetzen. Die Lösungen der aus diesem Gesetz hergeleiteten Differenzialgleichungen, die für die Nanotechnologie von großer Bedeutung sind, besagen, dass das Quadrat des mittleren Diffusionsweges der Zeit proportional ist. Um dies als Beispiel in Zahlen zu fassen, muss man sich klarmachen, dass eine Verdopplung des Diffusionsweges zu einer Vervierfachung der Zeit führt.

Ergänzung 2.3: Zeit und Größenabhängigkeit der Diffusion

Mathematisch gesehen wird die Diffusion durch die beiden *Fick'schen* Gesetze beschrieben, die ihrerseits zu einem System von partiellen Differenzi-