

Magnetische Eisenoxid- und Silica-Eisenoxid- Nanopartikel hergestellt mit dem LAVA-Verfahren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Dipl.-Ing. Christian Stötzel

geboren am 01.01.1981 in Schmölln

Gutachter

1. Professor Dr.-Ing. Frank A. Müller, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Frau Professor Ute Kaiser, Universität Ulm
3. Professor Dr. Falko Langenhorst, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der Disputation: 25.01.2018

Für meine Frau Hayley Hartig

Für Heinz-Dieter

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Aufmerksamkeit auf all diejenigen richten, die mir mit Rat und Tat bei jedem der vielen kleinen Schritte dieser Arbeit beistanden und darauf achteten, dass es immer nach vorn ging.

Frank Müller und Heinz-Dieter Kurland möchte ich vor allem für ihre unerschöpfliche Geduld danken, für die richtigen Fragen zur rechten Zeit und die daraus folgenden Diskussionen, aber auch für die wunderbare Zusammenarbeit weit über das Thema der vorliegenden Arbeit hinaus.

Eine enorme Bereicherung waren die Gespräche und Diskussionen mit Eberhard Müller und Marek Sierka deren Sachverstand die wissenschaftliche Tiefe der Arbeit bezüglich der reinen Eisenoxidpartikel erst ermöglichte.

Silvio Dutz möchte ich für die Ermöglichung der magnetischen Messungen und die Diskussion der sich daraus ergebenden Fragestellungen bezüglich des Magnetismus der Partikel danken.

Für ihr offenes Ohr und die bereitwillige Unterstützung eines „Fachfremden“ danke ich Falko Langenhorst, Jürgen Kräußlich und Peter Schaaf.

Großer Dank gilt Janet Grabow, die mir bei vielen kleinen Schritten des wissenschaftlichen Alltages weitergeholfen und mich unterstützt hat.

Ohne Messungen keine Wissenschaft. Aus diesem Grund hier einen großen Dank an Gerhard Daut und Brunhilde Dressler, die mit ihrer Sorgfalt und Genauigkeit ein Vorbild für mich war.

Weiterhin gilt mein Dank Steffi Ebbinghaus, Jürgen Hempel, Ines Thiele und Ralf Wagner.

Schlussendlich noch ein Dank an alle Doktorandenkollegen wie Stefan Flauder, Katharina Zorn, Stephan Gräf, Martin Seyring, Tobias Keppler und Sebastian Engel für die stets offenen Ohren und helfenden Hände.

Ein Teil der in dieser wissenschaftlichen Arbeit gewonnenen Erkenntnisse wurde in zwei Artikeln in den internationalen Fachzeitschriften *Crystal Growth & Design* und *Nanoscale* veröffentlicht.

1. Stötzel, C.; Kurland, H.-D.; Grabow, J.; Dutz, S.; Müller, E.; Sierka, M.; Müller, F. A., *Control of the Crystal Phase Composition of Fe_xO_y Nanopowders Prepared by CO₂ Laser Vaporization*. *Crystal Growth & Design* 2013, 13, 4868-4876.
2. Stötzel, C.; Kurland, H.-D.; Grabow, J.; Müller, F. A., *Gas phase condensation of superparamagnetic iron oxide-silica nanoparticles - control of the intraparticle phase distribution*. *Nanoscale* 2015, 7, 7734-7744.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Magnetismus – Struktur und Eigenschaften magnetischer Festkörper	4
2.2 Das System Eisen-Sauerstoff	7
2.2.1 Magnetit (Fe_3O_4).....	8
2.2.2 Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	8
2.2.3 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10
2.2.4 Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	10
2.3 Herstellung von Eisenoxid-Nanopartikeln	14
2.3.1 Chemische Synthese	14
2.3.2 Biologische Synthese.....	15
2.3.3 Physikalische Synthese	15
2.4 Oberflächenaktivierung von Nanopartikeln durch Silanimmobilisierung	19
3. Experimentelle Durchführung	21
3.1 Aufbau der LAVA-Laboranlage.....	21
3.2 Synthese der Eisenoxid-Nanopulver mit dem LAVA-Verfahren	23
3.3 Synthese der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver mit dem CoLAVA-Verfahren	26
3.4 Basisches Ätzen der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel	27
3.5 Oberflächenaktivierung der Eisenoxid-basierten Nanopartikel mit Silanen	28
3.6 Charakterisierung der Nanopulver	28
3.6.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	28
3.6.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) an Pulvern	32
3.6.3 Magnetische Eigenschaften	34
3.6.4 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	34
3.6.5 Optische Emissionsspektrometrie.....	35
3.6.6 Stickstoffadsorption zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen.....	35
3.6.7 Oberflächenladung (ζ -Potential).....	35
3.6.8 Elementaranalyse.....	36
3.6.9 Chemische Analyse	36
4. Ergebnisse	39
4.1 Synthese der Eisenoxid-Nanopulver	39
4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen.....	39
4.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	45
4.1.3 Vibrations-Magnetometrie.....	48

4.1.4	Chemische Analyse	49
4.2	Synthese der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver	50
4.2.1	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen	50
4.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	1
4.2.3	Vibrations-Magnetometrie.....	2
4.2.4	Zusammensetzung der Kompositnanopulver	3
4.2.5	Infrarotspektroskopie	4
4.2.6	ζ -Potential	7
4.3	Aktivierung der Nanopartikel durch Silanisierung.....	8
5.	Diskussion.....	12
5.1	Phasenausbildung und Partikelgenese	12
5.1.1	Eisenoxid-Nanopartikel	12
5.1.2	Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel.....	21
5.2	Strukturgrößen	28
5.3	Magnetische Eigenschaften	31
5.3.1	Eisenoxid-Nanopulver	31
5.3.2	Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel.....	33
5.4	Aktivierung der Eisenoxid- und Eisenoxid-Silica-Nanopartikel durch Silanisierung	34
6.	Zusammenfassung	38
7.	Literaturverzeichnis	41
A.	Anhang.....	53

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche unter der Partikelgrößenverteilung
a, b, c	Achsenlängen der Elementarzelle
AP	Ausgangspulver
APTMS	(3-Aminopropyl)-trimethoxysilan
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
B	Oberflächendichte des immobilisierten Silan auf dem Partikel
BET	Messverfahren der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
C	Curie-Konstante
c_i	Konzentration des Stoffes i
CoLAVA	CO ₂ -Laser-Covaporisation
cw	<i>continuous wave</i> (kontinuierliche „cw“-Laserstrahlung)
d_{10}, d_{50}, d_{90}	10%, 50% bzw. 90% der Pulverpartikel sind kleiner oder gleich d_{10}, d_{50} und d_{90}
d	Durchmesser
d_d	Äquivalentdurchmesser eingelagerter Eisenoxid-Domänen
d_{hkl}	Abstand der (hkl)-Netzebenen
d_p	Äquivalentdurchmesser der Partikel
EPTMS	[3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilan
F_{hkl}	Strukturfaktor des (hkl)-Röntgenreflexes bei der Röntgenstrukturanalyse
f_T	Titer der Maßlösung
H_C	Koerzitivität
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
KNP	Kompositnanopartikel

LAVA	CO ₂ -Laservaporisation
L_{hkl}	Mittlere Kristallitgröße bestimmt aus (hkl) -Röntgenreflex
M	Molare Masse
m_i	Masse des Stoffes i
M_R	Remanenz
MRT	Magnetresonanz-Tomografie
M_S	Sättigungsmagnetisierung
N	Avogadro-Konstante
n_i	Stoffmenge des Stoffes i
NP	Nanopartikel
Okt	Oktaedrisch
pw	<i>pulsed wave</i> (gepulste „pw“-Laserstrahlung)
q_0, q_1, q_2	Partikelgrößenverteilungen gewichtet nach Häufigkeit, Länge bzw. Oberfläche
Q_r	Kumulative
S	Spanne der Partikelgrößenverteilung
S_{BET}	Spezifische Oberfläche bestimmt mit dem BET-Verfahren
S_{STEM}	Spezifische Oberfläche berechnet aus der Partikelgrößenverteilung q_2
T_C	Curie-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
Tet	Tetraedrisch
T_M	Morin-Temperatur
T_N	Néel-Temperatur
\dot{V}_{tot}	Gesamtvolumenstrom in der LAVA-Anlage

T_S	Schmelztemperatur
T_V	Verdampfungstemperatur
\dot{V}_{add}	Volumenstrom des Zusatzgases in der LAVA-Anlage
$\dot{V}_{bck1}, \dot{V}_{bck2}$	Volumenströme der Hintergrundgasströme in der LAVA-Anlage
V_i	Volumen des Stoffes i
V_M	Elementarvolumen
V_r	Verdampfungsrate im LAVA-Prozess
VSM	Vibrationsmagnetometrie
w	Standartabweichung
x_c	Geometrischer Mittelwert
x_d	Diffusionslänge
Y_0	Basislinie
y_{ic}	Berechneter Wert
y_{io}	Gemessener Wert
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hämatit
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemit
γ	Oberflächenenergiedichte
η	Viskosität
λ	Wellenlänge
μ	Magnetisches Moment
μ_B	Bohrsches Magneton
ΔI	Instrumentelle Verbreiterung der Röntgenreflexe
θ	Beugungswinkel
ρ	Dichte
$\tilde{\rho}$	Mittlere Dichte

χ	Suszeptibilität
χ^2	Güte einer Funktionsanpassung
χ_i	Stoffmengenanteil des Stoffes i
ω_i	Massenanteil des Stoffes i

1. Einleitung

Die Nanotechnologie ist heute fester Bestandteil der Materialwissenschaft geworden. Der Forschungsschwerpunkt liegt dabei auf der Entwicklung funktionaler und intelligenter Materialien, die im Gegensatz zu konventionellen Materialien mehrere Funktionen in sich vereinen oder auf Änderungen von Umgebungsparametern reagieren können. Die dazu notwendigen Design- und Strukturierungsprozesse spielen sich auf der Nanometer- (1 nm bis 100 nm) oder der Submikrometerskala (> 100 nm bis < 1 μ m) ab. Bei Verkleinerung mindestens einer Materialdimension bis hinein in diese Größenbereiche offenbaren sich oft einzigartige Materialeigenschaften mit hohem Applikationspotential.

Eisenoxide und deren Nanopartikel (NP), mit denen sich die vorliegende Arbeit grundlegend auseinandersetzt, werden schon seit Jahrtausenden genutzt. Aufgrund ihrer partikelgrößen- und kristallphasenabhängigen Farbpalette (roter Hämatit, brauner Maghemit und schwarzer Magnetit) wurden sie seit Anbeginn als Pigmente in der Keramikherstellung und zur kultischen Färbung verschiedenster Objekte verwendet.[1] Ihr Magnetismus blieb dabei nicht unentdeckt. So wurde Magnetit bereits früh für die Magnetisierung von Kompassnadeln eingesetzt. Später, mit der Entwicklung der Elektroindustrie im 20. Jahrhundert, wurden dann analoge und digitale Magnetdatenspeicher realisiert. Im Falle der magnetischen Speichermedien begann die Partikelgröße der Magnetmaterialien eine Rolle zu spielen, da diese sich umgekehrt proportional zur Speicherdichte verhält. Ein weiteres Feld, das sich die Eisenoxide am Ende des 20. Jahrhunderts erschlossen, war die Medizintechnik. Hier wurde begonnen, die Wärmeentwicklung von Eisenoxidpartikeln unter dem Einfluss eines magnetischen Wechselfeldes für die lokoregionale Hyperthermie maligner Tumore zu evaluieren.[2] Die vielversprechenden Ergebnisse sowie der Nachweis der biologischen Verträglichkeit [3, 4] steigerten das Interesse an diesen magnetischen Materialien. Die Entdeckung der superparamagnetischen Eigenschaften von Magnetit [5] ermöglichte die Entwicklung magnetischer Flüssigkeiten, den sogenannten Ferrofluiden.[6] Erkenntnisse über die Wechselwirkung der Individualpartikel in solchen Suspensionen ließen sich direkt auf das Verhalten von Eisenoxid-NP und ihre *in vivo*-Applikation übertragen.[7] Das Ziel, die Suspensionsstabilität zu steigern, wurde durch die Verwendung superparamagnetischer NP (Durchmesser ≈ 5 nm bis ≈ 10 nm) und der Immobilisierung von Stabilisierungsagenzien auf der Partikeloberfläche erreicht. Die chemische Reaktivität der Eisenoxid-NP konnte durch Kombination mit einer anorganischen Sekundärphase gesteigert werden. Prominentes Beispiel einer solchen Sekundärphase ist Siliciumdioxid (Silica), das sich neben seiner chemischen Aktivität auch durch Biokompatibilität auszeichnet.[8] Die hohe spezifische Reaktivität der Silica-Oberfläche gegenüber Organosilanmolekülen mit verschiedensten funktionellen Gruppen, die ihrerseits die gezielte Anbindung diverser Funktionsmoleküle erlauben, wurde in zahlreichen Studien belegt.[9] Damit wurde der Weg für

das Design multifunktionaler Eisenoxid-NP geeignet und ihr biomedizinisches Applikationspotential in Diagnostik und Therapie enorm erweitert.[10] Entscheidend dafür war die Möglichkeit der zielgerichteten und selektiven Anreicherung, des *Targetings*, der Partikel. Dieses kann passiv erfolgen, wobei sich die Partikel aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften, wie Größe und Agglomerationstendenz, die ihre Zirkulationszeit beeinflussen, an bestimmten Stellen im Körper anreichern (Leber, Milz [11], tumoröses Gewebe [12]). Aber auch das aktive *Targeting* wird möglich, indem Moleküle auf den NP immobilisiert werden, die selektiv an spezifische Oberflächenrezeptoren unterschiedlicher Zellenklassen (Stammzellen [13], tumoröses Gewebe [14]) binden. Diese *Targeting*-Techniken ermöglichen die selektive Markierung von Zellen. Die mit Eisenoxid-NP als magnetischem Kontrastmittel markierten Zellen können in der Magnetresonanztomografie (MRT) sowohl detektiert, als auch verfolgt werden (*Stammzell-Tracking* [13]). Auch die Auflösung der MRT konnte durch Verwendung dieser neuen Art „intelligenter“ Kontrastmittel enorm erhöht werden.[15] Durch die Immobilisierung therapeutisch wirksamer Agentien auf den magnetischen Partikeln werden diese zu vielversprechenden Kandidaten für das *Targeted Drug Delivery*, der Anreicherung und Freisetzung eines Medikaments am Wirkort.[16] Auch die Selektivität der hyperthermischen Behandlung von Tumoren kann durch funktionalisierte Eisenoxid-NP gesteigert werden.[17]

Die Herstellungsmethoden von Eisenoxid-NP und Eisenoxid-basierten Kompositnanopartikeln (KNP) sind ebenso zahlreich wie deren Anwendungsmöglichkeiten. Unterschieden werden können chemische, physikalische und biologische Synthesewege, wobei in etwa 90% der publizierten Arbeiten über diese Materialien ein chemischer Syntheseweg gewählt wurde.[18] Grund dafür ist die relativ einfach durchführbare Fällungsreaktion der Eisenoxide aus alkalisierten Lösungen entsprechender Eisensalze, auf der die chemische Synthese basiert. Die Eigenschaften der dadurch entstehenden Eisenoxid-NP können durch die Reaktionsführung und die Variation der Reaktionsbedingungen gesteuert werden.[19] Beispiele unterschiedlicher Reaktionsführungen sind die Hydrothermal-, die Sol-Gel-, die Mikroemulsions-, die sonochemische und die elektrochemische Synthese.[19] Einen verschwindend geringen Anteil bilden die biologischen Synthesewege, bei denen magnetotaktische Bakterien oder Pilze und auch spezielle Proteine genutzt werden. Aber auch diese Verfahren lassen sich auf die oben beschriebene Fällungsreaktion zurückführen. Die physikalischen Synthesen beruhen fast ausschließlich auf sogenannten Aerosolverfahren. Dabei wird ein eisenhaltiger flüssiger oder gasförmiger Präkursor in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zunächst thermisch zersetzt. Bei der sich anschließenden raschen Gasphasenkondensation bildet sich ein Aerosol aus dem Prozessgas und den angestrebten NP. Kontinuierliche Produktion und reproduzierbare Qualitäten der hergestellten Nanopulver begründen trotz des hohen Energieverbrauches das technologische Interesse an den Aerosolverfahren. Zudem ermöglichen diese die einstufige Synthese auch von

Kompositnanopulvern mit materialwissenschaftlich und anwendungstechnisch hoch attraktiven Eigenschaftskombinationen.

Für die vorliegende Arbeit wurden Eisenoxid-NP und Eisenoxid-Silica-KNP mit dem Verfahren der CO₂-Laservaporisation (LAVA) bzw. der CO₂-Laser-Covaporisation (CoLAVA) synthetisiert. Experimentelle Machbarkeit und technologische Umsetzung wurden in vorausgehenden Arbeiten von Kurland demonstriert.[20, 21] Dabei zeigten die gewonnenen Eisenoxid-basierten Nanopulver sowohl interessante Abhängigkeiten von den Syntheseparametern als auch morphologische Besonderheiten, die bisher nicht hinreichend verstanden wurden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, Theorien und Modelle zu entwickeln, die die Formation dieser NP aus der Gasphase und ihre einzigartigen Eigenschaften wissenschaftlich erklären können. Dazu wurden die LAVA- bzw. CoLAVA-Prozessbedingungen systematisch variiert und die erhaltenen Eisenoxid-NP bzw. Eisenoxid-Silica-KNP umfassend charakterisiert. Darüber hinaus wurde die Möglichkeit der Oberflächenaktivierung dieser Partikel evaluiert. Diese ist Voraussetzung für den Einsatz der Partikel als magnetische Kerne multifunktionaler NP für biomedizinische Anwendungen. Überprüft wurde die Eignung der Partikel für eine Oberflächenaktivierung am Beispiel der Immobilisierung funktioneller Organosilanmoleküle.

2. Grundlagen

2.1 Magnetismus – Struktur und Eigenschaften magnetischer Festkörper

Wird ein Stoff einem magnetischem Feld \vec{H} ausgesetzt, reagiert dieser darauf mit einer bestimmten Magnetisierung \vec{M} . Die magnetische Suszeptibilität χ gibt die Magnetisierbarkeit eines Stoffes an:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad 2.1$$

χ ist dimensionslos und kann Werte im Bereich von $-1 \leq \chi < \infty$ annehmen. Die molare Suszeptibilität χ_m stellt eine Beziehung zu dem magnetischen (Dipol-)Moment m eines Stoffes her:

$$\chi_m = \mu_0 \frac{N \bar{m}^2}{3kT}$$

Darin ist μ_0 die magnetische Feldkonstante (magnetische Permeabilität des Vakuums), N die Avogadro-Konstante und k die Boltzmann-Konstante. Das elementare magnetische Moment, das Bohrsche Magneton μ_B , ist das magnetische Moment, das ein Elektron im Grundzustand mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 1$ erzeugt. Den Hauptbeitrag zum magnetischen Moment eines Atoms oder Ions leisten jedoch die Spins der ungepaarten Valenzelektronen. Das Gesamtspinmoment μ_S berechnet sich gemäß:

$$\mu_S = g \sqrt{S(S+1)} \quad 2.3$$

Darin ist S die Summe der Elektronenspins, zu der jedes Valenzelektron mit $1/2$ beiträgt, und g der Landé-Faktor (gyromagnetischer Faktor), der für ein freies Elektron ungefähr 2 beträgt. Mit Hilfe dieser Beziehungen lässt sich nun das magnetische Moment der Eisenionen berechnen. Fe^{2+} besitzt mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Argon}]4s^2 3d^6$ vier ungepaarte Valenzelektronen. Sein magnetisches Moment berechnet sich zu $4,9 \mu_B$. Der gemessene Wert liegt allerdings zwischen $5,1 \mu_B$ und $5,5 \mu_B$. Diese Diskrepanz entsteht durch das im Fall des Fe^{2+} nicht ganz zu vernachlässigende Moment des Bahndrehimpulses der Elektronen. Fe^{3+} besitzt mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Argon}]4s^2 3d^5$ einen Gesamtspin von $S = 5/2$. Sein magnetisches Moment berechnet sich, hier in guter Übereinstimmung mit dem Messwert, zu $5,9 \mu_B$.

Die verschiedenen Erscheinungsformen des Magnetismus lassen sich nach der Art der Kopplung der elementaren magnetischen Dipole sowie deren Verhalten in äußeren Magnetfeldern differenzieren. Diamagnetismus ist gekennzeichnet durch eine negative magnetische Suszeptibilität. Diamagnetische Stoffe besitzen kein permanentes magnetisches Dipolmoment,

dieses kann aber durch ein äußeres Magnetfeld induziert werden. Die dabei resultierende Magnetisierung erfolgt antiparallel zum angelegten Magnetfeld, so dass dieses im Inneren des Körpers abgeschwächt wird. Bewegt sich die Suszeptibilität im Bereich $0 \leq \chi \leq 1$ liegt Paramagnetismus vor. Paramagnetische Stoffe besitzen permanente magnetische Dipole, die jedoch ohne äußeres Magnetfeld aufgrund thermischer Bewegungen zufällig orientiert sind, so dass eine mittlere Magnetisierung von Null resultiert. In einem Magnetfeld richten sich die Dipole parallel zu diesem aus und verstärken somit das Feld im Inneren des Körpers. Dabei verhält sich die paramagnetische Suszeptibilität umgekehrt proportional zur Temperatur. Dieses Verhalten beschreiben das Curiesche Gesetz und, in seiner Verallgemeinerung, das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad 2.4$$

mit der Curie-Konstante C . Oberhalb T_C gibt das Gesetz die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus wieder, verliert jedoch unterhalb T_C seine Gültigkeit, da sich hier der magnetische Zustand des Stoffes ändert. Beim Ferromagnetismus führt die Austauschwechselwirkung zwischen den Elementarmagneten zu einer parallelen Ausrichtung der magnetischen Dipole. Dabei bilden sich Domänen, die Weiss-Bezirke, innerhalb derer sich die magnetischen Momente parallel anordnen. Ohne äußeres Feld heben sich jedoch die Magnetisierungen der Weiss-Bezirke gegenseitig auf, da ihre Orientierung statistisch verteilt ist. In einem Magnetfeld richten sich die Domänen allerdings parallel zu diesem aus. Dabei steigt die Magnetisierung sprunghaft an. Diese, als spontane Magnetisierung bezeichnete, überproportional starke Reaktion auf das äußere Magnetfeld schlägt sich in einer hohen Suszeptibilität von $\chi \gg 1$ nieder. Ein Spezialfall des Ferromagnetismus ist der Antiferromagnetismus. Ein antiferromagnetischer Stoff besteht aus ferromagnetischen Untergittern, die so orientiert sind, dass sich ihre magnetischen Momente im Idealfall gerade kompensieren. Solche Materialien zeigen keine spontane Magnetisierung. Die antiferromagnetische Ordnung bricht oberhalb der Néel-Temperatur T_N zusammen. Das Material wird paramagnetisch und folgt dem Curie-Weiss-Gesetz. Ein weiterer Spezialfall des Ferromagnetismus ist der Ferrimagnetismus. Ein ferrimagnetisches Material besitzt im einfachsten Fall ein ferromagnetisches Untergitter, das antiparallel ausgerichtet ist. Da die magnetischen Momente der Gitter unterschiedlich groß sind, kompensieren sie sich nicht vollständig. Das resultierende magnetische Moment führt dann zu einer spontanen Magnetisierung in einem äußeren Magnetfeld. Wie beim Ferromagnetismus zeigen auch antiferro- und ferrimagnetische Materialien eine Domänenstruktur. Die spontane Magnetisierung der ferro- und ferrimagnetischen Materialien erreicht bei einem entsprechend starken äußeren Magnetfeld eine Sättigung, die als Sättigungsmagnetisierung M_S bezeichnet wird

und charakteristisch für das Material ist. Ein Material in magnetischer Sättigung weist keine Domänenstruktur mehr auf, da alle elementaren magnetischen Momente parallel orientiert sind. Nach Wegfall des äußeren Feldes bleibt eine Restmagnetisierung, die Remanenz M_R , bestehen. Diese nimmt wieder ab, wenn das Material einem zunehmend stärkeren Magnetfeld entgegengesetzter Polarität ausgesetzt wird. Die Feldstärke, bei der der Stoff vollständig entmagnetisiert ist, ist die Koerzitivfeldstärke H_C . Aufgrund der ferromagnetischen Wechselwirkung der Eisenionen treten in den verschiedenen Eisenoxid-Kristallphasen hauptsächlich Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus auf. Besonderheiten im magnetischen Verhalten der Eisenoxide sind zu erwarten, wenn ihre Partikelgröße kleiner als die Größe der magnetischen Domänen (kleiner 100 nm für Magnetit und Maghemit) wird. Solche Partikel bestehen aus einer einzigen magnetischen Domäne, in der die elementaren magnetischen Dipole parallel ausgerichtet sind. Bei weiterer Verkleinerung setzt bei ferro- oder ferrimagnetischen Partikeln superparamagnetisches Verhalten ein. Die Partikel zeigen dann eine paramagnetische Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld, jedoch mit einer im Vergleich zu Bulk-Materialien weit größeren Suszeptibilität. Ihre Koerzitivfeldstärke und Remanenz verschwinden, allerdings bleibt die Größenordnung ihrer Sättigungsmagnetisierung erhalten. Dieses Phänomen wird auf das spontane, in kürzester Zeit erfolgende Umklappen der Magnetisierung zurückgeführt. Kristalline Partikel weisen aufgrund ihrer Kristallsymmetrie ausgezeichnete Achsen (*easy axis*) auf, entlang derer sich die Magnetisierung bevorzugt ausrichtet. Im einfachsten Fall einer einzigen Vorzugsrichtung liegt uniaxiale Anisotropie vor. Die Magnetisierung entlang dieser Achse kann sich durch thermische Energie spontan um 180° drehen. Die mittlere Dauer dieses Umklappens wird als Relaxationszeit τ bezeichnet. Sie hängt ab von der für das Umklappen notwendigen Energie ΔE und der thermischen Energie $k_B T$ mit der Boltzmann-Konstante k_B :

$$\tau \sim e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad 2.5$$

Für den messtechnischen Nachweis superparamagnetischen Verhaltens ist somit die Dauer der Messung wichtig. Liegt die Messzeit t_M deutlich über der Relaxationszeit ($t_M \gg \tau$) wird ohne äußeres Magnetfeld eine mittlere Magnetisierung von Null gemessen. Das System verhält sich superparamagnetisch. Sinkt hingegen die Messzeit oder wird die Relaxationszeit durch Abkühlen des Systems erhöht bis der Fall $t_M \ll \tau$ vorliegt, findet man die Partikel in einem wohldefinierten Zustand der Magnetisierung, d.h. in einem geblockten Zustand vor. Die Grenztemperatur bei der $t_M = \tau$ ist, wird als *blocking temperature* bezeichnet.

2.2 Das System Eisen-Sauerstoff

Die Oxidation von Eisen in Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt in mehreren Schritten. Die Stabilitätsbereiche der jeweiligen Eisenoxide in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil sind in Abbildung 1 dargestellt. Es lassen sich drei verschiedene thermodynamisch stabile Eisenoxide unterscheiden: der Wüstit (FeO), der Magnetit (Fe_3O_4 oder $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) und der Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Anhand der Stöchiometrie wird deutlich, dass das Eisen in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann: als Fe^{2+} im Wüstit, als Fe^{2+} und Fe^{3+} im Magnetit sowie als Fe^{3+} im Hämatit.

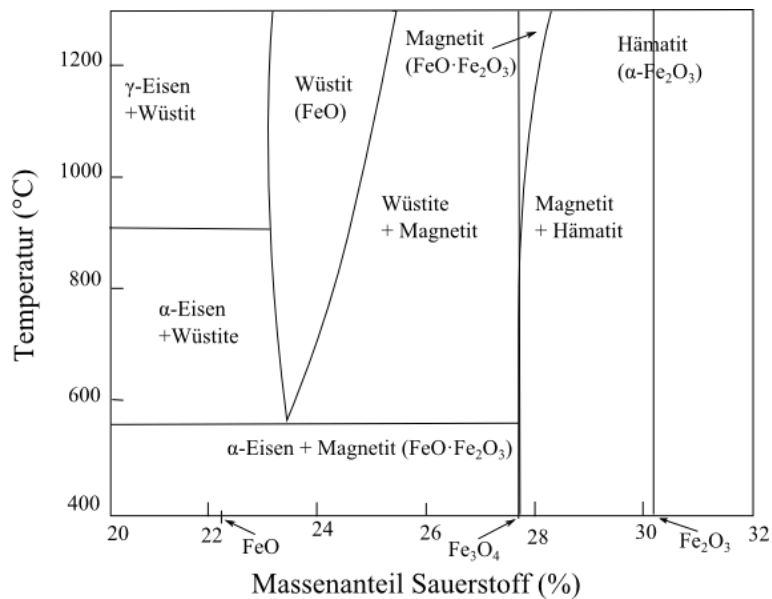
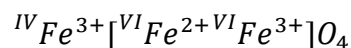


Abbildung 1: Phasendiagramm im System Eisen-Sauerstoff.[22]

Wüstit und Magnetit sind sich strukturell ähnlich, da ihre Sauerstoffionen in einer kubisch dichtesten Packung angeordnet sind. Im Hämatit bilden sie dagegen eine hexagonal dichteste Packung. Wüstit zeigt eine Steinsalzstruktur, in der die Eisenionen die Oktaederlücken besetzen. Im Magnetit liegt aufgrund der geordneten Besetzung von sowohl Oktaeder- als auch Tetraederlücken eine inverse Spinellstruktur vor. Hämatit kristallisiert in der Korundstruktur, in der ein Teil der Oktaederlücken mit Eisenionen besetzt ist. Zusätzlich zu diesen thermodynamisch stabilen Eisenoxiden existieren noch weitere metastabile Modifikationen der Stöchiometrie Fe_2O_3 . Hierzu gehören Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), das wie Magnetit eine Spinellstruktur besitzt, das $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit orthorhombischer Symmetrie sowie das kubische $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die für diese Arbeit relevanten Eisenoxide werden nachfolgend detailliert vorgestellt und ihre Kristallstrukturen in Abbildung 2 dargestellt.

2.2.1 Magnetit (Fe₃O₄)

Magnetit (Schmelztemperatur $T_S = 1535^\circ\text{C}$ [1]), auch Magneteisenstein oder Hammerschlag, bildet geometrische, meist oktaedrische Aggregate im Zentimetermaßstab. Er zeigt einen ausgeprägten Ferrimagnetismus und ist elektrisch leitfähig. Magnetit kristallisiert in einer inversen Spinellstruktur mit kubisch flächenzentrierter Elementarzelle (Seitenlänge $a = 8,394 \text{ \AA}$, Dichte $\rho = 5,2 \text{ g cm}^{-3}$, molares Volumen $V_M = 44,56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [1]) und der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten Fe₃O₄ und somit 32 O²⁻, die in einer kubisch dichtesten Packung entlang der Raumdiagonale angeordnet sind. Eine Formeleinheit des Magnetits kann detaillierter als FeO·Fe₂O₃ angegeben werden. Aufgrund ihres größeren Ionenradius finden Fe²⁺ (Ionenradius 0,63 pm, *high-spin*-Zustand, Koordinationszahl 6 [1]) nur in Oktaederlücken Platz, von denen sie 1/4 besetzen, während die kleineren Fe³⁺ (Ionenradius 0,49 pm, *high-spin*-Zustand, Koordinationszahl 4 [1]) ein weiteres Viertel der Oktaederlücken, aber auch 1/8 der Tetraederlücken einnehmen. Diese Besetzung wird üblicherweise folgendermaßen beschrieben:

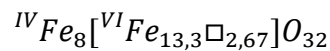


Vor der Klammer sind die tetraedrisch koordinierten, in der Klammer die oktaedrisch koordinierten Eisenionen aufgeführt, ihre jeweilige Koordinationszahl ist in römischen Ziffern oben links angegeben. Diese Struktur entspricht der inversen Besetzungssituation im normalen Spinell und wird daher als inverse Spinellstruktur bezeichnet. Darin wechseln sich Schichten von ecken- und kantenverknüpften Oktaedern gefolgt von eckenverknüpften Tetraedern und Oktaedern entlang der Raumdiagonalen [111] ab (Abbildung 2). Diese Anordnung ist der Grund für den Ferrimagnetismus des Magnetits. Die tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Eisenionen bilden einander entgegengesetzte magnetische Untergitter, in denen sich die magnetischen Momente der Fe³⁺ gegenseitig aufheben und lediglich das der Fe²⁺ als effektives magnetisches Moment ($\mu = 4 \mu_B$, mit dem Bohrschen Magneton μ_B) bestehen bleibt. Die experimentell bestimmte Sättigungsmagnetisierung des Magnetits beträgt $M_S = 92 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ und seine Curie-Temperatur $T_C = 850 \text{ K}$. [1, 23] Magnetit-NP mit Durchmessern $< 10 \text{ nm}$ verhalten sich superparamagnetisch. [23] Da die Fe²⁺ in Gegenwart von Sauerstoff einer kontinuierlichen Oxidation unterliegen, weist natürlicher Magnetit oft Fehlstellen sowie ein weiteres Fe³⁺-Untergitter auf.

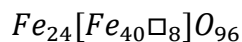
2.2.2 Maghemit (γ -Fe₂O₃)

Bei der Oxidation aller Fe²⁺ im Magnetit entsteht Maghemit. Daher tritt er auch in der Natur als Verwitterungsprodukt des Magnetits auf. Maghemit selbst ist eine metastabile Fe₂O₃-

Modifikation und wandelt beim Erhitzen über 700 K in die thermodynamisch stabile α Modifikation des Fe_2O_3 , den Hämatit, um.[1] Im Maghemit bleibt die Spinellstruktur bestehen, weist jedoch ausschließlich Fe^{3+} und zusätzlich Fehlstellen auf, um die Ladungsneutralität zu wahren. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit bilden Magnetit und Maghemit eine vollständige Mischungsreihe. Die Elementarzelle enthält weiterhin 32 O^{2-} mit 21 $\frac{1}{3}$ Fe^{3+} sowie 2 $\frac{2}{3}$ Leerstellen und somit 10 $\frac{2}{3}$ Formeleinheiten Fe_2O_3 . Acht der Fe^{3+} bleiben weiterhin auf $\frac{1}{8}$ der Tetraederplätze, während sich der Rest auf die Oktaederplätze verteilt. Dies führt zu folgender formaler Darstellung:



Aufgrund der Leerstellen reduziert sich die Seitenlänge der Elementarzelle auf $a = 8,34 \text{ \AA}$ ($V_M = 43,51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [1]). Bei willkürlicher Besetzung der Oktaederlücken bleibt die Raumgruppe des Magnetits, $Fd\bar{3}m$, erhalten. Bei kontrollierter Oxidation im Labor entsteht Maghemit mit Fehlstellenordnung. Es zeigt dann die Struktur von Lithiumferrit ($\text{Fe}_8[\text{Li}_4\text{Fe}_{12}]\text{O}_{32}$), wobei die Fehlstellen auf den Lithiumplätzen lokalisiert sind. Eine solche Konfiguration besitzt die Raumgruppe von geordnetem Lithiumferrit, $P4_132$. Die Änderung der Symmetrie erklärt das Auftreten der (110)-, (210)- und (211)-Reflexe im Röntgendiffraktogramm. Diese zeigen sich bei einer kubisch primitiven, jedoch nicht bei einer kubisch flächenzentrierten Struktur. Die ungerade Zahl an Fehlstellen in der Elementarzelle verhindert die vollständige Ordnung. Diese wird erreicht, wenn die c -Achse verdreifacht wird, und so eine tetragonale Symmetrie entsteht. Dabei ergibt sich folgende Struktur:



Die tetragonale Elementarzelle mit der Raumgruppe $P4_22_12$ hat die Seitenlängen $a = 8,34 \text{ \AA}$ und $c = 25,01 \text{ \AA}$. Die Ausbildung dieser Maghemit-Modifikationen mit Fehlstellenordnung hängt im Wesentlichen von der Kristallitgröße ab. So zeigt sich bei Partikeln einer Größe $< 10 \text{ nm}$ keine Fehlstellenordnung und somit die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Größere Partikel bis 50 nm zeigen die Struktur von geordnetem Lithiumferrit, $P4_132$, während Partikel $> 50 \text{ nm}$ die vollständig geordnete tetragonale Form des Maghemits, $P4_22_12$, annehmen.[24] Wie Magnetit ist auch Maghemit bei Raumtemperatur ein Ferrimagnet mit einer Curie-Temperatur im Bereich $820 \text{ K} - 986 \text{ K}$ und einem effektiven magnetischen Moment $\mu = 2,5 \mu_B$. [1, 25] Die gemessene Sättigungsmagnetisierung von Bulk-Maghemit beträgt $M_S = 76 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ und nimmt mit abnehmender Partikelgröße ebenfalls ab. Wie bei Magnetit zeigen auch Maghemit-NP mit Durchmessern kleiner 10 nm superparamagnetische Eigenschaften.[25]

2.2.3 ϵ -Fe₂O₃

Das ϵ -Fe₂O₃ ist eine metastabile Fe₂O₃-Modifikation, die erstmals im Labor nachgewiesen werden konnte. Daraufhin wurden auch wenige natürliche ϵ -Fe₂O₃-Vorkommen in bestimmten Pflanzen [26], als Produkt thermischer Zersetzung eisenhaltiger Tonminerale [27] und als Pigment in Glasuren historischer, chinesischer Jian Keramiken gefunden [28]. Weithin wird es als Intermediat bei der thermischen Umwandlung von γ - zu α -Fe₂O₃ angesehen.[29] Erstmals ausführlich wurde es 1963 von Schrader und Büttner beschrieben.[30] Diese wiesen ϵ -Fe₂O₃ in Pulvern nach, die innerhalb eines Gleichstromlichtbogens zwischen einer Eisen- und einer Graphitelektrode in Sauerstoffatmosphäre entstanden. Sie wiesen dieser neuen Phase eine monokline Symmetrie zu und gaben ihr den Namen ϵ -Fe₂O₃. Die vorgeschlagene Symmetrie stand jedoch in keiner Beziehung zu den bekannten Eisen(III)-oxiden. Erst deutlich später wurde dieses Strukturmodell von Tronc überarbeitet.[31] Diese stellten ϵ -Fe₂O₃ durch Tempern von Eisenoxidpräzipitaten in einer porösen Silica-Matrix her und schlugen eine orthorhombische Elementarzelle ($a = 5,095 \text{ \AA}$, $b = 8,789 \text{ \AA}$, $c = 9,437 \text{ \AA}$, $V_M = 31,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) mit der Raumgruppe $Pna2_1$ vor. Darin befinden sich acht Formeleinheiten Fe₂O₃. Das Anionen-Gitter weist eine doppelt-hexagonale Struktur der Stapelfolge ABAC auf, in der die Eisenionen vier symmetrisch nicht äquivalente Zwischengitter-Positionen, eine Tetraederlücke und drei Oktaederlücken besetzen. Die Oktaeder sind kantenverknüpft und erstrecken sich als Dreifach-Kette in Richtung der kristallografischen a -Achse, wobei die Tetraeder eckenverknüpft sind und ebenfalls entlang der a -Achse verlaufen (Abbildung 2). Die strukturellen Eigenschaften weisen auf die intermediäre Stellung von ϵ -Fe₂O₃ zwischen Maghemit und Hämatit hin und bedingen sein komplexes magnetisches Verhalten. So ist sein magnetischer Grundzustand immer noch Gegenstand intensiver Forschung. Es wird vermutet, dass ϵ -Fe₂O₃ ein kollinearer Ferrimagnet ($T_C = 490 \text{ K}$ [31]) mit vier magnetischen Untergittern ist.[32] Es zeigt eine außergewöhnlich hohe Koerzitivität von $H_C \approx 1600 \text{ kA m}^{-1}$ bei einer moderaten Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 15 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. [33] Diese außergewöhnlich hohe magnetische Härte des ϵ -Fe₂O₃ könnte eine Steigerung der Datendichte magnetischer Speichermedien ermöglichen, da es noch in Partikelgrößen verwendet werden kann, bei denen sich andere Magnetmaterialien bereits superparamagnetisch verhalten. Seine nachgewiesene Hochfrequenzresonanz lässt auch den Einsatz in Elektroniken zur drahtlosen Hochgeschwindigkeits-Datenübertragung möglich erscheinen.[34] Die große Herausforderung besteht allerdings noch darin, ϵ -Fe₂O₃ in der für diese Applikationen notwendigen Phasenreinheit zu synthetisieren.[35]

2.2.4 Hämatit (α -Fe₂O₃)

Hämatit ist die thermodynamisch stabile Fe₂O₃-Modifikation. Als häufig vorkommendes Mineral zeigt es sich als makroskopisches Aggregat schwarz bis rotbraun. In Form feiner Pulver,

Schlämme oder Dispersionen erscheint es dagegen blutrot und findet daher verbreitet Anwendung als Pigment. Hämatit kristallisiert in Korundstruktur mit einer hexagonalen Elementarzelle ($a = 5,0317 \text{ \AA}$, $c = 13,737 \text{ \AA}$, $V_M = 30,39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [1]). Sie beinhaltet sechs Formeleinheiten Fe_2O_3 und wird durch die Raumgruppe $R\bar{3}c$ beschrieben.[36] Das Anionen-Gitter stellt eine hexagonal dichteste Packung entlang der kristallografischen a -Achse dar, in der $2/3$ der Oktaederlücken mit Fe^{3+} besetzt sind. Durch die Anordnung der Fe^{3+} entstehen kantenverknüpfte 6-Ringe aus Oktaedern, die parallel zur Ebene (001) liegen und flächenverknüpfte Oktaederpaare, die entlang der kristallografischen c -Achse ausgerichtet sind. (Abbildung 2) Diese Flächenverknüpfung führt zu einer elektrostatischen Abstoßung der Fe^{3+} -Nachbarn und damit zu einer Verzerrung der Oktaeder. Diese Abweichung von der idealen Lage beeinflusst die magnetischen Eigenschaften von Hämatit. Oberhalb der Néel-Temperatur $T_N = 956 \text{ K}$ verhält er sich paramagnetisch, bei niedrigeren Temperaturen schwach ferromagnetisch, und bei Unterschreiten der Morin-Temperatur $T_M = 260 \text{ K}$ geht er in einen antiferromagnetischen Zustand über. Hämatit zeigt nur eine verschwindend geringe Sättigungsmagnetisierung von $M_S \approx 0,4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. [1, 37]

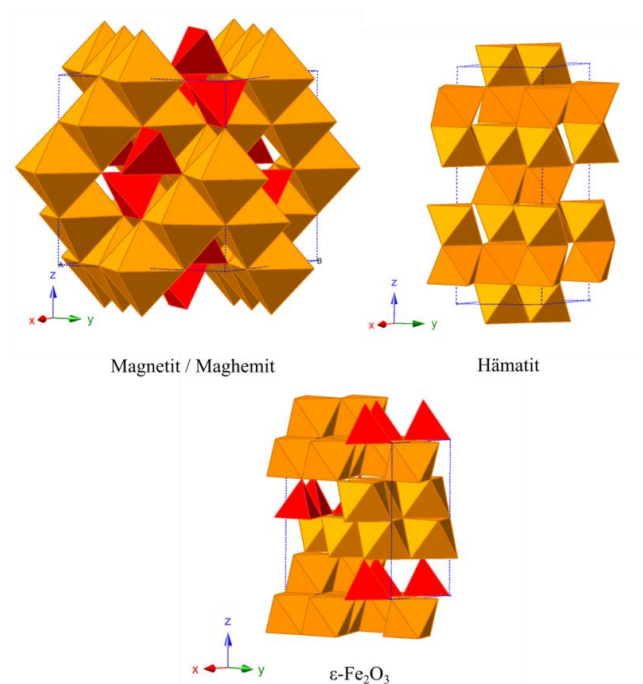


Abbildung 2: Polyederdarstellung der kristallografischen Strukturen von Magnetit / Maghemit, Hämatit und $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Oktaedrisch koordiniertes Eisen ist goldgelb und tetraedrisch koordiniertes Eisen rot dargestellt.

Tabelle 1: Kristallografische Daten von Hämatit, Magnetit und $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ („tet.“ und „okt.“ bezeichnen tetraedrische bzw. oktaedrische Koordination).

Phase	Fe ₃ O ₄ [38]			α-Fe ₂ O ₃ [39]			ε-Fe ₂ O ₃ [31]		
Symmetrie	Kubisch flächenzentriert			Hexagonal			tetragonal		
Raumgruppe	<i>Fd$\bar{3}m$</i>			<i>R$\bar{3}c$</i>			<i>Pna2₁</i>		
Seitenlängen <i>a, b, c</i> der Elementarzelle	<i>a</i> = 8,396 Å			<i>a</i> = 5,038 Å <i>c</i> = 13,772 Å			<i>a</i> = 5,095 Å <i>b</i> = 8,789 Å <i>c</i> = 9,437 Å		

Koordinaten der asymmetrischen Einheit		x	y	z	x	y	z	x	y	z
	Fe1 (tet.)	1/8	1/8	1/8				1/3	1/3	1/8
	Fe2 (okt.)	1/2	1/2	1/2	0	0	0,355	1/3	0	3/8
	Fe3 (okt.)	-	-	-	-	-	-	1/3	2/3	3/8
	Fe4	-	-	-	-	-	-	1/6	5/6	1/16
	O1	0,254	0,254	0,254	0,305	0	1/4	0	0	0
	O2	5/8	5/8	5/8				0	1/3	0
	O3	-	-	-	-	-	-	0	2/3	0
	O4	-	-	-	-	-	-	1/6	1/2	1/4
	O5	-	-	-	-	-	-	1/6	5/6	1/4
O6	-	-	-	-	-	-	1/6	1/6	1/4	

Tabelle 2: Kristallografische Daten der drei verschiedenen Maghemit-Modifikationen („Tet.“ und „Okt.“ stehen für Tetraeder bzw. Oktaeder).

Phase	Maghemit [24]									
	Kubisch flächenzentriert			Kubisch primitiv			Orthorhombisch			
Symmetrie										
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$			$P4_132$			$P4_32_12$			
Seitenlängen a, c der Elementarzelle	$a = 8,33 \text{ \AA}$			$a = 8,33 \text{ \AA}$			$a = 8,33 \text{ \AA}$ $c = 25,01 \text{ \AA}$			
Koordinaten der asymmetrischen Einheit	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
	Fe Tet. 1	$1/8$	$1/8$	$1/8$	$4/8$	$4/8$	$4/8$	$4/8$	$6/8$	$1/24$
	Fe Tet. 2	-	-	-	-	-	-	0	$2/8$	$1/24$
	Fe Tet. 3	-	-	-	-	-	-	$2/8$	$4/8$	$3/24$
	Fe Okt. 1	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$7/8$	$7/8$	$7/8$	$5/8$	$3/8$	$2/24$
	Fe Okt. 2				$1/8$	$7/8$	$1/8$	$1/8$	$5/8$	0
	Fe Okt. 3							$3/8$	$1/8$	$2/24$
	Fe Okt. 4							$1/8$	$7/8$	$2/24$
	Fe Okt. 5							$7/8$	$5/8$	$2/24$
	Fe Okt. 6							$3/8$	$3/8$	0
	Fe Okt. 7							$7/8$	$7/8$	0
	O1	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/8$	$1/8$	$5/8$	$1/8$	$1/8$	$2/24$
	O2				$5/8$	$5/8$	$5/8$	$5/8$	$5/8$	$2/24$
	O3				-	-	-	$5/8$	$3/8$	0
	O4				-	-	-	$3/8$	$1/8$	0
	O5				-	-	-	$5/8$	$7/8$	0
	O6				-	-	-	$1/8$	$7/8$	0
	O7							$5/8$	$1/8$	$2/24$
	O8							$3/8$	$3/8$	$2/24$
	O9							$3/8$	$7/8$	$2/24$
O10							$7/8$	$3/8$	$2/24$	
O11							$7/8$	$7/8$	$2/24$	
O12							$1/8$	$5/8$	$2/24$	
Fe-Besetzung Okt. 1	$5/6$			$1/3$			1			

2.3 Herstellung von Eisenoxid-Nanopartikeln

Die enorme Anwendungsbreite der Eisenoxid-NP, nicht zuletzt auch aufgrund ihres partikelgrößenabhängigen Superparamagnetismus, inspirierte eine Vielzahl unterschiedlicher Herstellungsverfahren. Diese lassen sich zunächst grob in physikalische, chemische und biologische Synthesewege kategorisieren. Die relative Häufigkeit ihrer Anwendung in publizierten wissenschaftlichen Arbeiten ist in Abbildung 3 dargestellt.[18] Die chemische Synthese ist mit nahezu 90% am weitesten verbreitet, wobei in dieser Kategorie 72% der Eisenoxid-NP über Fällungsreaktionen hergestellt werden. Darin sind Sol-Gel-Verfahren sowie Mikroemulsions- und hydrothermale Verfahren eingeschlossen, da diese im weitesten Sinne auf Fällungsreaktionen beruhen.

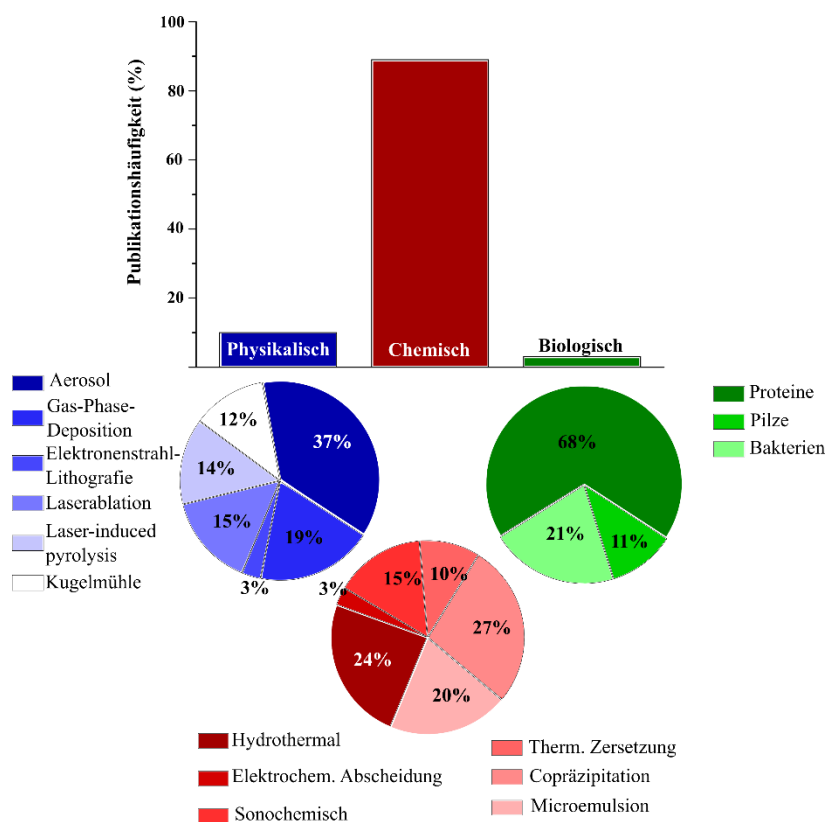
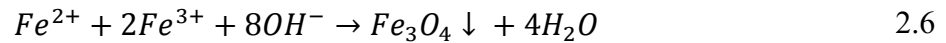


Abbildung 3: Syntheseverfahren für Eisenoxid-NP und deren relative Anwendungshäufigkeiten nach Lee.[18]

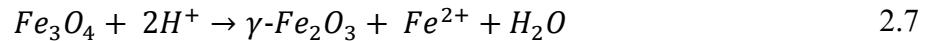
2.3.1 Chemische Synthese

Die Vorrangstellung der chemischen Synthese ist begründet in der vergleichsweise einfachen Anwendung der Fällungsreaktionen und der damit einhergehenden Kosteneffizienz.

So kann zur Synthese von Magnetit-NP grundsätzlich von einem Eisen(III)- und einem Eisen(II)-Salz ausgegangen werden, die im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in einem wässrigen Medium gelöst werden. Durch Anheben des pH-Wertes der stark sauren Lösung durch Zugabe einer Base fällt Magnetit spontan als schwarzer Niederschlag aus:



Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff oder unter anderen oxidativen Bedingungen oxidiert Magnetit zum Maghemit:



Morphologie und Größe der Eisenoxidpartikel und somit auch ihre physikochemischen Eigenschaften lassen sich durch Anpassung der Basen- und Ionenstärke der Syntheselösung beeinflussen. Dadurch können NP im Größenbereich von 4 nm bis 17 nm hergestellt werden.[40] Solche Nanopulver zeigen jedoch eine breite Streuung ihrer Partikelgröße. Diese Polydispersität bedingt ein nichtideales magnetisches Verhalten, eine Mischform aus Ferri- und Superparamagnetismus, da der Übergang zwischen beiden Magnetismusformen gerade in dem angegebenen Größenbereich stattfindet. Die Breite der Partikelgrößenverteilung kann durch Variation des Lösungsmittels und durch Einsatz chemischer Zusätze zwar eingeschränkt werden, dadurch wächst allerdings der Aufwand für die Fällungsreaktion während oftmals die Produktionsrate deutlich bis auf den Labormaßstab sinkt.[19]

Auch Eisenoxid-Silica-KNP werden überwiegend nasschemisch in einem zweistufigen Prozess synthetisiert. Dabei werden gefällte Eisenoxid-NP entweder in einer Kieselsäurelösung durch Erhöhung des pH-Wertes oder in der Reaktionslösung durch die saure Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS) mit einer Siliciumdioxid- (SiO₂-)Schicht ummantelt.[41] Diese so erhaltenen Kern-Schale-NP besitzen nun die Oberflächeneigenschaften des Siliciumdioxids.

2.3.2 Biologische Synthese

Der Vollständigkeit halber sei hier nur erwähnt, dass es auch biologische Systeme (Bakterien, Mehrzeller, Algen, Pilze und Pflanzen) gibt, die Eisenoxid-NP, meist Magnetit, durch Biomineralisation synthetisieren können.[42-45] Als Magnetosomen in Zellen von Organismen eingelagert, bilden sie die Grundlage für Sinnesorgane zur Orientierung in Magnetfeldern, z.B. im Erdmagnetfeld.

2.3.3 Physikalische Synthese

Ein Großteil der physikalischen Syntheseverfahren (Abbildung 3) beruht auf einer Gasphasenkondensation. Die wesentlichen Unterschiede finden sich in der Chemie des Ausgangsmaterials (metallisch, oxidisch, metallorganisch), im Aggregatzustand des Ausgangsmaterials (fest, flüssig, gasförmig) und in der Art der Energiezufuhr (thermisch, elektrisch). Im Folgenden soll ein kurzer historischer Überblick über die Entwicklung dieser Gasphasenkondensations-Syntheserouten gegeben werden.

Erstmals 1921 wurde ein Gleichstrom-Lichtbogen zwischen einer Metall- und einer Graphitelektrode zur Herstellung eines Metalloxidpulvers genutzt.[46] Aufgrund der großen Potentialdifferenz zwischen den Elektroden kommt es zu einer Entladung im umgebenden Gas, das dabei teilionisiert wird. Abhängig von Art und Druck des Gases sowie der Stärke des elektrischen Stroms zwischen den Elektroden entstehen Temperaturen über 5000 K. Dabei kommt es zur Erosion des Elektrodenmaterials, das verdampft und je nach Plasmatemperatur ebenfalls teilionisiert wird. In einem reaktiven Umgebungsgas, schließt sich eine chemische Reaktion an. Werden als Elektrodenmaterialien Eisen und Graphit in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre eingesetzt, entstehen, wie Haul und Schoon 1939 nachgewiesen haben, reines Kohlendioxid und Maghemit.[47] Schrader und Büttner fanden 1963, dass die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes des Umgebungsgases zu einem binären Phasengemisch führt.[30] Darin wurde zweifelsfrei Maghemit mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen. Die zweite Phase stellte jedoch ein bis dahin strukturell unbekanntes Eisen(III)-oxid dar, das Schrader und Büttner als „ ϵ -Fe₂O₃“ bezeichneten.[30] Bei dem Versuch diese neue Phase strukturell zu beschreiben, wurde eine monokline Elementarzelle angenommen. Die vollständige, verifizierte Beschreibung erfolgte jedoch erst 1998 durch Tronc.[31] Das Prinzip dieser ersten plasmagestützten Synthesen von Eisenoxid-Nanopulvern wurde von zahlreichen Forschergruppen aufgegriffen. Dabei wurde das Verfahrensprinzip technologisch durch den Einsatz anderer Formen der Plasmaanregung und wissenschaftlich durch die detaillierte Untersuchung der im Plasma stattfindenden Prozesse weiterentwickelt. Lichtbogenplasmen wurden weiter eingesetzt zur Herstellung feindisperser Eisenoxidpigmente. In den 1970er-Jahren wurde von Formenti *et al.* ein Flammenreaktor verwendet, um verschiedene Metalloxidpulver herzustellen.[48] Die Flamme kann im weiteren Sinne als Niedrigtemperaturplasma aufgefasst werden, das einen sehr geringen Ionisierungsgrad aufweist. In diesem Flammenreaktor wurden Metallchloride mit hohem Dampfdruck in eine Knallgasflamme geleitet, um durch Hydrolyse oder Oxidation das angestrebte Metalloxid zu erzeugen. Formenti *et al.* fanden, dass Flammentemperatur, Verweilzeit in der Flamme und Volumenkonzentration des Metallchlorid-Dampfes die bestimmenden Parameter für die mittlere Größe und die Breite der Größenverteilung der Partikel sind.[48] Trotz unvollständiger wissenschaftlicher Basis der Partikelentstehung erfolgte eine rasche industrielle Implementierung dieser Technologie. Entscheidende Faktoren dafür waren die Pulverproduktion in einem kontinuierlichen Prozess und die Skalierbarkeit des Verfahrens. Die industrielle Relevanz des Prozesses beförderte auch die wissenschaftliche Forschung. Ein qualitatives Modell der Partikelentstehung im Flammenreaktor wurde von Ullmann *et al.* in Entsprechung zu Abbildung 4 aufgestellt.[49] Danach erfolgt nach ihrer Überführung in die Gasphase die Pyrolyse der Präkursoren. In dieser chemischen Reaktion entstehen Moleküle, deren Zusammensetzung der der angestrebten Partikel entspricht. In der Folge kondensieren diese Moleküle zu Clustern, die

ihrerseits durch Koaleszenz zu nanoskaligen Partikeln anwachsen. Durch kontrolliert eingebrachte Gasströme werden die Partikel kontinuierlich aus der heißen Zone der Flamme abtransportiert. Dabei kühlen sie ab, und das Wachstum der primären Partikel kommt zum Erliegen. Im Aerosolstrom agglomerieren die Primärpartikel. Dabei können weiche Agglomerate entstehen, zu denen sich die Partikel lediglich durch schwache Kräfte aufgrund von van-der-Waals-, magnetischen oder elektrischen Wechselwirkungen zusammenlagern. Durch unvollständige Koaleszenz oder oberflächliches Versintern der primären Partikel können auch harte Agglomerate (oder „Aggregate“) entstehen. Diese können im Gegensatz zu weichen Agglomeraten durch nachfolgende Prozessschritte nicht wieder getrennt werden.[50] Sowohl reine Eisenoxid-NP als auch Eisenoxid-Silica-KNP wurden in einem Flammenprozess von Zachariah *et al.* synthetisiert.[51] Besonders intensiv untersuchten sie Kompositnanopulver für deren Synthese Eisenpentacarbonyl und Hexamethyldisiloxan als Präkursoren eingesetzt wurden. Die daraus gewonnenen Eisenoxid-Silica-KNP verhielten sich superparamagnetisch, wobei sich deren intrapartikuläre Struktur mit dem Mischungsverhältnis der Präkursoren änderte. Bei niedrigen Eisenoxidgehalten entstanden KNP aus einer sphärischen Silica-Matrix mit einer Vielzahl von Eisenoxideinlagerungen. Mit steigendem Eisenoxidgehalt wuchs die mittlere Größe der Einlagerungen zunächst während ihre mittlere Anzahl in den Partikeln abnahm. Schließlich nahmen die KNP eine Janus-Morphologie an, d.h. sie bestanden aus einer Eisenoxid- und einer Silica-Hemisphäre.[52]

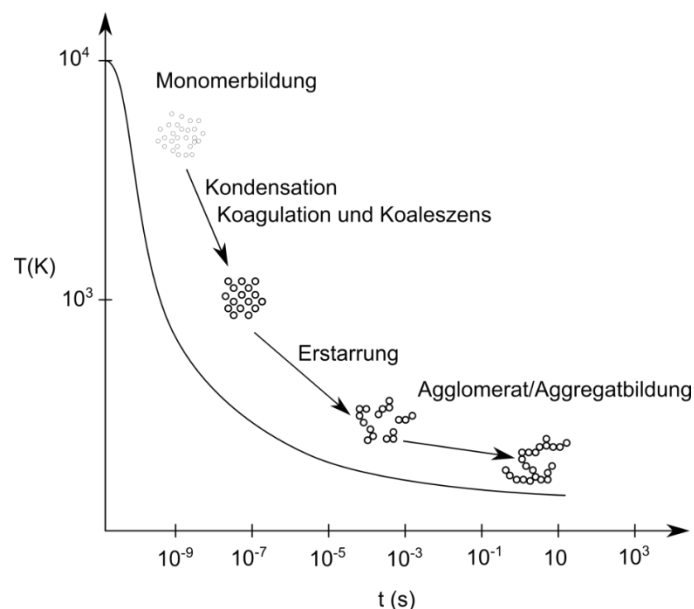


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Gasphasensynthese von NP mit der Zeit t und der Temperatur T , hier am Beispiel der schnellen Abkühlung eines durch Laserstrahlung induzierten Plasmas (nach [49]).

Eine weitere Möglichkeit zur Plasmaanregung bietet die Laserstrahlung. Dazu führte Kato bereits 1976 erste Versuche durch, bei denen er Metalloxide mittels CO_2 -Laserstrahlung verdampfte und

deren Kondensate untersuchte.[53] Ein Vorteil dieser Methode ist, dass sie keiner speziellen Präkursoren bedarf, sondern die chemische Komposition der Ausgangsmaterialien im Allgemeinen der der angestrebten Partikel entspricht. Zudem sind Energieeintrag in das Ausgangsmaterial und damit die Plasmatemperatur in einem größeren Bereich steuerbar. Dieser kontrollierte Materialabtrag durch Laserstrahlung fand schnell breite Anwendung in der Analytik und der Spektroskopie.[54, 55] Der Einsatz kurzer Laserpulse erlaubt die Absenkung des mittleren Energieeintrags. Durch den so reduzierten Abtrag kann ein Materialdampf geringer Volumenkonzentration erzeugt werden. Der verdünnte Dampf ermöglichte Einblicke in das Stadium der Ausbildung von Fe_nO_m -Monomeren zu Beginn der Gasphasenkondensation.[56, 57] Die Möglichkeit zur Synthese von Eisenoxid-NP wurde erst später von Shinde *et al.* wieder aufgegriffen, die besonders die magnetischen Eigenschaften der gewonnenen Nanopulver untersuchten.[58]

Prinzip der Laservaporisation (LAVA)

Ein auf die kontrollierte Herstellung keramischer Nanopulver spezialisiertes Verfahren ist die CO_2 -Laservaporisation (LAVA). Ausgangsmaterialien sind grobkörnige Pulver (Korngrößenbereich μm bis mm) im Allgemeinen wiederum in der chemischen Zusammensetzung der angestrebten NP. Auf die Oberfläche des als Aufschüttung vorgelegten Ausgangspulvers (AP) wird die Strahlung eines Hochleistungs- CO_2 -Lasers (Wellenlänge $\lambda = 10,59 \mu m$) fokussiert. Aufgrund der materialspezifischen, bei keramischen Materialien aber vergleichsweise hohen Absorption der infraroten CO_2 -Laserstrahlung sublimiert das AP im intensiven Strahlfokus. Dabei werden in der Wechselwirkungszone zwischen AP und Laserstrahlung, abhängig von Absorptionsvermögen und Strahlungsintensität, Temperaturen über $6000 K$ erreicht. Die Vaporisation erfolgt bei Normaldruck in einem kontinuierlich strömenden Prozessgas. Der Gasstrom verdünnt den Materialdampf und trägt ihn aus der heißen Wechselwirkungszone aus. Dabei durchläuft der Dampf einen steilen Temperaturgradienten und kühlt schlagartig ab. Beim Unterschreiten der materialspezifischen Verdampfungstemperatur T_V kommt es zur Übersättigung des Dampfes. In der Kondensationszone, dem Raum definiert durch den Temperaturbereich zwischen Verdampfungs- und Schmelztemperatur ($T_V > T > T_S$), setzt nun die homogene Nukleation ein, die einen Phasenübergang einleitet. Die Keime wachsen dann durch heterogene Nukleation zu Schmelztröpfchen heran, die durch Koagulation größere Tröpfchen bilden. Die weitere Abkühlung der Schmelztröpfchen bis unter die Temperatur T_S führt nun zu einem weiteren Phasenübergang. Das Wachstum der Tröpfchen kommt zum Erliegen, sie erstarren und bilden, abhängig von Material und Kristallisationskinetik, Kristallite aus. Partikelwachstum und intrapartikuläre Umlagerungsprozesse sind damit abgeschlossen. Erstarrt aus der Schmelze besitzen die Partikel eine mehr oder weniger facettierte Kugelform. Im

Laufe ihrer weiteren Abkühlung bilden sie schließlich in allen drei Dimensionen zufällig verzweigte, hochporöse und vornehmlich weiche Agglomerate (Abbildung 4). Diese strömen in einem Aerosol mit dem Prozessgas auf einen Filter, von dem sie schließlich als Nanopulver gewonnen werden.

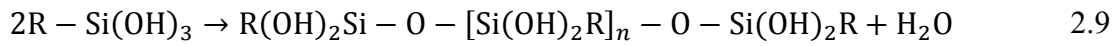
Bedeutend erweitert werden kann das Spektrum der dem LAVA-Basisverfahren zugänglichen NP durch die Laser-Covaporisation homogener AP-Mischungen. Bei der simultanen Kondensation der Mischungskomponenten entstehen abhängig von ihrer gegenseitigen Löslichkeit, ihrer Reaktivität sowie ihrem Mischungsverhältnis NP unterschiedlicher Kristallinität, intrapartikulärer Struktur und Morphologie. So können NP als feste Lösungen oder intrapartikuläre Dispersionen der Komponenten entstehen. Ist eine der Komponenten in der AP-Mischung ein Glasbildner, können darüber hinaus in nanopartikuläre Glasmatrixes eingelagerte Nanokristallite der anderen Komponente erhalten werden.

2.4 Oberflächenaktivierung von Nanopartikeln durch Silanimmobilisierung

Die Synthese multifunktionaler NP setzt reaktive Partikeloberflächen voraus, an denen Funktionsmoleküle kovalent gebunden werden können. Eine lediglich physikalische Adsorption (Physisorption) der Funktionsmoleküle würde zu ihrer schnellen Desorption und in besonderen Fällen auch zu Veränderungen ihrer funktionalen Eigenschaften, wie z.B. Lumineszenz- oder Fluoreszenz-Eigenschaften, oder ihrer Proteinkonformation führen.[59] Eine chemische Aktivierung der Partikeloberflächen ist mit Organosilanmolekülen möglich. Nach der IUPAC- (International Union of Pure and Applied Chemistry-)Konvention werden aliphatische und cyclische Moleküle, die aus Silicium und Wasserstoff bestehen, als Silane bezeichnet. Kohlenstoff-Silicium-Wasserstoff-Verbindungen werden als Organosilane, und wenn sie funktionelle Gruppen aufweisen, als funktionelle Organosilane bezeichnet. In der Oberflächentechnologie werden jedoch auch diese abgekürzt Silane genannt. Die Besonderheit der Organosilanmoleküle ist ihre Fähigkeit, in Anwesenheit von Wasser zu einem Alkohol und einem funktionellen Organosilan, einem Silanol ($R_3\text{-Si-OH}$), zu hydrolysieren. Exemplarisch ist in Gleichung 2.8 die Hydrolyse eines Trimethoxysilans mit einem organischen Rest R zu einem Silantriol und Methanol dargestellt.



Die Silanolgruppen weisen wiederum eine hohe spezifische Reaktivität gegenüber Hydroxygruppen auf. Daher kommt es bei Organosilanen in Anwesenheit von Wasser zu einer Interkondensation bzw. einer Polymerisation der Silanmoleküle, wobei ein sogenanntes Siloxannetzwerk gebildet wird (Gleichung 2.9).



Die Silanole können aber auch an Oberflächen kondensieren, die freie Hydroxygruppen aufweisen. Das Modellbeispiel dafür ist eine Silica-Oberfläche. Typischerweise hydroxylieren Silica-Oberflächen bis zu einem bestimmten Grad in einer wässrigen Umgebung.[60] An diese oberflächlichen Hydroxygruppen können die Silanolmoleküle kondensieren und dabei eine kovalente Bindung zur Silica-Oberfläche ausbilden. Auf diese Weise können Oberflächen je nach der Beschaffenheit des organischen Restes R (s. Gleichung 2.8) mit speziellen funktionellen Gruppen aktiviert werden.[61]

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Aufbau der LAVA-Laboranlage

Die am Otto-Schott-Institut für Materialforschung der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickelte LAVA-Laboranlage ist modular aufgebaut. Sie besteht aus der Vaporisationskammer, dem Glasrohrsystem zur Ableitung des NP-Aerosols, der Filterkammer zur Abscheidung der NP aus dem Aerosol sowie der Prozessgasabsaugung (Abbildung 5). Zur Vaporisation wird ein pulsbarer Hochleistungs-CO₂-Laser (FEHA SM2000E, Feinmechanische Werke Halle GmbH, Halle, Deutschland) mit einer Emissionswellenlänge von 10,59 µm im mittleren infraroten (MIR) Spektralbereich, einer maximalen Dauerausgangsleistung von 2 kW, einer maximalen Pulsspitzenleistung von 3,5 kW, einer maximalen Pulsfolgefrequenz von 1 kHz und einer minimalen Pulsdauer von 200 µs eingesetzt.

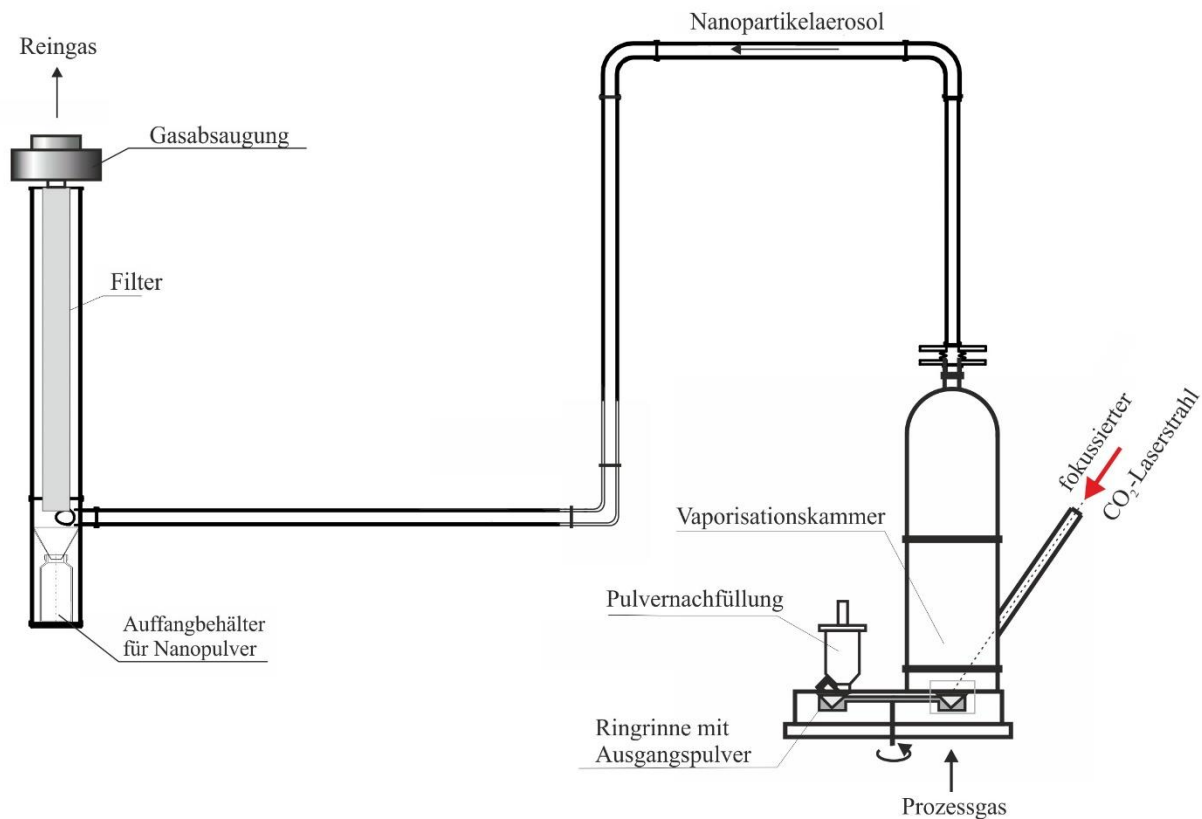


Abbildung 5: Schematische Darstellung der LAVA-Laboranlage.[62]

Die Laserstrahlung wird über ein Spiegelsystem mit einem Fokussierspiegel (Brennweite $f = 1000$ mm) durch ein Strahleinlassrohr in die Vaporisationskammer geleitet und auf die Oberfläche des AP fokussiert (Fokusbrenndurchmesser $d_f \approx 1$ mm). Das AP ist in einer kreisförmigen Rinne (Mittendurchmesser 300 mm) aufgeschüttet, die entlang des Randes einer drehbar gelagerten Scheibe verläuft. Die Ringrinne (Füllvolumen $V_R = 280$ cm³) wird

so befüllt, dass die Oberfläche der AP-Aufschüttung eben ist und mit der Oberfläche der Drehscheibe abschließt. Während der Vaporisation dreht sich die Scheibe mit 15 U min^{-1} um ihre zentrale Achse, so dass sich die AP-Oberfläche mit konstanter Geschwindigkeit durch den Strahlfokus bewegt. Der dabei unter dem Strahlfokus in der AP-Aufschüttung entstehende Graben wird durch eine Öffnung im Deckel der Vaporisationskammer in konstanten Intervallen mit frischem AP aufgefüllt während eine auf der Ringrinne aufliegende Rakel die Pulveraufschüttung glättet. Dadurch wird einerseits die Oberfläche der AP-Aufschüttung im Strahlfokus gehalten und andererseits ein kontinuierlicher Prozessablauf ermöglicht. Die Laservaporisation erfolgt bei Normaldruck in einem kontinuierlichen Prozessgasstrom, der durch einen am Deckelflansch der Filterkammer angeschlossenen Absaugmotor aufrechterhalten wird. Der gesamte Volumenstrom \dot{V}_{tot} des Prozessgases durch die LAVA-Anlage beträgt $14,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Abbildung 5). Er setzt sich zusammen aus den beiden Hintergrund-Gasvolumenströmen $\dot{V}_{bck1} = 4,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und $\dot{V}_{bck2} = 8,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ sowie dem direkt durch die Kondensationszone geführten Zusatzgasstrom $\dot{V}_{add} = 2,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Die Hintergrundgasströme \dot{V}_{bck1} und \dot{V}_{bck2} werden unterhalb der Ringrinne bzw. durch das offene Strahleinlassrohr eingelassen. Die halbgeschlossene Bauweise der Vaporisationskammer ermöglicht eine einfache Variation der Prozessatmosphäre unter Beibehaltung des Normaldruckes. So kann die Zusammensetzung der Kondensationsatmosphäre direkt oberhalb des Strahlfokus durch Verwendung unterschiedlicher Gase für die Teilgasströme \dot{V}_{add} und \dot{V}_{bck1} variiert werden. Der Absaugmotor saugt das in der Vaporisationskammer entstehende Partikel-aerosol über das Glasrohrsystem durch die Filterkammer. Dort werden die Partikel an der Filterkerze vom Prozessgas abgetrennt. Die Filterkerze besteht aus einem zylindrischen Drahtgitter, das von einem zweilagigen Papierfilter umschlossen ist. Da sich der Filter während der Vaporisation zunehmend belegt, muss die Leistung des Absaugmotors kontrolliert erhöht werden, um den Prozessgasstrom konstant zu halten. Als Führungsgröße dient dazu der mit einem Sensor überwachte Differenzdruck zwischen dem Inneren der Filterkammer und der Laborumgebung. Dieser Differenzdruck wird durch Regelung der Saugmotorleistung auf einem Sollwert gehalten. Zur Bestimmung des Soll-Differenzdruckes wird vor der Vaporisation die Leistung des Saugmotors so eingeregelt, dass das Prozessgas mit einer Geschwindigkeit von $3,2 \text{ m s}^{-1}$ durch das Glasrohrsystem (Innendurchmesser 40 mm) strömt. Diese Strömungsgeschwindigkeit entspricht einem Prozessgasvolumenstrom von $\dot{V}_{tot} = 14,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Der sich dabei einstellende Soll-Differenzdruck ist anschließend während der gesamten Vaporisationszeit konstant zu halten. Ist die maximale Leistung des Saugmotors erreicht, muss der LAVA-Prozess kurz unterbrochen werden, um die Filterkerze abzureinigen. Dazu wird ein Bürstenring über die Kerze geschoben, der die abgeschiedenen

Partikel als Pulver abstreift. Das Pulver rieselt dabei durch einen Auffangtrichter in eine Probenflasche am Boden der Filterkammer (Abbildung 5). Typische Filterstandzeiten betragen, abhängig von der Vaporisationsrate, 20 min bis 40 min.

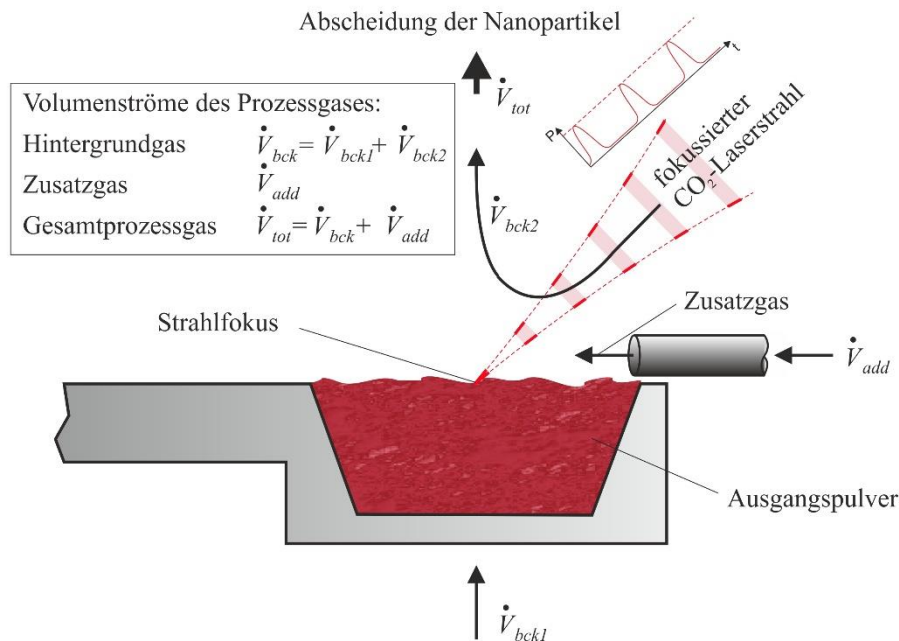


Abbildung 6: Schematische Darstellung der LAVA-Wechselwirkungszone und der Teilströme des Prozessgases.[62]

Der CO_2 -Laser wurde sowohl im kontinuierlichen (*continuous wave*, cw-) als auch im gepulsten (*pulsed wave*, pw-)Betrieb zur Vaporisation eingesetzt. Tabelle 3 fasst die Parameter für die beiden Laserregime zusammen.

Tabelle 3: CO_2 -Laserparameter für gepulste (pw-) und kontinuierliche (cw-)Strahlung.

	pw-Strahlung	cw-Strahlung
Pulsfrequenz f	200 Hz	-
Pulsdauer t	0,02 s	-
Pulsspitzenleistung P_{max}	3,5 kW	-
Pulsspitzenintensität I_{max}	0,45 MW cm^{-2}	-
Mittlere P_m bzw. kontinuierliche Leistung P	0,73 kW	2 kW
Mittlere I_m bzw. kontinuierliche Intensität I	0,093 MW cm^{-2}	0,25 MW cm^{-2}

3.2 Synthese der Eisenoxid-Nanopulver mit dem LAVA-Verfahren

Zur Herstellung der Eisenoxid-NP mit dem LAVA-Verfahren wurde von kommerziellen Hämatit- ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Sigma-Aldrich, Art.-Nr. 310050, Reinheit $\geq 99\%$, Korngröße $< 5 \mu\text{m}$) und

Magnetit-Pulvern (Fe_3O_4 ; Sigma-Aldrich, Art.-Nr. 310069, Reinheit 98%, Korngröße $< 5\mu\text{m}$) ausgegangen. Die Phasenreinheit dieser Pulver wurde mittels Röntgendiffraktometrie überprüft, Fremdphasen wurden nicht gefunden (Abbildung 7).

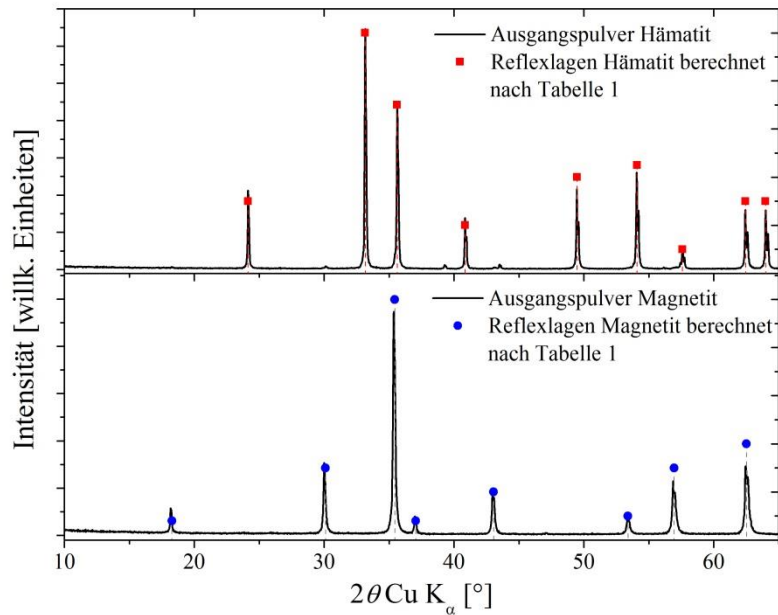


Abbildung 7: XRD-Diagramme der AP Hämatit und Magnetit mit den entsprechenden, nach Tabelle 1 und 2 berechneten Reflexlagen.

Die AP wurden zum Vergleich sowohl mit cw- als auch mit pw-Laserstrahlung vaporisiert. Systematisch untersucht werden sollten dabei die Einflüsse von Wärmeleitfähigkeit und Sauerstoffpartialdruck der Kondensationsatmosphäre auf die Partikelentstehung. Dazu wurden für die Teilgasströme \dot{V}_{add} und \dot{V}_{bck1} (s. Abbildung 5) Helium, Stickstoff, Argon, Sauerstoff und Luft in unterschiedlichen Kombinationen verwendet. Für den Teilgasstrom \dot{V}_{bck2} wurde generell Luft verwendet, da dieser bei den hier zugrundeliegenden Strömungsverhältnissen nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Kondensationsatmosphäre hat. Der prozentuale O_2 -Volumenanteil V_{O_2} in der Kondensationsatmosphäre wurde aus den O_2 -Anteilen x_i (i : *bck1* bzw. *add*) der Einzelgase (O_2 : $x_i = 100$ Vol%, Luft: $x_i = 21$ Vol%, He, N_2 und Ar: $x_i = 0$ Vol%) mit Gleichung 3.1 abgeschätzt.

$$V_{\text{O}_2} = \frac{x_{bck1}\dot{V}_{bck1} + x_{add}\dot{V}_{add}}{\dot{V}_{bck1} + \dot{V}_{add}} \quad 3.1$$

Die so hergestellten Eisenoxid-Nanopulver sind zusammen mit den individuellen Prozessbedingungen in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Mit dem LAVA-Verfahren in variierten Kondensationsatmosphären aus Hämatit oder Magnetit hergestellte Eisenoxid-Nanopulver; die Probenamen geben Aufschluss über das AP (Hämatit „H“, Magnetit „M“), das zur Vaporisation genutzte Laserregime (cw- oder pw-Strahlung), die Zusammensetzung des Prozessgases und dessen Sauerstoffgehalt.

AP	Gas für \dot{V}_{add}	Gas für \dot{V}_{bckl}	O ₂ -Anteil im Prozessgas V_{O_2} [Vol%]	Probenname
Hämatit	Argon	Argon	0	H-cwEO-O ₂ 0
				H-pwEO-O ₂ 0
	Argon	Luft	14	H-cwEO-O ₂ 14
				H-pwEO-O ₂ 14
	Luft	Luft	21	H-cwEO-O ₂ 21
				H-pwEO-O ₂ 21
	Sauerstoff	Luft	47	H-cwEO-O ₂ 47
				H-pwEO-O ₂ 47
	Sauerstoff	Sauerstoff	100	H-cwEO-O ₂ 100
				H-pwEO-O ₂ 100
	Helium	Luft	0	H-cwEO-He
				H-pwEO-He
	Stickstoff	Luft	0	H-cwEO-N ₂
				H-pwEO-N ₂
Magnetit	Argon	Luft	14	M-cwEO-O ₂ 14
				M-pwEO-O ₂ 14
	Luft	Luft	21	M-cwEO-O ₂ 21
				M-pwEO-O ₂ 21
	Sauerstoff	Luft	47	M-cwEO-O ₂ 47
				M-pwEO-O ₂ 47

Dabei geben die Namen der Proben Aufschluss über das zugrundeliegende AP, das verwendete Laserregime, die für die Teilgasströme \dot{V}_{add} und \dot{V}_{bckl} eingesetzten Gase sowie den daraus abgeschätzten O₂-Volumenanteil in der Kondensationsatmosphäre.

Während der Vaporisationen wurde die Wechselwirkungszone mit einem Ozonanalysator (APOA 360, Horiba, Japan) auf die Anwesenheit von Ozon hin untersucht. Dazu wurde die Öffnung eines Teflonschlauchs (Durchmesser 3 mm) nahest möglich an die Wechselwirkungszone herangebracht (Abstand \approx 5 cm) und mit dem Ozonanalysator verbunden, der während der Vaporisation einen kontinuierlichen Gasstrom ansaugte.

Geräteintern wurde dann das IR-Spektrum der angesaugten Gasprobe im Bereich der Ozonbanden gemessen. Aus deren Intensitäten wurde dann ebenfalls geräteintern die Ozonkonzentration in der Wechselwirkungszone abgeleitet.

3.3 Synthese der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver mit dem CoLAVA-Verfahren

Zur Herstellung der Eisenoxid-Silica-KNP mit dem CoLAVA-Verfahren wurde von homogenen Mischungen aus Hämatit-Pulver ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Sigma-Aldrich, Art.-Nr. 310050, Reinheit $\geq 99\%$, Korngröße $< 5 \mu\text{m}$) und α -Quarzsand (SiO_2 ; handelsüblicher Aquariensand, Reinheit $> 95\%$, Korngröße $< 1 \text{mm}$) ausgegangen. Vor der Mischung wurde der Quarzsand in einer Kugelmühle auf Korngrößen $< 40 \mu\text{m}$ (ermittelt durch Aussieben) gemahlen.

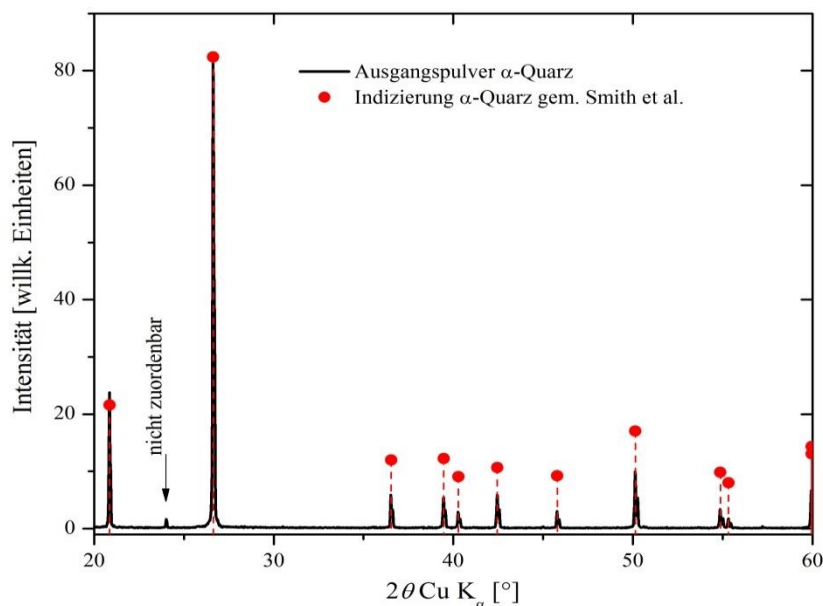


Abbildung 8: XRD-Diagramm des AP α -Quarzes; Indizierung gemäß Smith *et al.* [63].

Die röntgendiffraktometrische Phasenanalyse bestätigte, dass es sich bei dem Pulver um α -Quarz handelte (Abbildung 8). Eine Verunreinigung, die einen nicht zuordenbaren Einzelreflex bei $2\theta = 24,0^\circ$ mit einer relativen Intensität von $\approx 2\%$ erzeugt, soll vernachlässigt werden, da die Gewichtung dieses Phasenanteils im Promillebereich liegen würde. Quarz- und Hämatitpulver wurden nun in einem Achatmörser für 10 min manuell gemischt. Danach wurde die Mischung für 1 h in einem Taumelmischer homogenisiert. Untersucht werden sollte der Einfluss des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ -Verhältnisses in der AP-Mischung auf die Formation der Eisenoxid-Silica-KNP. Dazu wurden AP-Mischungen mit Hämatit-Massenanteilen von 15% bis 95% hergestellt und wiederum zum Vergleich sowohl mit cw- als auch mit pw-Laserstrahlung vaporisiert (Tabelle 5). Die Zusammensetzung des Prozessgases wurde in dieser Versuchsreihe nicht variiert. Der Zusatzgasstrom \dot{V}_{add} bestand aus Argon, die beiden

Hintergrundgasströme \dot{V}_{bck1} und \dot{V}_{bck2} aus Luft. Für vergleichende Untersuchungen mit diesen Kompositnanopulvern wurden reine Eisenoxid- und Siliciumdioxid-Nanopulver (Fe₂O₃-Ref bzw. SiO₂-Ref) unter identischen Prozessbedingungen aus dem Hämatit- bzw. dem α -Quarz-AP hergestellt. Das Referenznanopulver Fe₂O₃-Ref entspricht dabei dem Nanopulver H-pwEO-O₂ 14 (Tabelle 4) wobei SiO₂-Ref mit pw-Laserstrahlung unter Luft-Atmosphäre hergestellt wurde.

Tabelle 5: Mit dem CoLAVA-Verfahren aus variierten AP-Mischungen von Hämatit und α -Quarz hergestellte Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver; die Probenamen geben Aufschluss über das zur Vaporisation genutzte Laserregime und den Hämatitgehalt der AP-Mischung.

Einwaage Hämatit [g]	Einwaage α -Quarz [g]	Hämatitmassenanteil AP-Mischung [%]	Probenname
86,25	500	15,0	cwKP15
			pwKP15
200	400	33,3	cwKP33
			pwKP33
250	375	40,0	cwKP40
			pwKP40
300	300	50,0	cwKP50
			pwKP50
400	200	66,7	cwKP67
			pwKP67
500	125	80,0	cwKP80
			pwKP80
500	27,67	94,8	cwKP95
			pwKP95

3.4 Basisches Ätzen der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel

Die Silica-Matrix einer Teilmenge der KNP wurde nachträglich durch basisches Ätzen entfernt. Dazu wurden 800 mg des betreffenden Pulvers in 50 ml 2 M Natronlauge suspendiert und für 24 h bei 75°C erhitzt. Danach wurde die Suspension zentrifugiert und das Zentrifugat verworfen. Das Sediment wurde dann mit deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und rezentrifugiert. Diese Waschprozedur wurde zweimal wiederholt. Schließlich wurde das Sediment für 20 h bei 75°C im Trockenschrank getrocknet. Die so gewonnenen Pulverproben wurden mit dem Namenszusatz „w/o SiO₂“ gekennzeichnet und in ausgewählten Charakterisierungsverfahren als Vergleich herangezogen.

3.5 Oberflächenaktivierung der Eisenoxid-basierten Nanopartikel mit Silanen

Eine Oberflächenaktivierung der Eisenoxid-basierten NP ist die Voraussetzung für ihre spezifische Funktionalisierung im Hinblick auf beispielsweise biomedizinische Applikationen. Zur Evaluierung der Aktivierbarkeit der NP durch Silanisierung wurden zwei Organosilane eingesetzt: das (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan (APTMS; Reinheit 97%, Art.-Nr. A11284, Alfa Aesar, Karlsruhe) und das [3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilan (EPTMS; Reinheit 97%, Art.-Nr. A18431, Alfa Aesar, Karlsruhe). Jeweils 2,5 mmol des entsprechenden Silans wurden in 50 ml wasserfreiem Toluol (Reinheit 99,5%, Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland; gelagert über einem Molekularsieb 0,3 nm, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) gelöst. Dazu wurden jeweils 551 μl EPTMS (Dichte $\rho = 1,07 \text{ g ml}^{-1}$, molare Masse $M = 236 \text{ g mol}^{-1}$) bzw. 435 μl APTMS ($\rho = 1,02 \text{ g ml}^{-1}$, $M = 179 \text{ g mol}^{-1}$) abpipettiert. Zu diesen Silan-Lösungen wurden je 500 mg des zu prüfenden Nanopulvers gegeben und für 5 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspensionen wurden anschließend für weitere 18 h in einem Exzenter (Vortex Genius 3, IKA Werke, Staufen, Deutschland) geschüttelt und danach in einer Zentrifuge (Heraeus Megafuge 16, Thermo Scientific, Waltham) bei 3000 U min^{-1} zur Sedimentation gebracht. Das Sediment wurde dreimal mit reinem Toluol gewaschen und rezentrifugiert, bevor es für 15 h bei 75°C im Trockenschrank getrocknet wurde.

3.6 Charakterisierung der Nanopulver

3.6.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur morphologischen Untersuchung der Nanopulver wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (JEM3010, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) mit 300 kV Beschleunigungsspannung, ausgestattet mit einer CCD Kamera, verwendet. Die Pulverproben wurden auf zwei verschiedene Arten präpariert. Zum einen wurden die verwendeten Probenträger (Kupfernetzchen mit Kohle- oder Kohlelochfilm, Durchmesser 3,05 mm, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) direkt im Aerosolstrom der LAVA-Anlage belegt. Zum anderen wurden je 10 mg bis 20 mg der zu untersuchenden Nanopulverprobe in 10 ml Ethanol (Reinheit 98%, Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland) suspendiert und für 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Unmittelbar danach wurden drei Tropfen der Suspension auf den Rand des auf einem Zellstofffilter liegenden Kupfernetzchens pipettiert. Nach einer Trocknungszeit von 1 h wurden alle Proben bei drei verschiedenen Vergrößerungen im Transmissionselektronenmikroskop untersucht: 10.000-fache Vergrößerung zur Begutachtung der Belegungsdichte, der Agglomeratgrößen und -strukturen, 40.000-fache Vergrößerung zur Untersuchung von Teilbereichen der Agglomerate, der Agglomerationsart

sowie zur Größenmessung der Partikel und 120.000-fache Vergrößerung zur Betrachtung einzelner Partikel und ihrer Facettierung. Geeignet orientierte Einzelpartikel wurden bei Vergrößerungen über 300.000 hochaufgelöst mikroskopiert (HRTEM), um periodische Atomlagen, die Netzebenen, abzubilden. Selektierte HRTEM-Mikrografien wurden dann zur Auswertung Fourier-transformiert (Programm DigitalMicrograph 3.9.0, Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA). Die transformierten Abbildungen zeigten Punkte oder Punktmuster. Jeder Punkt und jedes Punktepaar (Punkt und dessen Spiegelung am Ursprung in der Bildmitte) entspricht dabei einer Periodizität im Originalbild. Die Entfernung eines Punktes vom Ursprung entspricht der Länge der zugrundeliegenden Periode, also einem Netzebenenabstand. Die Richtung der Verbindungslinie vom Ursprung zu einem Punkt gibt die Richtung des Normalenvektors auf der entsprechenden Netzebene an. Anhand der Punktmuster lassen sich eine Vielzahl von Netzebenenabständen bestimmen. Die Analogie zu Elektronenbeugungsmustern ist offensichtlich, allerdings werden bei der Fourier-Transformation auch Netzebenen sichtbar, die mit Elektronenbeugungsexperimenten nicht detektiert werden können. So können beispielsweise im Falle des ϵ -Fe₂O₃ (Raumgruppe *Pna2₁*) die Netzebenen (012), (021) und (032) in Elektronenbeugungsmustern aufgrund einer Auslöschung nicht beobachtet werden. Diese zonale Auslöschung mit der Bedingung (*0kl*) und $k+l \neq 2n$ geht hier auf die Gleitspiegelebene *n* senkrecht zur *a*-Achse zurück. Aufgrund dieses Unterschiedes zur Elektronenbeugung müssen alle Netzebenenabstände in einem Kristall, die sich aufgrund seiner Symmetrie und seiner Gitterparameter berechnen lassen, bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die so gewonnenen Informationen können dann mit den Netzebenenabständen in Frage kommender Kristallphasen verglichen werden. Dies ermöglicht zum einen die Zuordnung des untersuchten Partikels zu einer bestimmten Kristallphase, und zum anderen kann eine Aussage über seine kristallografische Orientierung bezüglich des Elektronenstrahls getroffen werden. Die Netzebenenabstände können mit einer Unsicherheit von 2% – 4% bestimmt werden. Aufgrund dieser Unsicherheit können strukturell sehr ähnliche Phasen, wie Magnetit und Maghemit, nicht mehr eindeutig zugeordnet werden.

Die statistische Bestimmung der mittleren Partikelgröße einer Nanopulverprobe stützt sich auf manuell gemessene Durchmesser (Programm DigitalMicrograph 3.9.0, Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA) von etwa 2000 Einzelpartikeln. Für facettierte Partikel wurde der Äquivalentdurchmesser d_p gemäß Abbildung 9 bestimmt. Bei den Eisenoxid-Silica-KNP wurden zusätzlich die Äquivalentdurchmesser d_d von ungefähr 1000 Eisenoxid-Domänen vermessen. Basis für die Größenbestimmungen waren etwa 30 TEM-Mikrografien (Vergrößerung 40.000-fach) je Probe für die Auswertung von d_p der Eisenoxid-NP und Eisenoxid-Silica-KNP sowie zusätzlich 20 Mikrografien (Vergrößerung 120.000-fach) je Probe

der KNP zur Bestimmung von d_d (Abbildung 9). Für die Aufnahme der erforderlichen TEM-Mikrografien wurden zwei Methoden miteinander verglichen.

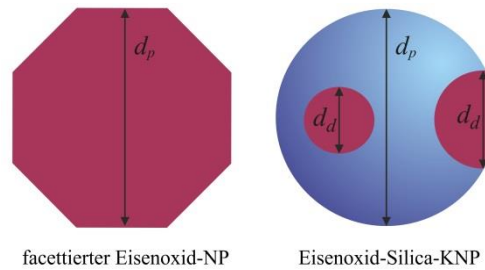


Abbildung 9: Schematische Darstellung der beobachteten Partikelmorphologien sowie der gemessenen Äquivalentdurchmesser d_p und d_d der NP bzw. der Eisenoxid-Domänen in den KNP.

Zum einen wurden für die Probenreihe H-cw/pwEO-O₂ komplette Agglomerate innerhalb eines Sektors des TEM-Probenträgers segmentweise abgebildet („Systematik I“). Da bei 40.000-facher Vergrößerung und einer Größe von etwa 10 μm je Agglomerat bereits zehn oder mehr Einzelaufnahmen anfielen, konnten nur wenige Agglomerate ausgewertet werden. Diese Methode konnte nicht auf die KNP angewandt werden, da diese sehr ausgedehnte und mehrlagige Agglomerate bildeten. Die dadurch häufig auftretende Überlagerung der Primärpartikel machte die Messung ihres Äquivalentdurchmessers unmöglich. Die zweite Methode („Systematik II“) wurde bei den Proben H-cw/pwEO-He/N₂ und M-cw/pwEO-O₂ sowie bei allen Eisenoxid-Silica-Proben angewendet. Hierbei wurden von jedem Sektor des Probenträgers fünf Mikrografien von gut voneinander unterscheidbaren Primärpartikeln aufgenommen. Somit konnten insgesamt etwa sechs verschiedene Sektoren untersucht werden.

Die Anzahl $N(x_i)$ von Partikeln bzw. Eisenoxid-Domänen mit einem Äquivalentdurchmesser innerhalb eines bestimmten Durchmesserintervalls x_i wurde als Häufigkeitswert $y(x_i)$ in Prozent über einer in n Klassen diskretisierten Durchmesserskala dargestellt. Die Breite einer Durchmesserklasse wurde für die Eisenoxid-NP und die Eisenoxid-Silica-KNP auf $x_i = 3$ nm und für die Eisenoxid-Domänen innerhalb der KNP auf $x_j = 1,5$ nm festgelegt. Dabei hängt die Anzahl n der Klassen von der Breite der Durchmesservertelung ab. Diese häufigkeitsgewichtete Verteilung q_0 der Durchmesser wurde zusätzlich in eine längen- (q_1) und eine oberflächengewichtete Verteilung (q_2) wie folgt umgerechnet:

$$q_0 \quad y_0(x_i) = \frac{N(x_i)}{\sum_{i=1}^n N(x_i)} \cdot 100\% \quad 3.2$$

$$q_1 \quad y_1(x_i) = \frac{N(x_i)x_i}{\sum_{i=1}^n N(x_i)x_i} \cdot 100\% \quad 3.3$$

$$q_2 \quad y_2(x_i) = \frac{N(x_i)4\pi x_i^2}{\sum_{i=1}^n N(x_i) 4\pi x_i^2} \cdot 100\% \quad 3.4$$

Die so darstellbaren Histogramme wurden durch eine logarithmische Normalverteilung (Gleichung 3.5) approximiert (Programm OriginPro 8.6G, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} \exp\left[-\frac{(\ln x/x_c)^2}{2w^2}\right] \quad 3.5$$

Darin sind y_0 die Basislinie, A die Fläche unter der Verteilung, w die Standardabweichung und x_c der geometrische Mittelwert der Verteilung. Zusätzlich wurden die Häufigkeiten $y_r(x_i)$ kumulativ gemäß Gleichung 3.6 dargestellt.

$$Q_r \quad Y_r(x_i) = \sum_{i=1}^n y_r(x_i) \quad 3.6$$

Aus den kumulativen Verteilungen Q_r konnten die charakteristischen Durchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} abgelesen werden. Der d_{50} Wert wird gemäß DIN 13320 als die mittlere Partikelgröße herangezogen. Zur Beurteilung der Breite einer Partikelgrößenverteilung wurde die Spanne S mit Gleichung 3.7 berechnet.

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad 3.7$$

Aus dem mittleren Partikeldurchmesser der oberflächengewichteten Verteilung $d_{50}(q_2)$ und der Dichte (Eisenoxid-NP) bzw. der gewichteten Dichte (Eisenoxid-Silica-KNP) des Materials ρ (amorphes Silica: $\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ [64], Maghemit: $\rho_{Magh} = 4,89 \text{ g cm}^{-3}$ [1]) wurde schließlich die spezifische Oberfläche S_{TEM} der Nanopulver mit Gleichung 3.8 berechnet.

$$S_{TEM} = \frac{6}{d_{50}(q_2) \rho} \quad 3.8$$

In einzelnen TEM-Mikrografien kleiner, drei-dimensionaler Strukturen bleibt unklar, ob sich Teile der Struktur oberhalb, innerhalb oder unterhalb der Fokusebene des Elektronenstrahls befinden. Aus Einzelbildern der KNP ist somit die tatsächliche, drei-dimensionale Struktur nicht ableitbar. Dafür muss der Partikel, in Analogie zur Tomographie, aus verschiedenen Perspektiven aufgenommen werden, wobei im Nachhinein die Verknüpfung der relativen Position der Strukturen mit der jeweiligen Aufnahmeperspektive Rückschlüsse auf die Dreidimensionalität des Partikels zulassen. Durch eine Kippung des TEM-Probenhalters mit anschließender

Repositionierung des abzubildenden Objekts konnte eine definierte Drehung des Partikels erreicht werden. Dabei wurden Einzelbilder unter verschiedenen Kippwinkeln angefertigt.

3.6.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) an Pulvern

Die qualitative und quantitative Bestimmung der in den hergestellten Proben enthaltenen Kristallphasen fand mittels XRD statt. Dafür kam ein Diffraktometer (D5000, Siemens AG, München, Deutschland) in Bragg-Brentano-Anordnung zum Einsatz. Die Röntgenröhre war mit einer Kupferkathode (CuK_α , $\lambda = 0,15413 \text{ nm}$) ausgestattet, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA betrieben wurde. Zusätzlich wurde ein Graphit-Monochromator vor dem Proportionalzählrohr angebracht, um die Röntgenfluoreszenz-Strahlung eisenhaltiger Proben zu unterdrücken. Die Messpunkte wurden in einem Beugungswinkel- (2θ -)Bereich von 10° bis 65° in Inkrementen von $0,02^\circ$ aufgenommen. Die Messzeit pro Inkrement betrug 15 s. Die instrumentelle Verbreiterung Δ_I der Halbwertbreiten der Beugungsreflexe wurde mit einer kristallinen LaB_6 -Probe zu $\Delta_I = 0,12^\circ$ bestimmt. Diese bleibt in guter Näherung über dem betrachteten 2θ -Bereich konstant. Die Kristallitgrößen $L_{(hkl)}$ wurden mit der Scherrer-Gleichung (Gleichung 3.9) abgeschätzt, wobei für den Formfaktor K unter Annahme sphärischer Kristallite ein Wert von 0,89 gewählt wurde.

$$L(hkl) = \frac{K \lambda}{\cos(\theta) \sqrt{\Delta_{(hkl)}^2 - \Delta_I^2}} \quad 3.9$$

Zur quantitativen Bestimmung der in den reinen Eisenoxid-Nanopulvern vorhandenen Kristallphasen wurden Rietveld-Anpassungen der XRD-Diagramme durchgeführt (Programmpaket „General Structure Analysis System“ GSAS/EXPGUI [65]). [66, 67] Diese Methode arbeitet nach dem Prinzip der Minimierung der Fehlerquadratsumme D (*least squares*-Methode), die sich aus der Summe der Einzeldifferenzen aus gemessener Intensität y_{io} und berechneter Intensität y_{ic} des Datenpunkts i , gewichtet mit dessen Standardabweichung σ_i^2 ergibt.

$$D = \sum_i 1/\sigma_i^2 (y_{io} - y_{ic})^2 \quad 3.10$$

In die Berechnung der Intensität y_{ic} fließen unter anderem der Strukturfaktor F_{hkl} , der die Informationen über Kristallbasis und Symmetrie enthält, die gewählte Pseudo-Voigt-Profilfunktion, die berechnete Position des (hkl) -Reflexes, die Untergrundintensität, welche durch ein Polynom 5. Grades bestimmt wurde und ein entsprechender Skalierungsfaktor mit ein. Im Zuge einer Anpassung erfolgte im ersten Schritt die Freigabe der Variablen der Hauptphase Maghemit in folgender Reihenfolge: Untergrund, Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Parameter

des Pseudo-Voigt-Profiles, Besetzung der Oktaederlücken (Tabelle 2). Daraufhin wurde die Sekundärphase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zugeschaltet und der Skalierungsfaktor sowie die Gitterkonstanten angepasst, wobei die Profilparameter denen der Hauptphase gleichgesetzt wurden. Die Wichtung der Phasen innerhalb eines Diffraktogramms drückt sich in den Skalierungsfaktoren aus und kann damit zur Quantifizierung des Massenanteils der jeweiligen Phase herangezogen werden. Die Atompositionen blieben während der Anpassungen unberührt, da deren Variation Einfluss auf die Reflexintensität und damit auch auf den Skalierungsfaktor hat. Eine solche Korrelation sollte bei der Bestimmung von Phasenanteilen vermieden werden. Die Qualität der Anpassungen wurde zum einen mit dem Parameter χ^2 (Anpassungsgüte oder *goodness of fit*) beurteilt, der nach Gleichung 3.11 berechnet wird:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i 1/\sigma_i^2 (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \frac{D}{N - P} \quad 3.11$$

Dabei ist N die Zahl der gesamten Datenpunkte eines Diffraktogramms und P die Anzahl der variierten Parameter. Zum anderen wurde der *residual factor* oder R-Faktor benutzt, um die Qualität der Übereinstimmung der beobachteten (F_{obs}) und berechneten (F_{calc}) Strukturaktoren folgendermaßen zu prüfen (Gleichung 3.12):

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|} \quad 3.12$$

Das wichtigste Kriterium, um eine Anpassung zu evaluieren, ist der grafische Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Diffraktogramm sowie die grafische Darstellung der Differenz beider Diffraktogramme. Diese Darstellungen sind in Anhang A3 gezeigt. Der Gitterparameter a des Maghemit im Falle der KNP wurde mithilfe des (311)-Reflexes nach Gleichung 3.13 bestimmt, wobei eine konstante 2θ -Verschiebung von $0,06^\circ$ berücksichtigt werden musste. Ursache dafür ist eine vom Idealzustand abweichende Goniometergeometrie, die durch die Messung des Diffraktogramms eines LaB₆-Standardpulvers bestimmt wurde.

$$a = \sqrt{d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2)} \quad 3.13$$

Der Netzebenenabstand d_{hkl} berechnet sich aus der Bragg-Bedingung (Gleichung 3.14).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 3.14$$

Darin ist n die Ordnung des gebeugten Strahls, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ ihr Einstrahlwinkel.

3.6.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Hysterese der Eisenoxid- und der Eisenoxid-Silica-Nanopulver wurde mit einem Vibrationsmagnetometer (MicroMag 3900, Princeton Measurement Corporation, Princeton, NJ, USA) gemessen. Dafür wurden 2 mg – 5 mg einer Pulverprobe in einem fest verschlossenen Glasröhrchen mittels eines Vibrators zwischen den konischen Polschuhen eines Elektromagneten in Schwingung versetzt. Das Feld des Elektromagneten magnetisiert die Probe, deren Schwingung in den Induktionsspulen eine Spannung erzeugt. Die Stärke dieser Spannung ist proportional zum magnetischen Moment der Probe, welches wiederum vom Erregerfeld des Elektromagneten abhängt. Damit kann die Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bestimmt werden. Aus einer so gemessenen Hysteresekurve lassen sich M_S , H_C und M_R ablesen und die relative Remanenz M_R/M_S berechnen. Der Elektromagnet kann ein maximales Erregerfeld von 1,1 T erzeugen.

3.6.4 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Das Absorptionsverhalten der Eisenoxid-, der Eisenoxid-Silica- sowie der silanisierten Eisenoxid-Silica-Pulver im infraroten Wellenlängenbereich (2,5 μm – 25 μm) wurde mit einem Fourier-Transformations-Infrarot- (FTIR-)Spektrometer (Alpha-P, Bruker, Billerica, MA, USA) untersucht. Dazu wurden zwei verschiedene Messmodi verwendet. Zum einen wurde die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) einer auf die Oberfläche eines Zinkselenidprismas gepressten, reinen Nanopulverprobe gemessen. Zum anderen wurde die diffuse Reflexion einer losen Pulveraufschüttung gemessen. Diese wurde aus 95% Kaliumbromid-Pulver (KBr für IR-Spektroskopie, Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland) und 5% der Nanopulverprobe (jeweils Massenanteile) hergestellt, die in einem Achatmörser fein zerrieben wurden. Die Pulvermischung wurde in den Probeniegel gefüllt und ihre Oberfläche durch Abstreichen mit einem Spatel geebnet. In beiden Modi wurde vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum gemessen, das von dem entsprechenden Probenspektrum subtrahiert wurde. Die finalen Spektren wurden durch Mittelung von 100 Einzelspektren erhalten, die jeweils in Absorption mit einer Wellenzahlauflösung von 2 cm^{-1} gemessen wurden. Um die in diffuser Reflexion gemessenen Spektren korrekt darzustellen, d.h. um eine lineare Abhängigkeit der diffus reflektierten Intensität von der Menge des reflektierenden Mediums zu erhalten, wurde eine Kubelka-Munk-Transformation gemäß Gleichung 3.15 durchgeführt.[68]

$$f(R_\infty) = \frac{1 - R_\infty}{2R_\infty} = \frac{K}{S_m} = \frac{2,302\epsilon c}{S_m} \quad 3.15$$

Die Kubelka-Munk-Funktion $f(R_\infty)$ stellt eine lineare Beziehung zwischen der Absorption K , der diffusen Reflexion R_∞ und der Konzentration c der Probe im IR-optisch inaktiven Material her. Wobei S_m das Streumodul und ε den Absorptionskoeffizient der Probe beschreibt. An allen gemessenen Spektren wurde eine Basislinienkorrektur mittels eines Polynoms 5. Grades durchgeführt.

3.6.5 Optische Emissionsspektrometrie

Die Bestimmung der Massenanteile von Eisenoxid und Siliciumdioxid in den Eisenoxid-Silica-Nanopulvern wurde mithilfe optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; 725-ES, Varian Inc., Palo Alto, CA, USA) durchgeführt. Dazu wurden die Proben aufgeschlossen, indem jeweils 100 mg Pulver mit 10 ml 1 M NaOH-Lösung (Suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) versetzt und für 2 h auf 80°C erhitzt wurden. Diese Suspensionen wurden dann mit 10 ml 32% HCl-Lösung versetzt (Suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) und wiederum für 2 h auf 80°C erhitzt. Schließlich wurde die so gewonnene klare Lösung im Verhältnis 1:100 mit deionisiertem Wasser verdünnt. Die Eichung des Spektrometers fand mit Elementstandards für die OES-Spektroskopie (Eisen und Silicium, 1000 mg/l, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) statt. Je Pulverprobe wurden drei Analysen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Als Fehler wurden die Standardabweichungen der Mittelwerte angegeben.

3.6.6 Stickstoffadsorption zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen

Die spezifische Oberfläche der Eisenoxid- und der Eisenoxid-Silica-Nanopulver wurde mittels Stickstoffadsorption nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt. Dafür wurden jeweils 200 mg des Nanopulvers abgewogen und für 24 h bei 200°C im Vakuum getempert, um die Partikeloberflächen von Adsorbaten zu befreien. Anschließend wurden die Adsorptionsisothermen von Stickstoff bei verschiedenen Stickstoffpartialdrücken mit einem BET-Oberflächenanalysator (Gemini 2370, Micromeritics Co., Norcross, GA, USA) gemessen.

3.6.7 Oberflächenladung (ζ -Potential)

Die Oberflächenladung der im wässrigen Medium suspendierten NP wurde über ihre Bewegung innerhalb eines elektrischen Feldes durch dynamische Lichtstreuung (DLS) bestimmt (Zetasizer Nano, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). Dafür wurden je Pulverprobe 5 – 6 Dispersionen mit einem Partikelmassegehalt von 0,5% angefertigt. Diese wurden dann mit 1 M HCl- oder 1 M NaOH-Lösung (Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland) auf den gewünschten pH-Wert gebracht. Vor Messbeginn wurde jede Probe für 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Je Probe

und pH-Wert wurden drei Einzelmessungen durchgeführt, aus denen der Mittelwert des ζ -Potentials und seine Standardabweichung berechnet wurden.

3.6.8 Elementaranalyse

Zur Quantifizierung der auf den oberflächenmodifizierten NP immobilisierten Silane wurde die Elementaranalyse eingesetzt. Dabei wurde eine geringe Menge (≈ 2 mg – ≈ 3 mg) der Pulverprobe abgewogen und in eine Zinnkapsel gefüllt. Diese wurde in den Micro-Elementaranalysator (CHN-932, Leco Corp., St. Joseph, MI, USA) eingesetzt. Durch Verbrennung bei etwa 1.000°C unter einem Überschuss an Sauerstoff entstanden die Gase CO_2 , H_2O und NO_x , die über einen Wärmeleitfähigkeitssensor quantifiziert werden konnten. Damit war es möglich den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff relativ zur jeweiligen Probenmenge zu bestimmen. Die Kohlenstoffanteile der verwendeten Silane betragen in APTMS 36,03 mg mmol^{-1} (nach Abspaltung der Methylgruppen drei C-Atome je Molekül) und in EPTMS 72,06 mg mmol^{-1} (nach Abspaltung der Methylgruppen sechs C-Atome je Molekül). Diese Anteile wurden herangezogen, um die Menge (in mg mmol^{-1}) des jeweiligen Silans im Probenpulver aus dem gemessenen Kohlenstoffgehalt der Probe zu bestimmen.

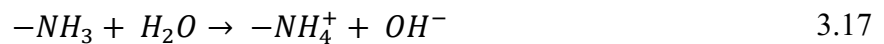
3.6.9 Chemische Analyse

Die Fe^{2+} -Gehalte der Eisenoxid-NP bzw. die Beladung der Eisenoxid-NP und der Eisenoxid-Silica-KNP mit den beiden Silanen wurden durch Titrationsverfahren bestimmt. Die Fe^{2+} -Bestimmung erfolgte über eine cerimetrische Redoxtitration. Dazu wurden 200 mg des Probenpulvers in 10 ml konzentrierter Schwefelsäure (30% Suprapur, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland; vor der Verwendung für 20 min mit Stickstoff gespült) vollständig gelöst. Die klare, leicht gelbliche Lösung wurde mit deionisiertem Wasser (vor der Verwendung für 20 min mit Stickstoff gespült) auf 250 ml aufgefüllt und in vier 50 ml Portionen aufgeteilt. Diese wurden mit jeweils 10 μl einer Ferroin-Indikatorlösung (Merck KGaA, Art.-Nr. 109161, Darmstadt, Deutschland) versetzt und anschließend unter ständigem Rühren mit einer wässrigen $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ Lösung (0,1 M Titripur, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) gegen einen Farbumschlag von orange nach blau titriert. Das Cer(IV)-sulfat dient dabei als Oxidationsmittel, welches zuerst die in der Lösung vorhandenen Fe^{2+} quantitativ zu Fe^{3+} oxidiert. Erst danach wird das im Ferroin-Indikator komplex gebundene Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert, wodurch die Farbe der Lösung von orange nach blau umschlägt. Die Ce^{4+} werden dabei zu Ce^{3+} reduziert. Der Stoffmengenanteil $\chi_{\text{Fe}^{2+}}$ [Mol%] der Fe^{2+} am gesamten Eisengehalt einer Pulverprobe wurde mit Gleichung 3.16 berechnet.

$$\chi_{Fe^{2+}} = \frac{c_M * V_M * M_{Fe_2O_3}}{m_{Fe_2O_3}} * 100\% \quad 3.16$$

Darin ist c_M [mol l⁻¹] die Konzentration der Maßlösung, V_M [l] das verbrauchte Volumen der Maßlösung, $M_{Fe_2O_3}$ [g mol⁻¹] die molare Masse einer Formeleinheit Maghemit und $m_{Fe_2O_3}$ [g] die eingewogene Masse der Analysesubstanz. Der Fe²⁺-Gehalt jeder Pulverprobe und seine Standardabweichung wurden aus der Mittelung von jeweils vier einzelnen Titrations erhalten. Diese Fe²⁺-Bestimmung unterliegt einem systematischer Fehler. Mit Beginn des Lösungsvorganges der Pulver sind die Fe²⁺ einer ständigen Oxidation durch Luft- und Lösungssauerstoff ausgesetzt. Auch ein sorgfältiges Arbeiten unter Schutzgas und mit entgasten Lösungsmitteln und Säuren gewährleistet deshalb keine verlässlichen Absolutwerte des Fe²⁺-Gehaltes. Allerdings sind die Werte untereinander vergleichbar, da sie unter reproduzierbaren Bedingungen gewonnen wurden.

Zur Bestimmung der Aminosilan-Beladungsdichte der oberflächenmodifizierten NP wurde eine potentiometrische Titration eingesetzt. Hierbei wurde der Effekt genutzt, dass Aminogruppen in wässrigen Lösungen protonieren (Reaktionsgleichung 3.17), wodurch der pH-Wert der Lösung ansteigt.



Dieser Anstieg des pH-Wertes wurde mittels HCl-Lösung bis zum Äquivalenzpunkt titriert. Verwendet wurde einen 0,01 M HCl-Lösung (Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland), deren Titer f_T vor jeder Messreihe bestimmt wurde. Dazu wurde eine wässrige Na₂CO₃-Lösung der Konzentration $c_{Na_2CO_3} = 0,001$ M (0,105 g auf 1 l deionisiertes Wasser) aus wasserfreiem Natriumcarbonat (Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland) hergestellt. 10 ml dieser Lösung (Volumen $V_{Na_2CO_3}$) wurden dann mit der HCl-Lösung der Konzentration $c_{HCl,soll} = 0,01$ M bis zum ersten Äquivalenzpunkt titriert. Aus dem verbrauchten Volumen an HCl-Lösung $V_{HCl,ist}$ und der Sollkonzentration $c_{HCl,soll}$ wurde der Titer nach Gleichung 3.18 bestimmt.

$$f_T = \frac{c_{HCl,ist}}{c_{HCl,soll}} = \frac{c_{Na_2CO_3} * V_{Na_2CO_3}}{V_{HCl} * c_{HCl,soll}} \quad 3.18$$

Für die Titration der Aminogruppen der mit APTMS silanisierten Nanopulver wurden 100 mg (Masse m_p) des Probenpulvers in 10 ml deionisiertem Wasser für 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Während der Titration wurde der pH-Wert der Lösung mit einem pH-Meter (Orion 720 A+ mit pH-Elektrode Orion 9107 BN, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) registriert. Der pH-Wert wurde gegen das verbrauchte Volumen an HCl-Lösung aufgetragen und mit einem Programm zur Datenanalyse (Programm OriginPro 8G, OriginLab Corporation,

Northampton, MA, USA) grafisch differenziert. Das Maximum des so erhaltenen Graphen gibt die Lage des Wendepunktes, also des Äquivalenzpunktes im Ausgangsgraphen, wieder. Mit dem Volumen V_{HCl} , das bis zu diesem Punkt verbraucht wurde, wurde mit Gleichung 3.19 die Stoffmenge n_{-NH_2} an APTMS und daraus dann die Beladung B [mmol g⁻¹] berechnet. Der endgültige Wert der Beladung und dessen Standardabweichung wurden aus der Mittelung dreier einzelner Titrations bestimmt.

$$B = \frac{n_{-NH_2}}{m_p} = \frac{c_{HCl} * V_{HCl} * f_T}{m_p} \quad 3.19$$

Die potentiometrische Titration des epoxyterminierten Silans EPTMS war über den Umweg einer Ringöffnungsreaktion mit Salzsäure möglich.[69] Verwendet wurde dazu eine 0,1 M HCl-Lösung, deren Titer wie oben beschrieben überprüft wurde. Je 100 mg (Masse m_p) eines silanisierten Probenpulvers wurden in 5 ml (V_{HCl}) dieser HCl-Lösung für 10 min im Ultraschallbad dispergiert und danach zur Sicherstellung einer vollständigen Reaktion für ungefähr 24 h so belassen. Bei dieser Reaktion wird pro Epoxyringspaltung ein Molekül HCl verbraucht.[69] Anschließend erfolgte die potentiometrische Titration dieser Suspension mittels kommerzieller 0,1 M NaOH-Maßlösung (NaOH, $c_{NaOH} = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Der Äquivalenzpunkt und somit das bis dahin verbrauchte Volumen V_{NaOH} an Maßlösung wurde wiederum über grafisches Differenzieren bestimmt. Die Beladung B [mmol g⁻¹] und die Stoffmenge n_{epoxy} des immobilisierten EPTMS wurden nach Gleichung 3.20 bestimmt, wobei auch hier der endgültige Wert der Beladung und dessen Standardabweichung aus der Mittelung dreier einzelner Titrations bestimmt wurden.

$$B = \frac{n_{Epoxy}}{m_p} = \frac{c_{NaOH} * (V_{HCl} - V_{NaOH})}{m_p} \quad 3.20$$

4. Ergebnisse

4.1 Synthese der Eisenoxid-Nanopulver

Die Eisenoxid-NP wurden durch die Vaporisation von Hämatit und alternativ Magnetit als AP unter Variation des Sauerstoffgehaltes der Kondensationsatmosphäre hergestellt. Die durchschnittliche Gewinnungsrate an Nanopulver bei der Hämatit-Vaporisation betrug $6,9 \text{ g h}^{-1}$ mit cw- und $3,9 \text{ g h}^{-1}$ mit pw-Laserstrahlung und bei der Magnetit-Vaporisation $6,3 \text{ g h}^{-1}$ mit cw- und $4,4 \text{ g h}^{-1}$ mit pw-Laserstrahlung (Tabelle 7). Eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Kondensationsatmosphäre konnte nicht festgestellt werden. Die Schwankungen der Einzelgewinnungsrate innerhalb der Probenreihen sind zufallsverteilt. Bei der Extraktion der Nanopulver entsteht ein systematischer Fehler, weil diese nie quantitativ vom Filter gewonnen werden können und zusätzlich ein statistischer Fehler, da der Grad der Vollständigkeit der Filterabreinigung variiert. Bereits die Farbe der Eisenoxid-NP lässt einen Zusammenhang mit dem Sauerstoffanteil in der Kondensationsatmosphäre erkennen. Unter weitestgehendem Ausschluss von Sauerstoff, d.h. bei Verwendung von Argon, Stickstoff oder Helium als Zusatzgas, entstehen schwarze Nanopulver, wird der Sauerstoffpartialdruck in der Kondensationszone erhöht, hellen sich die Farbtöne zu braun bis rostrot auf.

4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

In Abbildung 10 sind exemplarische TEM-Aufnahmen der unter Argon-Atmosphäre hergestellten Nanopulverprobe H-cwEO-O₂ 0 dargestellt. Agglomerat- und Partikelform zeigen sich unabhängig von Kondensationsatmosphäre, Laserregime und AP, weshalb auf die Darstellung von TEM-Mikrografien anderer Eisenoxid-Nanopulver verzichtet wird. Im Agglomerat bilden die Primärpartikel in sich geschlossene Ketten mit zahlreichen Verzweigungspunkten (Abbildung 10a). Dadurch entsteht ein Netz mit unregelmäßiger Maschengröße. Die Primärpartikel sind größtenteils weich agglomeriert und lassen keine verbindenden Sinterhalse erkennen (Abbildung 10b). In der 2D-Projektion der Mikrografien zeigen die NP trotz ihrer Annäherung an eine Kreisform eine ausgeprägte Facettierung. Es sind regelmäßige 8- und 6-Ecke, jedoch auch eine Vielzahl an unregelmäßigen n -Ecken erkennbar. Der mittlere Durchmesser ($d_{50}(Q_0)$) der NP beträgt nach cw-Vaporisation 21,9 nm und nach pw-Vaporisation 19,3 nm (Abbildung 10c, d). Dabei ist die Partikelgrößenverteilung nach pw-Vaporisation, trotz augenscheinlicher Unterschiede, mit einer Spanne von 1,52 etwa genauso breit wie die nach cw-Vaporisation mit einer Spanne von 1,48 (Partikelgrößenverteilungen aller Nanopulver s. Anhang A1). Im Allgemeinen ist die mittlere Partikelgröße unabhängig von der Prozessatmosphäre und beträgt nach Datenerhebung über Systematik I für die

Prozessgaskombinationen Luft/Ar/O₂ im Mittel 20,3 nm nach cw- und 16,6 nm nach pw-Vaporisation. Die zugehörigen mittleren Spannen betragen 1,58 bzw. 1,44 (Tabelle 7).

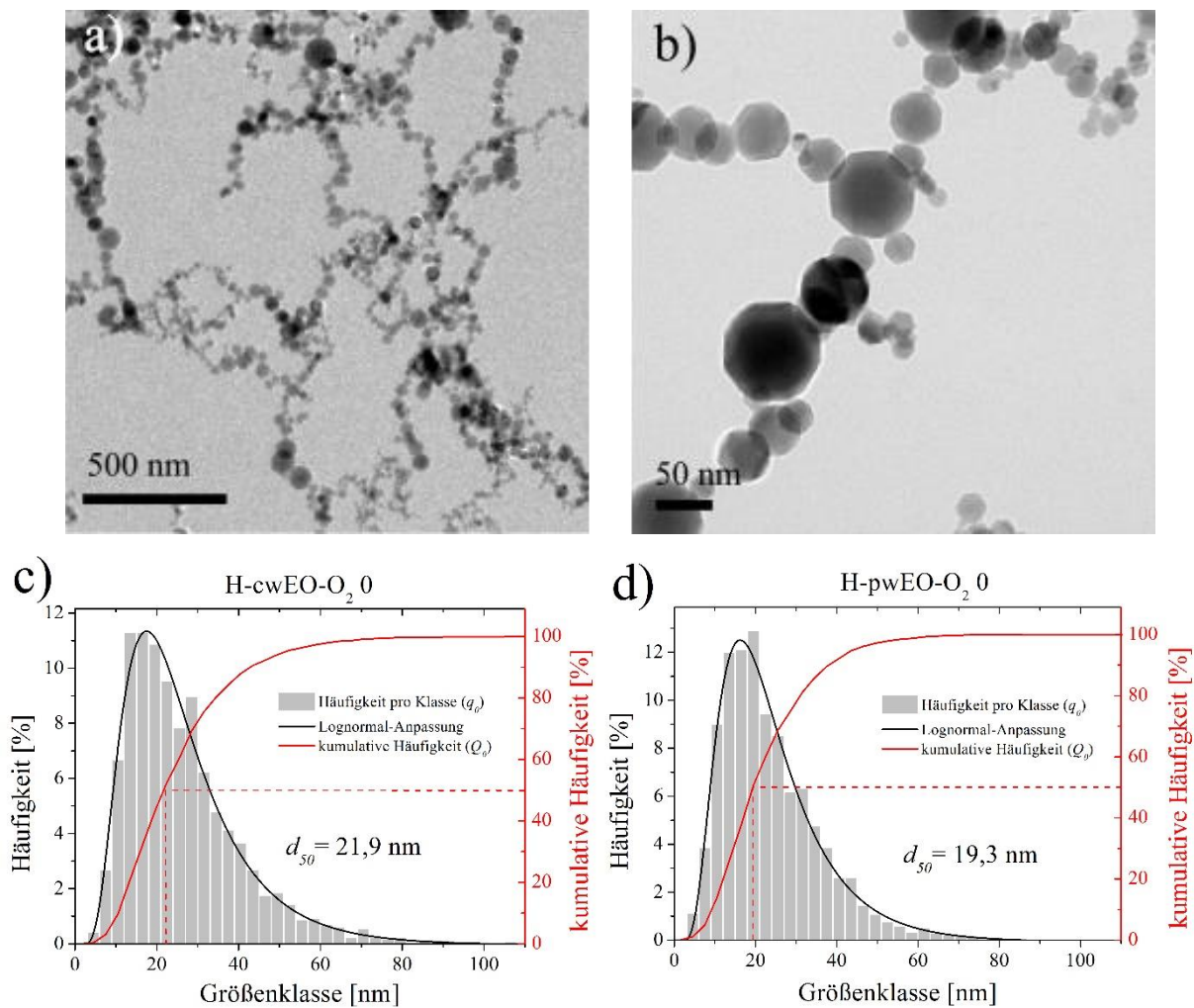


Abbildung 10: a) Typische Ketten- und Maschenbildung und b) Form der Eisenoxid-NP am Beispiel der Probe H-cwEO-O₂ 0 sowie c) die Partikelgrößenverteilungen (q_0 und Q_0) dieser Probe und d) der mit pw-Laserstrahlung hergestellten Probe H-pwEO-O₂ 0.

Erfolgt die Erhebung über Systematik II bei den Hämatit-Vaporisationen für die Gaskombinationen Luft/He/N₂ und den Magnetit-Vaporisationen mit den Zusatzgasen Luft/Ar/O₂, beträgt der gemittelte mittlere Partikeldurchmesser 25,5 nm nach cw- und 19,2 nm nach pw-Vaporisation. Die mittlere Spanne beträgt 1,30 für die cw- bzw. 1,19 für die pw-Nanopulver. Nach Vaporisation mit pw-Strahlung entstanden somit kleinere NP in engerer Größenverteilung als nach Vaporisation mit cw-Strahlung. Der Vergleich der gemittelten, mittleren Partikeldurchmesser und der zugehörigen mittleren Spannen, die durch Systematik I bestimmt wurden, mit denen, die durch Systematik II erhalten wurden, lässt einen Unterschied erkennen, dessen Ursache in der Methode der Datenerhebung selbst zu suchen ist. Systematik I ergibt größere Spannen als Systematik II und umfasst damit einen größeren Bereich an Partikeldurchmessern. Die nach Systematik I bestimmte mittlere Partikelgröße

ist damit verlässlicher als die über Systematik II bestimmte. Der Einwand, Systematik I (Erfassung aller primären Partikel eines Agglomerates) könne im Gegensatz zu Systematik II (Erfassung der primären Partikel in fünf willkürlich gewählten Agglomerat-Ausschnitten je Sektor eines TEM-Netzchens) keine statistische Mittelung über den ganzen TEM-Probenträger erreichen, wird somit entkräftet. Bei Systematik II führt die Subjektivität der Auswahl des Bildausschnitts zu Motiven mit tendenziell größeren, gut voneinander unterscheidbaren NPs. Die Partikelgrößenverteilung ist somit systematisch zu größeren Durchmesserwerten hin verschoben. Die Motivwahl der Systematik II findet jedoch, trotz ihrer Nachteile, bei der Auswertung der Durchmesserverteilungen der CoLAVA-KNP Anwendung. Eine Auszählung über Systematik I ist hier wegen der deutlich erschwerten Unterscheidbarkeit der Primärpartikel und der riesigen Agglomeratverbände nicht möglich. Bei der Auswertung der Partikelgrößenverteilungen ist generell zu beachten, dass $NP < 8$ nm durch Überlagerungen mit größeren Partikeln ununterscheidbar von ihren Nachbarn werden und dadurch in der Größenverteilung nicht repräsentativ abgebildet werden können. Der mittlere Durchmesser ist damit zusätzlich zu größeren Werten hin verschoben. Die gemessene spezifische Oberfläche der Nanopulver erreicht im Mittel einen Wert von $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei cw- und $40 - 55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei pw-Vaporisation (Tabelle 7). Der Vergleich der berechneten (S_{TEM}) und gemessenen (S_{BET}) spezifischen Oberflächen zeigt überwiegend kleinere Werte für S_{TEM} , wobei die Unterschiede bei den Nanopulvern, die über Systematik II ausgezählt wurden, größer sind (Tabelle 7). Hier offenbart sich der systematische Fehler, der zu größeren mittleren Durchmessern führt, denn er bedingt eine kleinere berechnete spezifische Oberfläche.

In Abbildung 11 sind HRTEM-Mikrografien zweier Eisenoxid-NP (Abbildung 10a, c) mit den zugehörigen Fourier-Transformationen (Abbildung 10b, d) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Facettierung der NP sowie ihr kristalliner Aufbau anhand der periodischen Strukturen im Partikelinneren. Mithilfe der Fourier-Transformation konnten die einzelnen Periodizitäten, die den Netzebenenscharen entsprechen, bestimmt werden (Tabelle 6). Diese Netzebenenabstände konnten im Falle des Partikels in Abbildung 11a eindeutig dem kubischen Kristallsystem und demzufolge den Kristallphasen Magnetit oder Maghemit zugeordnet werden. Der Partikel ist entlang der [121]-Zonenachse orientiert. Die Gitterkonstante wurde nach Gleichung 3.13 und mit dem Netzebenenabstand $d_{111} = 4,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$ zu $a = 8,30 \pm 0,1 \text{ \AA}$ bestimmt. Damit liegt sie näher am theoretischen Wert von $a = 8,33 \text{ \AA}$ für Maghemit (Magnetit $a = 8,39 \text{ \AA}$). Aufgrund des Fehlers der Methode ist eine eindeutige Zuordnung allerdings nicht möglich. Die ermittelten Netzebenenabstände des in Abbildung 11c dargestellten Partikels stimmen sehr gut mit denen des $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ überein. Der Partikel ist entlang der [100]-Zonenachse orientiert.

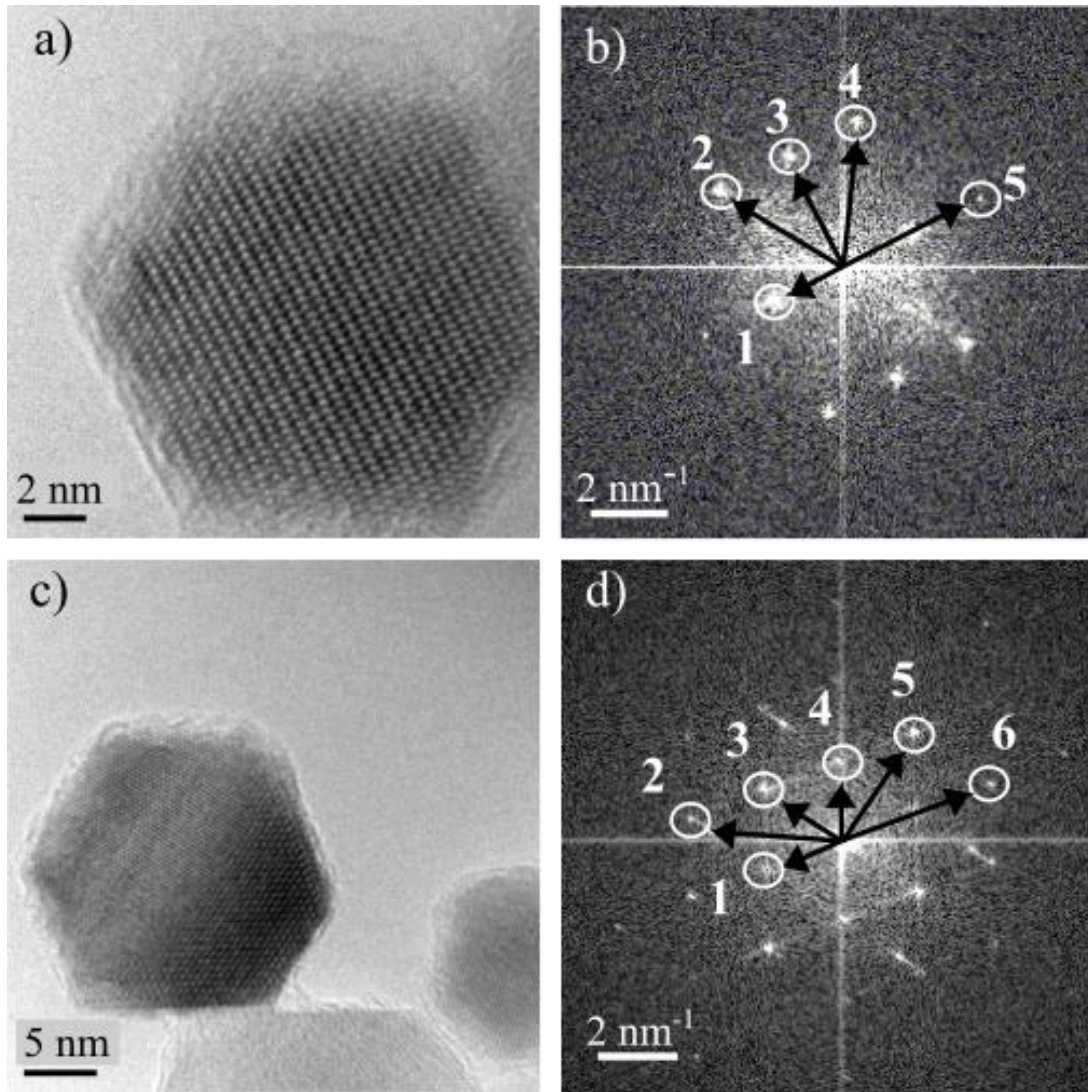


Abbildung 11: HRTEM-Aufnahmen einzelner Eisenoxid-NP a) und c) sowie deren Fourier-transformierte Abbildungen b) bzw. d); die daraus bestimmten Netzebenenabstände der NP in a) und c) sowie die Netzebenenabstände und Indizierungen der jeweils passenden Kristallstrukturen sind in e) zusammengefasst.

Tabelle 6: Netzebenen und Indizierung der in Abbildung 11 b) und d) dargestellten Fouriertransformierten.

Punkt	NP in a)	Magnetit	Maghemit	(hkl)	NP in c)	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(hkl)
	[Å]	[Å]	[Å]		[Å]	[Å]	
1	$4,8 \pm 0,1$	4,84	4,80	(111)	$4,7 \pm 0,1$	4,718	(002)
2	$2,5 \pm 0,1$	2,529	2,511	(311)	$2,6 \pm 0,1$	2,48	(032)
3	$2,4 \pm 0,1$	2,42	2,404	(222)	$4,1 \pm 0,1$	4,157	(012)
4	$2,9 \pm 0,1$	2,796	2,776	(221)	$4,0 \pm 0,1$	3,98	(021)
5	$2,3 \pm 0,1$	2,332	2,310	(320)	$2,9 \pm 0,1$	2,96	(013)
6	-	-	-	-	$2,4 \pm 0,1$	2,55	(023)

In Hochauflösung können zusätzlich zu den homogenen periodischen Strukturen innerhalb der Partikel (Abbildung 10b) auch Partikel mit Inhomogenitäten oder „Streifenmustern“ auftreten. Der Bruch der Netzebenenperiodizität ist in Abbildung 12a) und b) durch eine weiße Linie, die den Netzebenen folgt, dargestellt. Diese Inhomogenitäten sind auf Baufehler im Kristall, die zu Versetzungen führen, zurückzuführen. Eisenoxid-NP, die aus mehreren Domänen unterschiedlicher Kristallphasen bestehen, konnten trotz intensiver und gezielter Suche nicht gefunden werden.

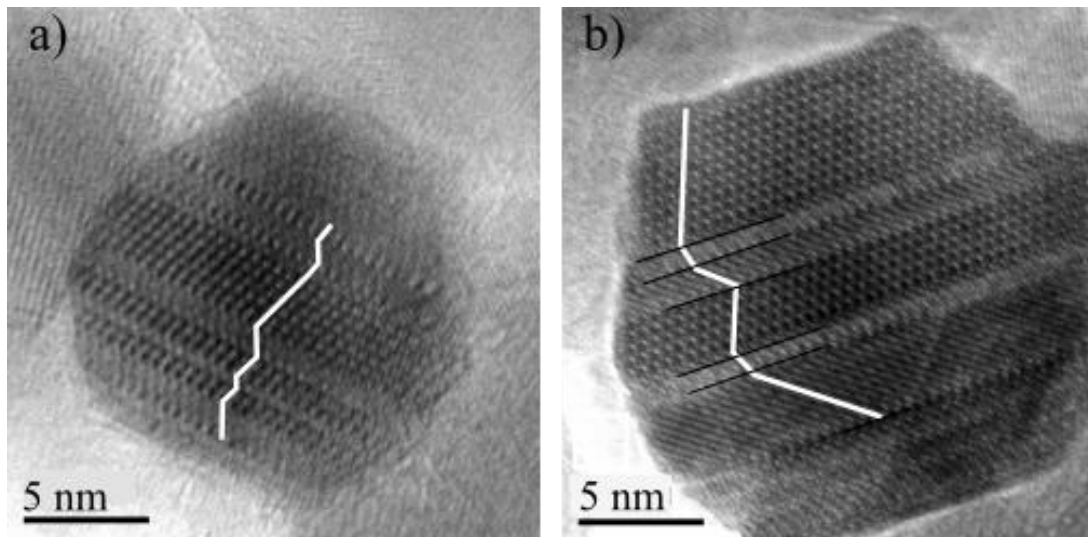


Abbildung 12: HRTEM-Mikrografien von Eisenoxid-NP mit Baufehlern; die Versetzungen sind deutlich anhand des Bruches in der Periodizität zu erkennen.

Tabelle 7: Eigenschaften der Eisenoxid-NP – Vaporisationsrate V_r , mittlere NP-Durchmesser $d_{50}(Q_0)$ und $d_{50}(Q_1)$, Spanne S der Größenverteilung Q_0 , mittlere Kristallitgröße $L_{(311)}$, berechnete und gemessene spezifische Oberflächen S_{TEM} bzw. S_{BET} , molarer Fe^{2+} -Anteil, Sättigungsmagnetisierung M_S , Koerzitivität H_C und relative Remanenz M_R/M_S .

Probenname	V_r [g h ⁻¹]	$d_{50}(Q_0)$ [nm]	$S(Q_0)$	$d_{50}(Q_1)$ [nm]	$L_{(311)}$ (nm)	S_{TEM} [m ² g ⁻¹]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	Fe^{2+} [Mol%]	M_S [Am ² kg ⁻¹]	H_C [kA m ⁻¹]	M_R/M_S
H-cwEO-O ₂ 0	7,0	21,9±0,3	1,4[8]	29,0±0,4	26,[5]	33,2	35,5[6]	4,8[8]	72,2[3]	11,2[3]	0,26[2]
H-cwEO-O ₂ 14	7,4	20,8±0,4	1,7[2]	29,2±0,4	29,[0]	32,2	30,8[2]	4,2[1]	71,2[4]	11,0[2]	0,27[8]
H-cwEO-O ₂ 21	7,3	20,7±0,5	1,4[3]	26,9±0,4	24,[0]	36,4	38,9[0]	2,4[1]	56,9[1]	10,4[3]	0,26[4]
H-cwEO-O ₂ 47	7,4	18,5±0,4	1,6[8]	25,8±0,4	20,[2]	36,9	33,9[3]	0,1[3]	38,5[5]	15,8[4]	0,25[6]
H-cwEO-O ₂ 100	6,7	20,7±0,3	1,5[9]	27,3±0,4	18,[8]	35,9	33,2[6]	0,01[2]	37,8[2]	16,5[5]	0,25[5]
H-cwEO-He	6,3	26,1±0,4	1,2[9]	31,5±0,5	30,[8]	32,2	38,8[0]	4,5[2]	67,6[3]	10,3[1]	0,23[8]
H-cwEO-N ₂	6,5	25,6±0,3	1,2[7]	31,3±0,5	32,[5]	32,6	36,0[4]	4,3[1]	68,2[1]	11,4[4]	0,25[9]
M-cwEO-O ₂ 14	6,6	28,9±0,3	1,2[5]	34,5±0,5	35,[8]	31,4	34,9[1]	4,0[3]	70,7[3]	9,7[1]	0,24[1]
M-cwEO-O ₂ 21	5,6	23,8±0,4	1,4[2]	30,3±0,4	29,[3]	32,8	35,8[0]	2,5[2]	59,4[2]	10,4[3]	0,23[7]
M-cwEO-O ₂ 47	6,7	24,3±0,4	1,2[6]	29,7±0,4	25,[1]	35,0	38,0[9]	0,21[2]	42,2[4]	15,7[1]	0,24[1]
H-pwEO-O ₂ 0	3,6	19,3±0,3	1,5[2]	25,7±0,4	21,[4]	38,1	40,0[2]	4,3[1]	71,4[5]	9,8[3]	0,26[8]
H-pwEO-O ₂ 14	3,7	18,2±0,4	1,4[9]	24,2±0,4	23,[0]	40,3	42,2[0]	5,0[3]	68,9[7]	9,9[2]	0,25[5]
H-pwEO-O ₂ 21	3,9	14,8±0,3	1,4[3]	18,4±0,3	20,[0]	55,0	50,2[8]	2,5[9]	58,8[6]	8,3[4]	0,22[9]
H-pwEO-O ₂ 47	3,7	15,0±0,3	1,4[7]	19,7±0,3	14,[2]	50,9	51,6[8]	0,03[2]	37,1[3]	11,4[1]	0,23[6]
H-pwEO-O ₂ 100	4,0	16,8±0,2	1,3[4]	20,5±0,4	13,[1]	49,0	55,1[8]	0,05[1]	34,5[2]	11,8[2]	0,22[4]
H-pwEO-He	3,6	17,8±0,3	1,1[4]	21,0±0,4	23,[7]	50,4	56,3[2]	4,6[4]	63,7[5]	7,3[1]	0,18[3]
H-pwEO-N ₂	4,0	19,9±0,3	1,1[9]	24,2±0,4	28,[0]	43,3	46,4[0]	4,4[1]	69,4[1]	9,6[1]	0,23[0]
M-pwEO-O ₂ 14	4,2	22,2±0,4	1,1[2]	26,1±0,5	28,[7]	40,8	44,4[4]	4,3[2]	69,9[2]	9,2[2]	0,22[3]
M-pwEO-O ₂ 21	4,4	19,6±0,3	1,1[8]	23,0±0,4	24,[4]	44,9	49,8[7]	2,3[3]	60,6[3]	7,2[3]	0,19[7]
M-pwEO-O ₂ 47	4,7	16,6±0,3	1,3[2]	21,2±0,4	18,[6]	47,7	56,5[5]	0,1[1]	42,4[4]	10,2[4]	0,20[5]

4.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Eisenoxid-Nanopulver, die in einer Kondensationsatmosphäre mit gegenüber Luft reduziertem bis minimiertem Sauerstoffpartialdruck mit den Zusatzgasen Ar, He oder N₂ in Kombination mit den Hintergrundgasen Ar oder Luft hergestellt wurden, zeigen in den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 13) alle dieselbe Kristallinität bzw. dieselben Kristallphasen.

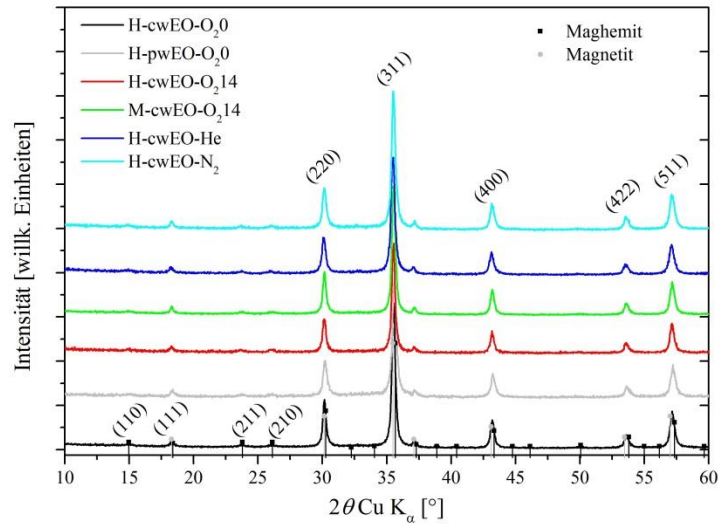


Abbildung 13: Röntgendiffraktogramme der unter minimiertem sowie bei auf 14% reduziertem Sauerstoffgehalt der Kondensationsatmosphäre (Ar, He, oder N₂ als Zusatz- und Ar oder Luft als Hintergrundgas) mit cw-Laserstrahlung hergestellten Eisenoxid-Nanopulver.

Der direkte Vergleich der Diffraktogramme der mit cw- und der mit pw-Laserstrahlung bei gleicher Gaskonfiguration hergestellten Nanopulver zeigt keinerlei sichtbare Unterschiede. Daher werden im Weiteren nur die im cw-Laserbetrieb hergestellten Eisenoxid-Nanopulver der jeweiligen Gaskonfiguration dargestellt (Abbildung 13, vollständige Darstellung s. Anhang A3). Die Kristallphasen der Nanopulver wurden als Magnetit und/oder Maghemit identifiziert, wobei sich die theoretischen Positionen der intensivsten Reflexe von Magnetit und Maghemit nur minimal unterscheiden (Abbildung 13). Daneben treten intensitätsschwache Reflexe im 2θ-Winkelbereich von 15° bis 26° auf, die bis auf den (111)-Reflex nur dem Maghemit zuzuschreiben sind. Sie wurden mithilfe der Netzebenenabstände den (110)-, (211)- und (210)-Ebenen zugeordnet, die aufgrund einer Symmetrierniedrigung von **Fd $\bar{3}m$** (Magnetit) zu **P4₁32** (Maghemit) auftreten. Maghemit kann somit eindeutig identifiziert werden, wobei die Anwesenheit von Magnetit nicht ausgeschlossen werden kann. Die Berechnung der kubischen Gitterkonstante *a* der vorliegenden Phase, unter Berücksichtigung des Fehlers in den Reflexlagen durch die vom Ideal abweichende Goniometergeometrie, ergab einen Mittelwert von 8,363 Å für die (im Vergleich zu Luft) unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck hergestellten Eisenoxid-Nanopulver (Tabelle 8). Dieser Wert zeigt sich

unabhängig von der Verwendung von Hämatit oder Magnetit als AP. Die Mittelwerte der Kristallitgrößen $L_{(311)}$ für die unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck hergestellten Nanopulver wurden anhand des (311)-Reflexes mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 3.9) zu 30 nm (cw-Vaporisation) bzw. 23 nm (pw-Vaporisation) bestimmt (**Tabelle 7**). Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes in der Kondensationszone lässt aus der Reinphase Maghemit ein Phasengemisch werden (Abbildung 14).

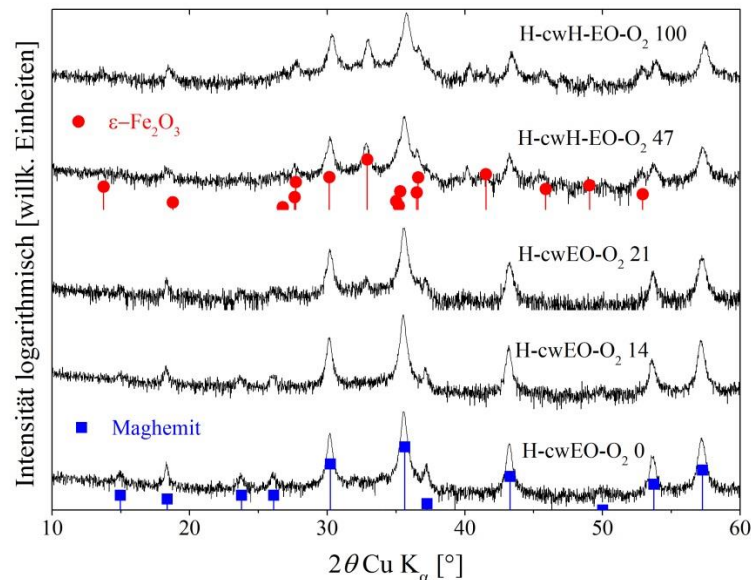


Abbildung 14: Röntgendiffraktogramme der Eisenoxid-Nanopulver in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der Kondensationszone.

Es treten zusätzliche Reflexe bei 2θ -Winkeln von 33° und 40° auf, die auf $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurückgeführt werden. Die Beugungsintensitäten dieser Phase nehmen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck kontinuierlich zu. Eine Quantifizierung des $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gehaltes wurde mittels Rietveld-Anpassung vorgenommen (Tabelle 8, grafische Darstellung s. Anhang A3). Eisenoxid-Nanopulver, die unter weitestgehendem Sauerstoffausschluss hergestellt wurden, zeigen nur einen verschwindend geringen und unter Berücksichtigung des Fehlers der Methode vernachlässigbaren Massenanteil an $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dieser steigt bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff als Zusatz- und Hintergrundgas an und erreicht schließlich 45% in dem Nanopulver, das unter maximaler Sauerstoffanreicherung der Kondensationszone hergestellt wurde (H-cwEO-O₂ 100, Tabelle 8). Die im pw-Betrieb hergestellten Nanopulver weisen stets einen geringfügig kleineren Anteil an $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Vergleich zu den im cw-Betrieb hergestellten Pulvern auf (Tabelle 8). Der Sauerstoffgehalt der Kondensationszone hat zusätzlichen Einfluss auf die Gitterkonstante a der Hauptphase Maghemit (Tabelle 8). Diese wird bei Erhöhung des Sauerstoffgehaltes kontinuierlich kleiner und erreicht ihr Minimum von $8,340 \text{ \AA}$ bei Eisenoxid-Nanopulvern, die in reiner Sauerstoffatmosphäre hergestellt wurden.

Tabelle 8: Ergebnisse der quantitativen Kristallphasenanalysen der Eisenoxid-Nanopulver aus dem LAVA-Verfahren – Massenanteil an ϵ -Fe₂O₃, Gitterkonstante a der Hauptphase Maghemit und Besetzung der Oktaederlücken (Okt.1) durch Fe³⁺ im **P4₁32**-Gitter sowie die Güteparameter der Rietveld-Anpassung χ^2 (*least squares*-Minimierung) und R (Strukturfaktoren-Anpassung).

Probenname	Massenanteil ϵ -Fe ₂ O ₃ [%]	Gitterkonstante a Maghemit [Å]	Besetzung Fe (Okt.1)	χ^2	R
H-cwEO-O ₂ 0	1,0±0,1	8,36[2]	0,62[4]	1,32	5,4
H-cwEO-O ₂ 14	2,3±0,2	8,36[1]	0,62[2]	1,34	6,1
H-cwEO-O ₂ 21	11,8±1,3	8,35[5]	0,60[4]	1,29	6,6
H-cwEO-O ₂ 47	38,4±2,0	8,34[1]	0,64[3]	1,29	7,4
H-cwEO-O ₂ 100	45,4±2,1	8,34[0]	0,65[0]	1,36	6,5
H-cwEO-He	2,9±0,3	8,36[1]	0,65[3]	1,56	5,03
H-cwEO-N ₂	1,0±0,2	8,36[4]	0,54[4]	3,02	4,89
M-cwEO-O ₂ 14	1,9±0,2	8,36[4]	0,66[3]	3,20	4,75
M-cwEO-O ₂ 21	12,3±1,1	8,35[4]	0,69[1]	1,64	6,29
M-cwEO-O ₂ 47	35,1±0,4	8,34[4]	0,68[9]	1,58	5,74
H-pwEO-O ₂ 0	0,5±0,1	8,36[2]	0,67[7]	1,27	5,35
H-pwEO-O ₂ 14	1,0±0,1	8,36[2]	0,65[6]	1,31	5,81
H-pwEO-O ₂ 21	4,3±0,3	8,35[5]	0,64[6]	1,26	7,00
H-pwEO-O ₂ 47	31,3±2,9	8,34[1]	0,69[3]	1,36	8,92
H-pwEO-O ₂ 100	33,4±2,9	8,34[0]	0,67[7]	1,33	8,58
H-pwEO-He	1,5±0,1	8,36[5]	0,72[9]	1,57	5,45
H-pwEO-N ₂	1,2±0,1	8,36[6]	0,71[1]	1,63	5,80
M-pwEO-O ₂ 14	0,9±0,1	8,36[4]	0,74[7]	1,38	3,13
M-pwEO-O ₂ 21	5,4±0,4	8,36[2]	0,70[0]	1,81	5,34
M-pwEO-O ₂ 47	25,6±2,4	8,35[1]	0,65[8]	1,70	5,05

Zusätzlich wurde die Besetzung der Oktaederlücken Okt.1 durch Fe³⁺ im Maghemitgitter (Tabelle 2) mit der Rietveld-Methode angepasst (Tabelle 8). Für die Nanopulver aus den cw-Vaporisationen errechnet sie sich im Mittel zu 0,62 und für die aus den pw-Vaporisationen zu 0,70. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Proben um diesen Mittelwert sind gleichverteilt und es findet sich keine Abhängigkeit von Kondensationsatmosphäre oder AP. Verglichen mit der Besetzung dieser Oktaederposition im kubisch-primitiven **P4₁32**-Gitter des Maghemit von $\frac{1}{3}$ sind die hier gefundenen Werte ungefähr doppelt so hoch. Die Rietveld-Anpassung an die gemessenen Diffraktogramme ist in den vorliegenden Fällen, wie die

niedrigen χ^2 -Werte zeigen, von ausreichender Qualität (Tabelle 8). Die dennoch recht hohen R -Werte der Strukturformfaktoren-Anpassung lassen sich auf das schmale 2θ -Winkelintervall, das relativ hohe Signal-Rausch-Verhältnis, besonders bei den Nanopulvern aus einem Maghemit/ ϵ - Fe_2O_3 -Phasengemisch, und die fehlende Anpassung der Atompositionen zurückführen. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in der Kondensationszone nimmt die Kristallitgröße der Hauptphase Maghemit ab. Beim höchsten Sauerstoffpartialdruck erreicht sie ihre minimalen Werte von 18,8 nm für die mit cw-Laserstrahlung hergestellten und von 13,1 nm für die mit pw-Strahlung hergestellten Eisenoxid-Nanopulver (H-cwEO- O_2 100 bzw. H-pwEO- O_2 100, Tabelle 7).

4.1.3 Vibrations-Magnetometrie

Die höchsten Sättigungsmagnetisierungen M_S von etwa $70 \text{ Am}^2 \text{ g}^{-1}$ werden von den unter minimiertem Sauerstoffpartialdruck mit cw-Strahlung hergestellten Eisenoxid-Nanopulvern erreicht, wobei die pw-Pulver stets geringfügig kleinere Werte aufweisen (Tabelle 7). Wird der Sauerstoffgehalt der Kondensationszone kontinuierlich erhöht, sinkt die Sättigungsmagnetisierung und erreicht bei maximalem Sauerstoffpartialdruck ein Minimum von $37,8 \text{ Am}^2 \text{ g}^{-1}$ (H-cwEO- O_2 100). Gleichzeitig steigt die Koerzitivität für die im cw-Betrieb hergestellten Nanopulver von $11,2 \text{ kA m}^{-1}$ bei minimiertem Sauerstoffpartialdruck (H-cwEO- O_2 0) auf $16,5 \text{ kA m}^{-1}$ bei maximalem Sauerstoffpartialdruck in der Kondensationszone (H-cwEO- O_2 100). Die Koerzitivität der mit pw-Strahlung hergestellten Nanopulver ist wiederum geringfügig kleiner als die der mit cw-Strahlung hergestellten Pulver. Die relative Remanenz M_R/M_S beschreibt die Öffnung der Hystereseschleife. Im Mittel beträgt M_R/M_S für die Eisenoxid-Nanopulver aus der cw-Vaporisation 0,25 und für die aus der pw-Vaporisation 0,22 (Tabelle 7). Erwähnenswert kleine relative Remanenzen von 0,23 (cw-Vaporisation) bzw. 0,18 (pw-Vaporisation) weisen die Nanopulver auf, die mit Helium als Zusatzgas hergestellt wurden. Eine weitere Auffälligkeit zeigt sich beim Verlauf der Hysterese, der unter sauerstoffreicher Atmosphäre hergestellten Eisenoxid-Nanopulver (Abbildung 15). Während sich die Magnetisierungskurven der Proben, die bei niedrigem Sauerstoffgehalt der Kondensationszone hergestellt wurden, beim positiven und negativen Durchlaufen des Erregerfeldes H schnell einander annähern und somit die Hysterese im Bereich niedriger Feldstärke stattfindet, bleiben die Kurven der Proben, die bei hohem Sauerstoffgehalt der Kondensationszone hergestellt wurden, sehr lange geöffnet und stellen somit eine ausgeprägte, aber untypische Hysterese dar. Dieses Verhalten schlägt sich allerdings nicht in den magnetischen Kenngrößen, Sättigungsmagnetisierung M_S , Koerzitivität H_C und relative Remanenz M_R/M_S , nieder (Tabelle 7).

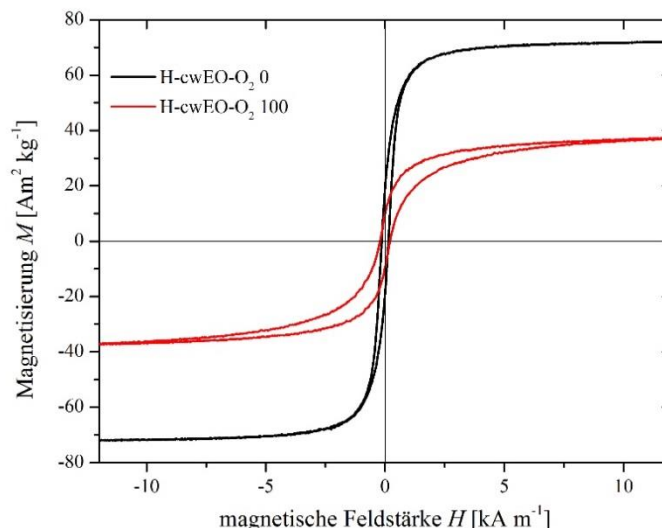


Abbildung 15: Magnetisierungskurven der bei minimiertem (schwarz) und bei maximalem Sauerstoffpartialdruck in der Kondensationszone (rot) mit cw-Laserstrahlung hergestellten Eisenoxid-Nanopulver.

4.1.4 Chemische Analyse

Der Fe^{2+} -Gehalt der Eisenoxid-Nanopulver wurde chemisch mithilfe einer Redox-Titration bestimmt (Tabelle 7). Die Proben, die bei minimiertem Sauerstoffpartialdruck hergestellt wurden weisen den höchsten Fe^{2+} -Anteil am Gesamteisengehalt von $\approx 5 \text{ Mol}\%$ auf (Abbildung 16). Bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes in der Kondensationszone sinkt der Fe^{2+} -Anteil schnell ab und ist bei Sauerstoffgehalten der Kondensationsatmosphäre von 47% und 100% nicht mehr nachweisbar. Das Laserregime und die Wahl des AP haben keinen Einfluss auf den Fe^{2+} -Gehalt der Eisenoxid-Nanopulver.

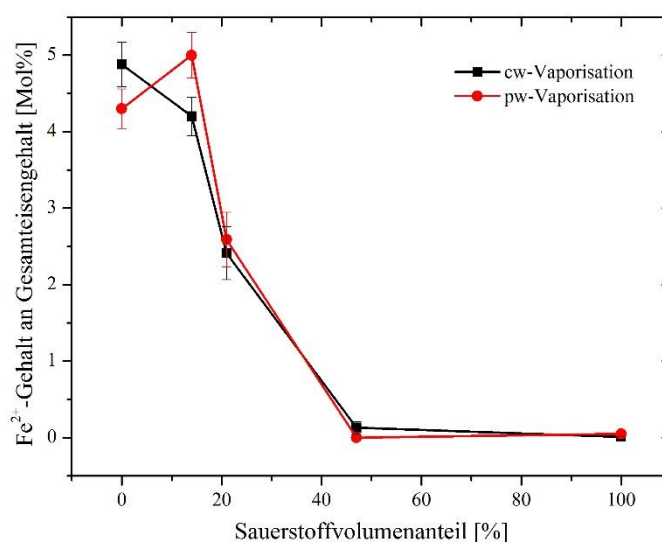


Abbildung 16: Entwicklung des molaren Fe^{2+} -Anteils am Gesamteisengehalt der Eisenoxid-Nanopulver in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil in der Kondensationszone.

4.2 Synthese der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver

Die Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver wurden durch Vaporisation von Pulvermischungen aus Hämatit und α -Quarz bei gleichbleibender Kondensationsatmosphäre aus Luft als Hintergrund- und Argon als Zusatzgas hergestellt. Dabei wurde der Eisenoxidgehalt der Ausgangsmischungen sukzessive gesteigert. Die erzielten Gewinnungsraten waren für die niedrigsten Eisenoxidgehalte der Ausgangsmischung mit etwa 35 g h^{-1} bei cw-Vaporisation und 19 g h^{-1} bei pw-Vaporisation am höchsten (Tabelle 10). Mit steigendem Eisenoxidgehalt der Ausgangsmischung sank die Gewinnungsrate bis auf schließlich $7,9 \text{ g h}^{-1}$ für die cw- und $5,3 \text{ g h}^{-1}$ für die pw-Vaporisation bei maximalem Eisenoxidgehalt. Bei niedrigem Eisenoxidgehalt der Ausgangsmischung entstehen hellgraue Nanopulver. Mit steigendem Eisenoxidgehalt wird deren Farbton dunkler, bis ab einem Massenanteil von 80% Eisenoxid (KP80) in der Ausgangsmischung schwarze KNP entstehen, die farblich nicht mehr von den reinen, unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck hergestellten Eisenoxid-Nanopulvern zu unterscheiden sind.

4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

In Abbildung 17 sind TEM-Mikrografien der mit einem Massenanteil von 33% Eisenoxid in der Ausgangsmischung hergestellten Kompositnanopulver (cwKP33, pwKP33) exemplarisch dargestellt. Äußere Morphologie und Agglomeratstruktur der KNP sind unabhängig vom Eisenoxidgehalt der Ausgangsmischung. Die KNP neigen zu einer Haufenagglomeration und weniger zur Schleifenbildung, wie im Falle der Eisenoxid-NP (Abbildung 17b). Die Primärpartikel sind ausschließlich rund und überwiegend weich agglomeriert, lediglich vereinzelt sind Feststoffbrücken zwischen kleineren KNP zu finden.

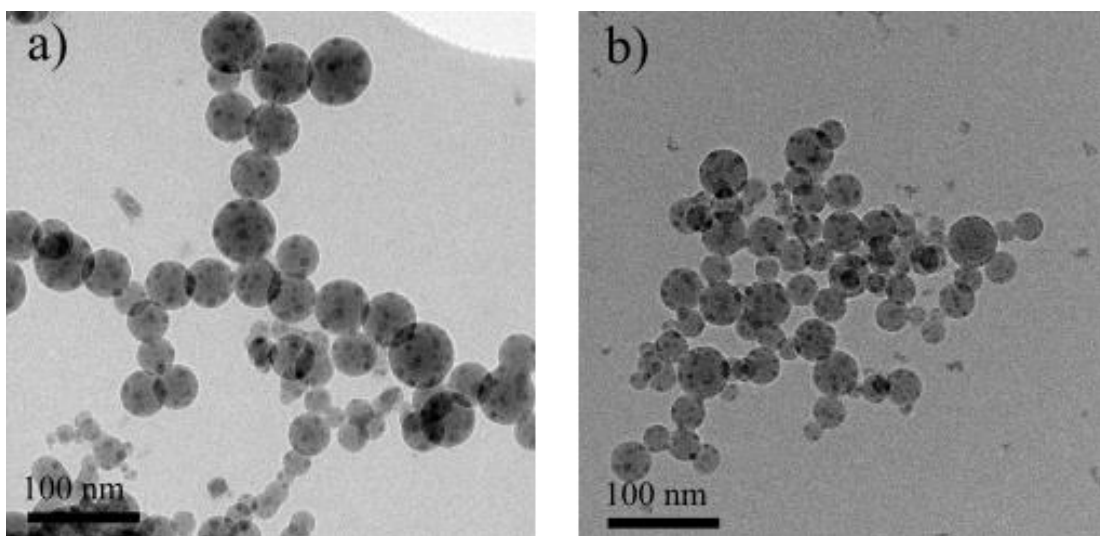


Abbildung 17: TEM-Mikrografien der Kompositnanopulver a) cwKP33 und b) pwKP33.

Bei hohen Auflösungen wurde beobachtet, dass sich die in den Mikrografien hellere Matrix unter Einwirkung des Elektronenstrahls veränderte. Demzufolge können beobachtete Sinterhalse zwischen den KNP auch durch Elektronenstrahlsintern verursacht worden sein. Die primären KNP sind auffällig strukturiert (Abbildung 17a, b). Sie bestehen aus der runden, helleren Matrix innerhalb derer mehrere kleinere, runde, dunklere Domänen eingelagert sind. Das Laserpulsregime hat keinen Einfluss auf die intrapartikuläre Struktur der KNP, weshalb sich die weiteren Betrachtungen auf die mit cw-Laserstrahlung hergestellten Kompositnanopulver beschränken. Anzahl und Größe der dunkleren Domänen verändern sich bei Erhöhung des Eisenoxidgehaltes der Ausgangsmischungen (Abbildung 18). Bis zu einem Eisenoxidmassenanteil von 50% in der Ausgangsmischung bleibt die Multidomänenstruktur erhalten (Abbildung 18b). Dabei wachsen die Domänen, während ihre Anzahl pro Primärpartikel sinkt. Ab einem Massenanteil von 66% Eisenoxid in der Ausgangsmischung (cwKP66) tritt zusätzlich zur Multidomänenstruktur (Abbildung 18c) eine Form auf, bei der sich die KNP aus jeweils einer Hemisphäre des helleren und einer Hemisphäre des dunkleren Materials zusammensetzen (Abbildung 18d).

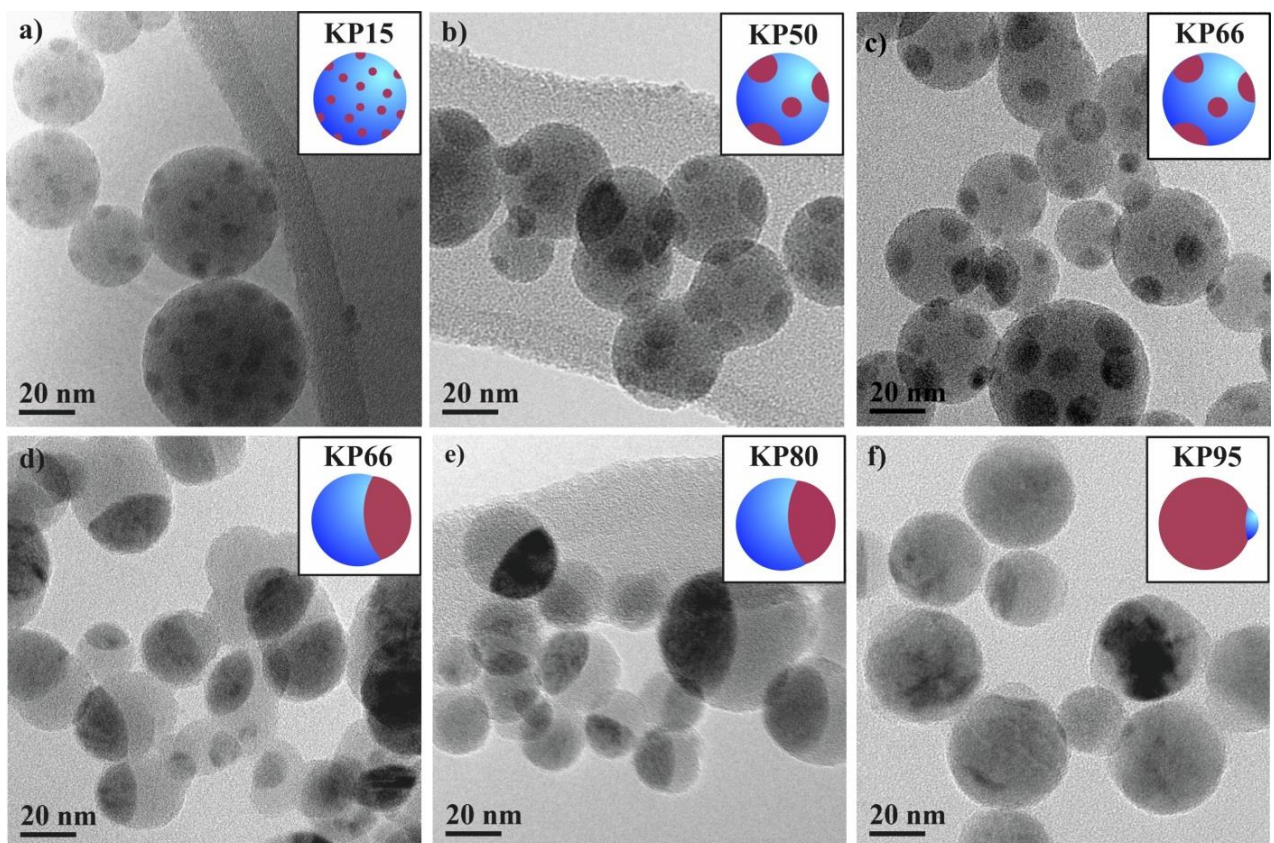


Abbildung 18: Entwicklung der Partikelmorphologie in Abhängigkeit vom Eisenoxidgehalt der Kompositnanopulver – a) cwKP15, b) cwKP50, c) cwKP66, d) cwKP66, e) cwKP80 und f) cwKP95; die überwiegend vorherrschende Partikelmorphologie ist schematisch in den jeweiligen Teilbildern dargestellt.

Im Folgenden wird diese Form als Janus-Partikel bezeichnet. Mit weiter zunehmenden Eisenoxidgehalt in den Ausgangsmischungen entsteht ausschließlich die Janus-Morphologie (cwKP80, Abbildung 18e). Bei den Kompositnanopulvern mit dem höchsten Eisenoxidgehalt (cwKP95) ist die dunklere Domäne schließlich zur Kugelform angewachsen, die den KNP nahezu ausfüllt und an ihrer Oberfläche eine wesentlich kleinere Linse des helleren Materials trägt (Abbildung 18f). Im Falle der Multidomänenpartikel zeigen sich die Einzeldomänen als kreisrund, wenn sie sich im Inneren der Matrix befinden, und als linsenförmig, wenn sie am Rand der Matrix lokalisiert sind. Die dunklere Domäne der Janus-Partikel ist ebenfalls linsenförmig, wobei ihr äußerer Krümmungsradius bei genauerer Betrachtung etwas kleiner ist, als der des helleren Materials (Abbildung 18d, e). Die konvexe Grenzfläche der dunkleren Domäne der Janus-Partikel wird im Falle der KNP mit dem höchsten Eisenoxidgehalt unterhalb der helleren Linse konkav (Abbildung 18f). Die intrapartikuläre Verteilung der dunklen Domänen im Multidomänenregime wurde im TEM durch Betrachtung entsprechender KNP unter verschiedenen Kippwinkeln untersucht (Abbildung 19). Hierfür wurden KNP der Probe cwKP50 ausgewählt, da hier die Domänen ausreichend groß und nicht zu zahlreich sind, so dass sie in der TEM-Projektion eindeutig voneinander unterscheidbar sind. Die einzelnen dunklen Domänen in den KNP wurden zunächst nummeriert (1-13). Anhand von Zwischenbildern, die in 10° -Inkrementen des Kippwinkels aufgenommen wurden, wurden dann ihre individuellen Bewegungen verfolgt (s. Anhang A8). Richtung und Ausmaß jeder Bewegung wurde mit Pfeilen entsprechender Länge markiert (Abbildung 19).

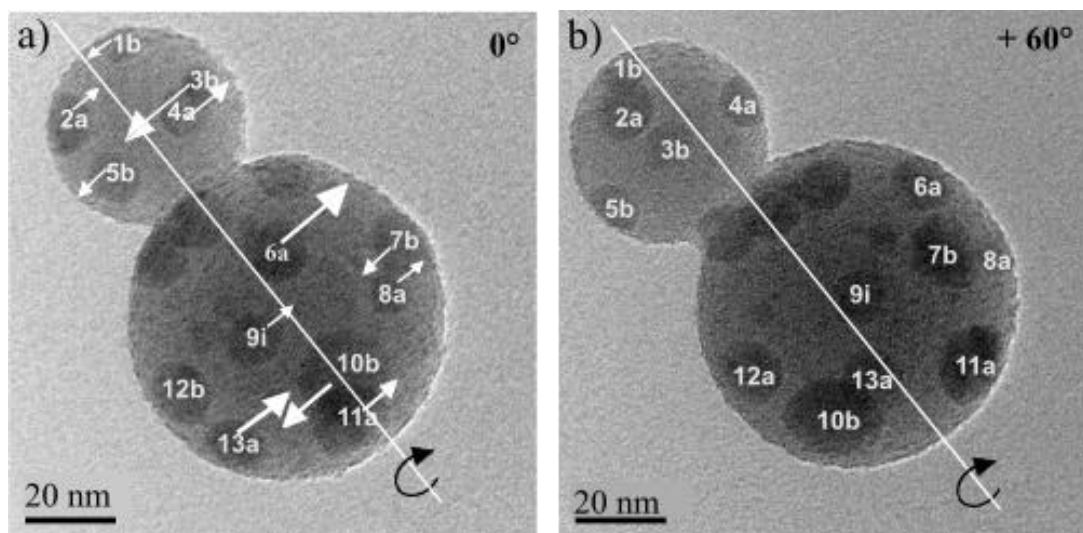


Abbildung 19: Durch Kippung des TEM-Probenhalters erzeugte 60° -Drehung eines Verbundes zweier primärer KNP um die eingezeichnete Drehachse; die relativen Bewegungen der nummerierten, dunklen Domänen sind durch Pfeile veranschaulicht, deren Längen proportional zum Ausmaß eines Positionswechsels skaliert sind.

Domänen, die sich in Drehrichtung bewegen, befinden sich oberhalb der Projektionsebene, Domänen, die sich entgegen der Drehrichtung bewegen, unterhalb der Projektionsebene.

Während der Drehung wird deutlich, dass die meisten Domänen (1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13) irgendwann am Rand der Matrix aufzufinden sind. Diejenigen, die sich vor der Drehung am Rand befanden (2, 3, 7, 13) sind nach der Drehung ins Innere gewandert. Domänen, die sich vor der Drehung im Inneren befanden (4, 5, 6, 10, 11), liegen nach der Drehung am Rand. Während der 60° Drehung haben sich beispielsweise Domäne 3 um 20 nm, Domäne 9 um 10 nm und Domäne 10 um 20 nm bewegt. Domäne 12 liegt zu Beginn der Drehung unterhalb und am Ende oberhalb der Projektionsebene. Darüber hinaus erscheinen die Domänen kreisförmig, wenn sie sich im Inneren der Matrix befinden, während sie randständig eine Linsenform annehmen. Die Drehung von KNP zur Visualisierung der Domänenverteilung in ihrem Inneren wurde an insgesamt sechs verschiedenen Partikelverbänden des Kompositnanopulvers cwKP50 durchgeführt. Bei allen Partikelverbänden zeigte sich oben beschriebenes Verhalten, wobei die Mehrzahl der Domänen, unter einem bestimmten Drehwinkel beobachtet, am Matrixrand erscheinen.

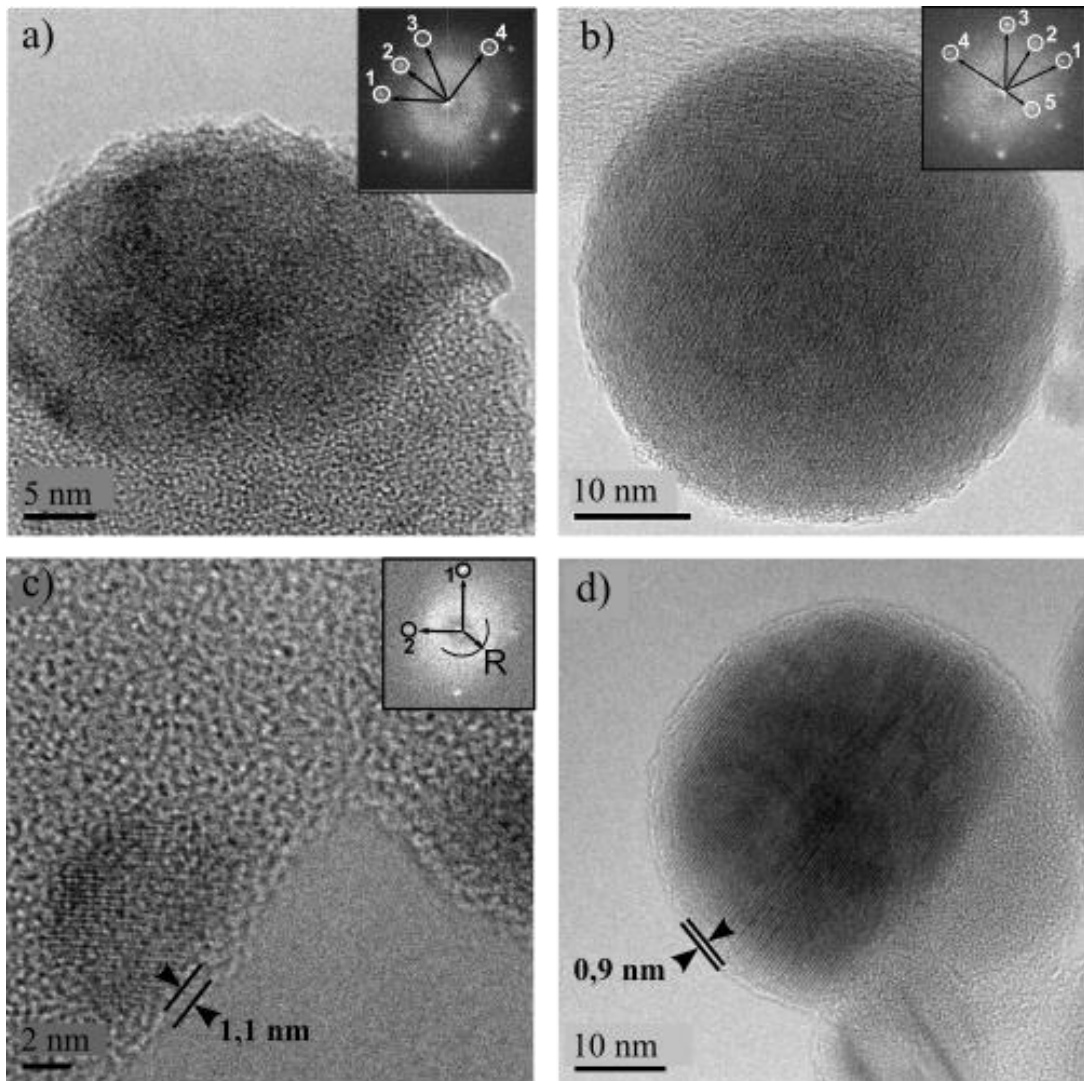


Abbildung 20: HRTEM-Mikrografien und Fourier-Transformierte verschiedener KNP; a) Janus-KNP der Probe cwKP66 sowie KNP der Proben b) cwKP95, c) cwKP15 und d) cwKP80.

HRTEM-Mikrografien zeigen innerhalb der Januspartikel periodische sowie randome, einem zufälligen Netzwerk ähnliche, Strukturmerkmale (Abbildung 20a). In den Fourier-Transformationen zeigen sich die periodischen Strukturen als Punkte sowie das randome Netzwerk als breiter, konzentrischer Halo. Den Punkten wurden die entsprechenden Netzebenenabstände zugeordnet (Tabelle 9).

Tabelle 9: Netzebenenabstände und Indizierungen der Fourier-Transformierten aus Abbildung 20 a), b) und c).

Punkt	Partikel in a) [Å]	Partikel in b) [Å]	Partikel in c) [Å]	Netzebene (<i>hkl</i>)	Maghemit / Magnetit [Å]
1	2,5±0,1	2,5±0,1	2,5±0,1	($\bar{3}11$)	2,52
2	2,9±0,1	2,9±0,1	2,9±0,1	($\bar{2}02$)	2,96
3	2,5 ±0,1	2,5±0,1	-	($\bar{1}\bar{1}3$)	2,52
4	2,5 ±0,1	2,4±0,1	-	($2\bar{2}\bar{2}$)	2,41
5	-	4,7±0,1	-	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	4,8
R			4,5±0,1		

Dabei wurde eine Übereinstimmung mit Netzebenenabständen von Magnetit oder Maghemit gefunden (Abbildung 20 a, b, c). Der Abstand des Intensitätsschwerpunktes des konzentrischen Halos vom Mittelpunkt der Fourier-Transformation entspricht einem Abstand der Beugungszentren von ungefähr 4,5 Å, der dem charakteristischen, mittleren Abstand der Siliciumatome im amorphen Silica von 4,3 Å sehr gut entspricht (Abbildung 20c, Tabelle 9).[64] Im Realbild des KNP (Abbildung 20c) ist der kristalline Teil deutlich in der dunkleren Domäne zu erkennen, während das hellere Material somit die amorphe Phase darstellt. Die kristallinen Domänen aller mittels HRTEM untersuchter KNP wurden als Maghemit und/oder Magnetit identifiziert. In den HRTEM-Mikrografien fällt aber auf, dass im Gegensatz zu den reinen Eisenoxid-NP (Abbildung 11) der Blick auf das periodische Eisenoxidgitter behindert ist. Die kristalline Domäne in den KNP scheint von einer Schicht überlagert, die in den Randbereichen der Partikel in Abbildung 20 c, d auch deutlich zu erkennen ist. Eine Abschätzung ergab eine Schichtdicke < 1 nm. Morphologische Besonderheiten der KNP sind im Anhang A7 abgebildet: Zum einen ein „Fliegenkopf“-Partikel (Abbildung A7a), das aus einer Eisenoxid-Domäne mit zwei gegenüberliegenden Silicalinsen besteht, die zu der Eisenoxid-Domäne jeweils eine konvexe Grenzfläche ausbilden. Diese Sonderform tritt gelegentlich bei Eisenoxidmassenanteilen > 80% auf und liefert Hinweise bezüglich der morphologischen Entwicklung während der Partikelerstarrung. Zum anderen ist eine Janus-Hemisphäre in Hochauflösung gezeigt (Abbildung A7b), bei der eine Korngrenze sichtbar ist, die auf die Polykristallinität einzelner Eisenoxid-Domänen hindeutet. Die Größenverteilungen

(Anhang A2) und mittleren Größen (Tabelle 10) der KNP und ihrer Eisenoxid-Domänen wurden nach Systematik II aus TEM-Mikrografien bestimmt. Die mittlere Größe $d_{50}(Q_0)$ der KNP aus der cw-Vaporisation nimmt mit steigendem Eisenoxidgehalt von 34 nm (cwKP15) auf 20 nm (cwKP95) ab, während die mittlere Größe $d_{50}(Q_0)$ ihrer Eisenoxid-Domänen im Multidomänen-Bereich nahezu linear von 4 nm (cwKP15) auf 7 nm (cwKP66) ansteigt. Der Übergang vom Multidomänen- zum Janus-Partikelregime erfolgt in den Kompositnanopulvern cwKP66 bzw. pwKP66 und ist durch einen sprunghaften Anstieg der mittleren Domänengröße gekennzeichnet. Im Falle von cwKP66 findet der Größensprung der Domänen von 7 nm auf 22 nm statt. Danach steigt die mittlere Domänengröße mit dem Eisenoxidgehalt der KNP weiter nahezu linear an und erreicht mit 28 nm ihr Maximum beim Kompositnanopulver cwKP95. Hier stimmen dann mittlere Domänen- und mittlere Partikelgröße überein (Abbildung 21). Die Kompositnanopulver, die im pw-Laserbetrieb hergestellt wurden, folgen ebenfalls den beschriebenen Trends, allerdings sind hier die mittleren Größen der KNP und der Eisenoxid-Domänen geringfügig kleiner (Abbildung 21). Die gemessene spezifische Oberfläche S_{BET} der Kompositnanopulver aus der cw- als auch aus der pw-Vaporisation nimmt mit steigendem Eisenoxidgehalt der AP-Mischung ab. Dabei ist die spezifische Oberfläche der cw-Nanopulver durchweg kleiner als die der entsprechenden pw-Nanopulver (Tabelle 8). Diese Trends zeigt auch die berechnete spezifische Oberfläche S_{TEM} , wobei S_{TEM} stets kleiner als S_{BET} ist und die Unterschiede mit steigendem Eisenoxidgehalt geringer werden (Tabelle 10). Hier sei noch einmal auf den systematischen Fehler bei der Erhebung der Partikeldurchmesser verwiesen, bei der die Partikelfraktion mit Größen < 8 nm nicht realitätsnah abgebildet werden kann.

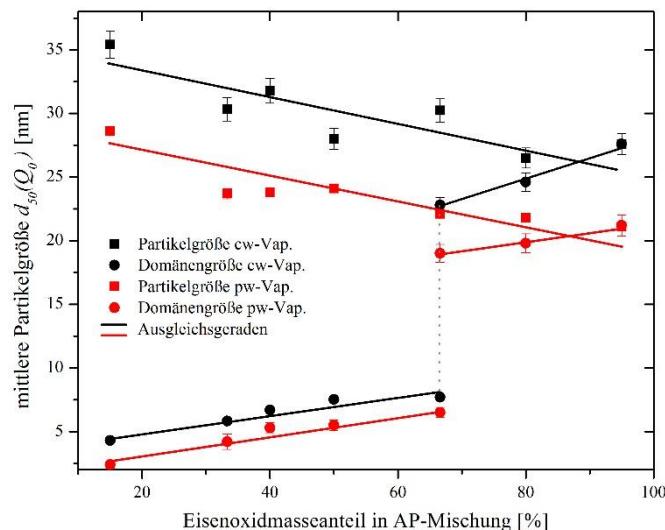


Abbildung 21: Entwicklung der mittleren Größen $d_{50}(Q_0)$ der KNP und ihrer Eisenoxid-Domänen mit dem Eisenoxidgehalt der AP-Mischung.

Tabelle 10: Eigenschaften der Eisenoxid-Silica-KNP und ihrer eingelagerten Eisenoxid-Domänen sowie der SiO₂-Referenz-NP („M“, „J“: Multidomänen- bzw. Janus-Partikel) – Vaporisationsrate V_r , charakteristischer NP-Durchmesser $d_\lambda(Q_0)$, Spanne S der Größenverteilung Q_0 , berechnete und gemessene spezifische Oberflächen S_{TEM} bzw. S_{BET} , Eisenoxidmassenanteil $\omega_{Fe_2O_3}$, mittlerer Durchmesser der Eisenoxid-Domänen $d_{50}(Q_0)$ und $d_{50}(Q_I)$, mittlere Kristallitgröße $L_{(311)}$ und Gitterkonstante a der Eisenoxidphase.

Probe	V_r [g h ⁻¹]	Kompositnanopartikel							Eisenoxid-Domänen				
		$d_{50}(Q_0)$ [nm]	$d_{10}(Q_0)$ [nm]	$d_{90}(Q_0)$ [nm]	$S(Q_0)$	S_{TEM} [m ² g ⁻¹]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	$\omega_{Fe_2O_3}$ [%]	$d_{50}(Q_0)$ [nm]	$d_{50}(Q_I)$ [nm]	$L_{(311)}$ [nm]	a [Å]	
cwKP15	33,5	33,9±0,3	21,6±0,2	50,0±0,6	0,8[4]	56,1[2]	67,8±2,2	11,6±1,1	3,[9]	4,[6]	4,[1]	8.35[0]	
cwKP33	35,8	28,8±0,3	17,2±0,3	43,7±0,5	0,9[2]	53,7[3]	65,3±1,9	21,0±1,3	5,[3]	6,[2]	4,[8]	8.35[1]	
cwKP40	32,9	30,2±0,4	19,7±0,2	47,2±0,5	0,9[0]	48,2[5]	67,7±1,9	25,0±1,1	6,[2]	7,[5]	5,[1]	8.35[2]	
cwKP50	30,5	26,4±0,3	15,5±0,2	41,1±0,4	0,9[7]	50,0[4]	66,5±1,8	31,8±5,3	7,[2]	8,[9]	5,[0]	8.35[0]	
cwKP66	M J	17,5	29,1±0,3	18,5±0,3	46,8±0,5	0,9[7]	40,2[1]	63,9±1,9	43,0±2,0	6,[7]	9,[2]	6,[0]	8.35[9]
										22,[0]	24,[0]		
cwKP80	11,5	25,0±0,3	14,0±0,2	43,1±0,5	1,1[7]	39,7[2]	56,6±1,7	58,7±2,6	22,[0]	26,[7]	9,[3]	8.35[8]	
cwKP95	7,9	19,7±0,3	14,3±0,2	46,3±0,4	1,2[4]	35,7[4]	39,4±1,5	79,7±3,1	19,[7]	31,[1]	8,[3]	8.36[0]	
pwKP15	19,7	28,8±0,3	17,2±0,2	43,8±0,4	0,9[3]	64,5[5]	91,2±3,0	11,4±1,0	2,[7]	3,[0]	3,[5]	8.35[6]	
pwKP33	16,8	23,7±0,4	15,1±0,2	36,5±0,4	0,9[0]	66,2[6]	86,3±2,9	19,9±1,3	4,[1]	5,[1]	4,[0]	8.35[7]	
pwKP40	14,8	23,9±0,3	15,0±0,1	35,5±0,4	0,8[6]	62,4[5]	86,1±2,9	23,8±3,1	5,[2]	6,[2]	4,[5]	8.35[4]	
pwKP50	12,4	24,1±0,3	15,6±0,2	36,5±0,4	0,8[6]	57,6[7]	83,2±2,8	27,6±1,0	5,[3]	7,[2]	5,[3]	8.35[5]	
pwKP66	M J	11,1	24,7±0,3	13,5±0,2	35,4±0,3	0,9[9]	53,2[8]	78,7±2,6	37,1±3,3	6,[7]	7,[6]	5,[2]	8.36[3]
										18,[5]	21,[0]		
pwKP80	8,0	22,3±0,3	13,5±0,2	35,0±0,3	0,9[8]	48,3[2]	71,2±2,7	51,5±4,1	19,[8]	23,[2]	6,[8]	8.35[9]	
pwKP95	5,3	21,3±0,3	11,7±0,2	35,8±0,4	1,1[6]	43,4[1]	46,5±2,0	76,6±2,6	21,[3]	25,[5]	6,[9]	8.36[0]	
SiO ₂ -Ref.	13,9	27,0±0,3	12,1±0,3	34,2±0,5	1,0[8]	95,7	102,5	-	-	-	-	-	

4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Diffraktogramme der Kompositnanopulver mit hohem Silicaanteil zeigen im 2θ -Winkelbereich $15^\circ - 25^\circ$ einen stark verbreiterten Reflex mit einem Intensitätsmaximum bei $21,5^\circ$. Dies lässt auf eine Beugungsstrukturgröße um $0,42 \text{ nm}$ schließen (Gleichung 3.14). Die Strukturgrößen in amorphem Siliciumdioxid werden mit $0,43 \text{ nm}$ angegeben. Diese Größe führt zu einem Maximum der gebeugten Intensität bei $2\theta = 22^\circ$. Diese Übereinstimmung bestätigt die Präsenz von amorphem Silica in den KNP.[70] Die Reflexe im 2θ -Bereich $30^\circ - 65^\circ$ sind auf eine kristalline Phase, die als Maghemit oder Magnetit identifiziert wurde, zurückzuführen (Abbildung 22).

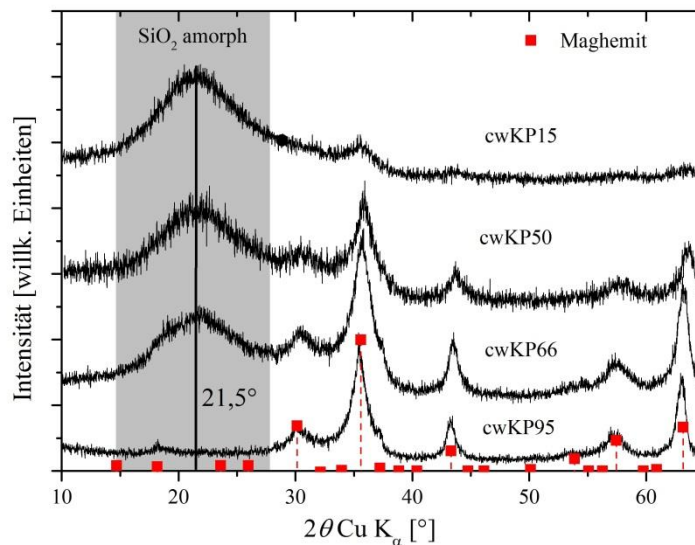


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramme ausgewählter, mit cw-Laserstrahlung hergestellter Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver mit von unten nach oben abnehmendem Eisenoxidgehalt.

Die Diffraktogramme der Kompositnanopulver aus der cw- und der pw-Vaporisation gleichen einander und lassen somit auf eine gleiche Phasenzusammensetzung schließen (vollständige Darstellung s. Anhang A4). Mit steigendem Eisenoxidgehalt sinkt der Anteil der amorphen Phase während der kristalline Anteil steigt. Für diesen konnte die Gitterkonstante a im Mittel zu $8,35 \pm 0,01 \text{ \AA}$ berechnet werden (Gleichung 3.13, Tabelle 8). Der Fehler in der Berechnung steigt mit abnehmendem Eisenoxidgehalt an, da das Signal-Rausch-Verhältnis steigt und die Intensität des (311) -Reflexes der Eisenoxidphase sinkt. Die mittlere Kristallitgröße $L_{(311)}$ der Eisenoxidphase stimmt für geringe Eisenoxidgehalte gut mit den mittleren Domänengrößen $d_{50}(Q_1)$ aus den längenbasierten Größenverteilungen überein (Tabelle 8). Wobei der in den Kompositnanopulvern cw- bzw. pwKP66 gefundene Größensprung der Eisenoxid-Domänen (Abbildung 21) bei den Kristallitgrößen weit schwächer ausgeprägt ist. Im Gegensatz zur statistischen Bestimmung der Domänengröße aus TEM-Mikrografien kann der Anstieg der Kristallitgröße nur zwischen den Kompositnanopulvern bewertet werden, die bei höchstem

Eisenoxidgehalt noch aus Multidomänenpartikeln (cwKP50) und bei niedrigstem Eisenoxidgehalt bereits aus Janus-Partikeln (cwKP80) bestehen. Zwischen diesen beiden Nanopulvern wächst die mittlere Kristallitgröße der Eisenoxidphase lediglich von 5 nm auf 9 nm. Der geringere Anstieg der Kristallitgröße führt bei Kompositnanopulvern aus AP-Mischungen ab 80% Eisenoxidmassenanteil zu einer deutlich kleineren Kristallitgröße im Vergleich zu den statistisch bestimmten mittleren Domänengrößen (Tabelle 10).

4.2.2 Vibrations-Magnetometrie

Die Sättigungsmagnetisierung M_S der Kompositnanopulver steigt mit zunehmendem Eisenoxidgehalt von $1,84 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ (cwKP15) auf $37,03 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ (cwKP95) an (Tabelle 11, Abbildung 23a).

Tabelle 11: Sättigungsmagnetisierungen M_S und Koerzitivfeldstärken H_C der Kompositnanopulver (KP) sowie der basisch geätzten Nanopulver (KP w/o SiO₂); Werte für H_C unterhalb der Messgrenze wurden nicht angegeben.

Probenname	KP		KP w/o SiO ₂	
	M_S [Am ² kg ⁻¹]	H_C [kA m ⁻¹]	M_S [Am ² kg ⁻¹]	H_C [kA m ⁻¹]
cwKP15	1,8[4]	-	19,3[2]	-
cwKP33	4,7[5]	-	26,5[1]	-
cwKP40	5,2[9]	-	26,3[4]	-
cwKP50	7,4[8]	-	27,2[5]	-
cwKP67	12,8[6]	-	31,3[6]	-
cwKP80	18,9[1]	1,0±0,3	33,9[9]	1,0±0,3
cwKP95	37,0[3]	2,0±0,2	42,4[6]	2,0±0,3
pwKP15	0,9[6]	-	15,5[1]	-
pwKP33	2,5[1]	-	18,5[3]	-
pwKP40	3,4[7]	-	19,6[4]	-
pwKP50	4,7[4]	-	19,6[2]	-
pwKP67	9,2[7]	-	24,7[4]	-
pwKP80	14,3[8]	1,3±0,3	29,3[2]	1,0±0,3
pwKP95	34,6[9]	2,0±0,3	39,3[6]	2,0±0,3

Die mit pw-Laserstrahlung hergestellten Proben weisen stets eine geringfügig kleinere M_S auf. Bei Kompositnanopulvern mit einem Eisenoxidmassenanteil von mehr als 50% in den AP-Mischungen sowie bei den basisch geätzten Nanopulvern kann der tatsächliche M_S -Wert nicht

bestimmt werden, da deren Magnetisierungskurven bei maximal möglicher Anregung noch eine Steigung aufweisen (Abbildung 23, vollständige Darstellung s. Anhang A6).

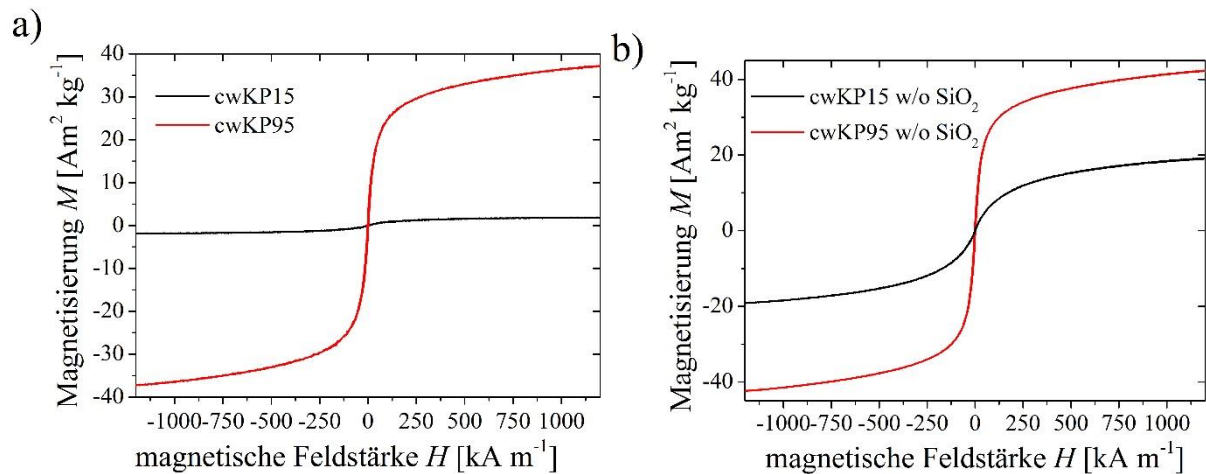


Abbildung 23: Hysterese der Kompositnanopulver cwKP15 und cwKP95 sowie der korrespondierenden, basisch geätzten Nanopulver cwKP15 w/o SiO₂ bzw. cwKP95 w/o SiO₂.

Daher wird hier die Magnetisierung M bei der maximal möglichen Anregung von 1200 kA m^{-1} als Richtwert für M_S angegeben. Der tatsächliche Wert wird diesen Richtwert allerdings nur geringfügig übersteigen.

4.2.3 Zusammensetzung der Kompositnanopulver

Der mittels ICP-OES bestimmte Eisenoxidgehalt der Kompositnanopulver steigt zwar mit dem Eisenoxidanteil in der AP-Mischung an, erreicht deren Gehalt jedoch in keinem Fall (Abbildung 24).

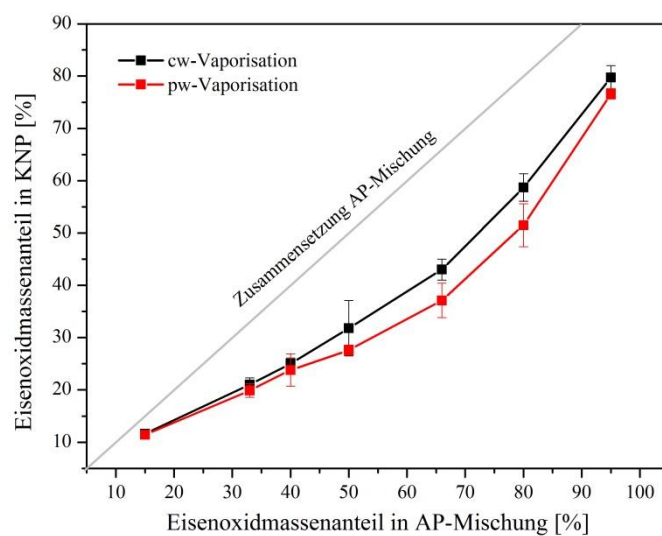


Abbildung 24: Eisenoxidmassenanteile der mit cw- bzw. pw-Laserstrahlung hergestellten Kompositnanopulver in Abhängigkeit vom Eisenoxidmassenanteil der AP-Mischung.

Bei Herstellung der Kompositnanopulver mit cw-Laserstrahlung sind deren Eisenoxidmassenanteile im Mittel um $30,0 \pm 7\%$ niedriger als die der entsprechenden AP-Mischungen. Noch stärker ist die Abnahme des Eisenoxidgehaltes in den Kompositnanopulvern bei Verwendung von pw-Laserstrahlung. Hier nehmen die Eisenoxidgehalte der Nanopulver im Mittel um $35 \pm 9\%$ ab. Die relativ hohen Fehler der Mittelwerte sind auf die Trendabweichungen der Nanopulver mit dem minimalen und dem maximalen Eisenoxidgehalt zurückzuführen. Der ebenfalls analysierte Silicamassenanteil der Kompositnanopulver ergänzt ihren Eisenoxidanteil innerhalb der Fehlergrenzen immer auf 100%. Daher wird auf die Angabe des Silicamassenanteils verzichtet. Die Verdampfungsraten der beiden Ausgangsmaterialien, α -Quarz und Hämatit, weisen mit $13,9 \text{ g h}^{-1}$ bzw. durchschnittlich $3,9 \text{ g h}^{-1}$ für die Verdampfung mit pw-Laserstrahlung deutliche Unterschiede auf. Die Absorptionscharakteristik dieser beiden Materialien ist im Infrarotspektrum in Abbildung 25 zu sehen. Die Wellenlänge des CO_2 -Lasers entspricht 944 cm^{-1} und liegt in der Flanke der intensivitätsstärksten Absorptionsbande des Silica bei 1120 cm^{-1} , während eine nennenswerte Absorption für Eisenoxid nur im Bereich $480 \text{ cm}^{-1} - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $1000 \text{ cm}^{-1} - 1250 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 25) erfolgt. Diese Tatsache führt bei der Covaporisation beider Materialien zu einer höheren Absorption der Laserstrahlung für Silica und demzufolge einer höheren Verdampfungsrate gegenüber Eisenoxid.

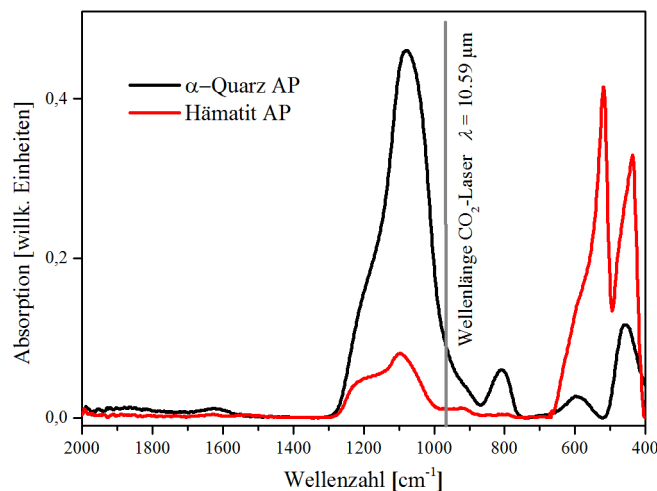


Abbildung 25 Infrarotspektren der Ausgangspulver α -Quarz und Hämatit mit Überlagerung der Emissionswellenlänge des CO_2 -Lasers.

4.2.4 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren der Kompositnanopulver zeigen zahlreiche Absorptionsbanden im Wellenzahlenbereich $400 \text{ cm}^{-1} - 1800 \text{ cm}^{-1}$, die mithilfe einer Zuordnungstabelle (Tabelle 12) den in Frage kommenden Schwingungsmoden zugeordnet wurden (Abbildung 26, vollständige Darstellung s. Anhang A10).[52, 71] Zum Vergleich wurden zusätzlich die IR-Spektren der reinen Eisenoxid- und Silica-Nanopulver (Fe_2O_3 -Ref bzw. SiO_2 -Ref) dargestellt.

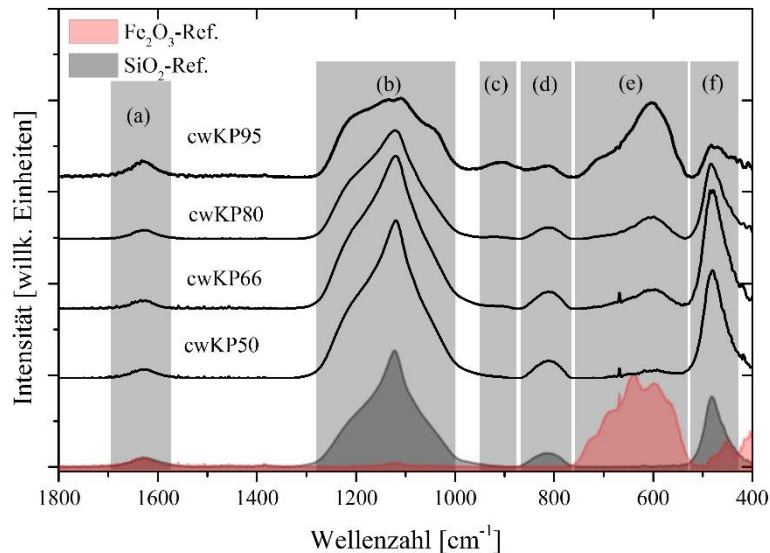


Abbildung 26: IR-Spektren ausgewählter Kompositnanopulver im Vergleich mit denen der Referenznanopulver Fe_2O_3 -Ref und SiO_2 -Ref (dunkelgraue bzw. rote Füllung); die Wellenzahlenbereiche der einzelnen Absorptionsbanden (a – f) sind grau hinterlegt.

Tabelle 12: Zuordnung der verschiedenen Schwingungsmodi zu den beobachteten Absorptionsbanden (Form: Peak „P“, Schulter „S“) in den IR-Spektren der Kompositnanopulver (Abbildung 25).

Position [cm^{-1}]	Zuordnung	Bande
1630 P	H–O–H-Kippschwingung	(a)
1120 P	Si–O–Si: Antisymmetrische Streckschwingung entlang der Si–Si- Richtung, benachbarte O schwingen in Phase	(b)
1200 S	Si–O–Si: Antisymmetrische Streckschwingung entlang der Si–Si- Richtung, benachbarte O schwingen um 180° Phasenverschoben	(b)
904 P	Fe–O–Si-Deformationsschwingung	(c)
810 P	Si–O–Si-Biegeschwingung	(d)
600 P	Fe–O-Streckschwingung bei oktaedrisch koordiniertem Fe	(e)
640 P	Fe–O-Streckschwingung bei oktaedrisch koordiniertem Fe	(e)
685 S	Fe–O-Streckschwingung bei oktaedrisch koordiniertem Fe	(e)
720 S	Fe–O-Streckschwingung bei oktaedrisch koordiniertem Fe	(e)
450 P	Fe–O-Streckschwingung bei tetraedrisch koordiniertem Fe	(f)
480 P	Si–O–Si-Kippschwingung senkrecht zur Si–O–Si-Ebene	(f)

Die intensitätsstärkste Bande der Kompositnanopulver bei 1120 cm^{-1} ist einer Si–O–Si-Streckschwingung zugeordnet (Abbildung 26b). Sie weist eine Asymmetrie auf, die aus der Überlagerung mehrerer Einzelschwingungsmoden der Si–O–Si-Gruppe hervorgeht.[71] Diese

und die zusätzlichen Si–O–Si-Banden bei 810 cm^{-1} und 480 cm^{-1} nehmen in ihrem Absorptionsgrad mit steigendem Eisenoxidgehalt ab (Abbildung 26d, f). Die Banden zwischen 550 cm^{-1} – 720 cm^{-1} sind verschiedenen Schwingungsmoden der Fe–O–Fe-Bindung zugeordnet, deren Intensitäten mit steigendem Eisenoxidgehalt entsprechend zunehmen (Abbildung 26e, f). Ebenfalls mit steigendem Eisenoxidgehalt zeichnet sich zunehmend eine sehr schwache, weitere Bande um 904 cm^{-1} ab. Sie wird bei der Probe mit dem höchsten Eisenoxidanteil klar erkennbar (Abbildung 26c) und kann einer Fe–O–Si-Schwingung zugeordnet werden.[72-74] Die Bande bei 1630 cm^{-1} ist der Kipp- oder Deformationsschwingung von Wassermolekülen, adsorbiert an den Partikeloberflächen, zuzuordnen (Abbildung 26a). Die Intensität dieser Bande hängt direkt von der Menge des adsorbierten Wassers ab, die wiederum direkt proportional zur spezifischen Oberfläche der Nanopulver ist. Da die spezifischen Oberflächen der betrachteten Pulver ähnlich sind, gilt dies auch für die Absorptionsgrade der Bande bei 1630 cm^{-1} . Daher wurde diese Bande zur Normierung der Spektren verwendet, um die sukzessiven Intensitätsänderungen der Si–O–Si- und Fe–O-Schwingungen bei steigendem Eisenoxidgehalt der Kompositnanopulver deutlicher zeigen zu können. In Abbildung 27 sind die IR-Spektren der von der Silica-Matrix befreiten Nanopartikel dargestellt.

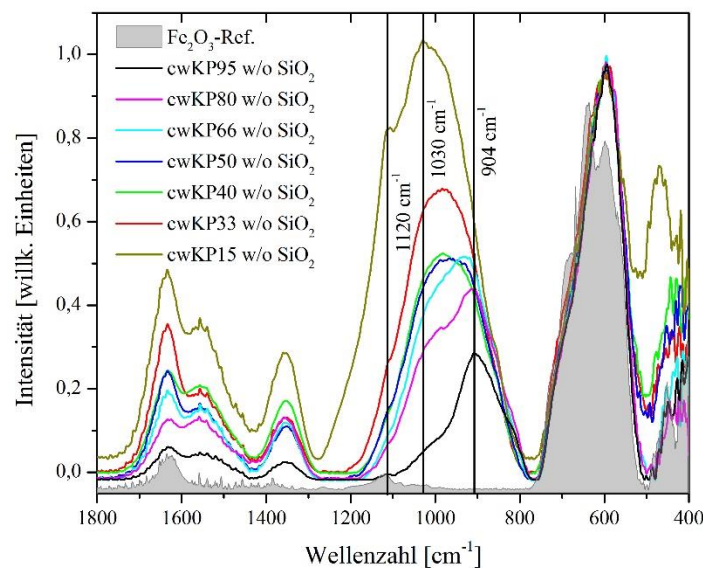


Abbildung 27: IR-Spektren der basisch geätzten Kompositnanopulver und des reinen Eisenoxid-Nanopulvers Fe_2O_3 -Ref.

Als Normierungsgröße wurde die Intensität der Fe–O-Bande bei 600 cm^{-1} herangezogen. Die Intensität der der Fe–O–Si-Schwingung zugeordneten Bande bei 904 cm^{-1} nimmt hier systematisch mit abnehmendem Eisenoxidgehalt in den AP-Mischungen zu. Den höchsten Absorptionsgrad zeigt die Probe mit dem geringsten Eisenoxidgehalt. Zusätzlich verschiebt sich die Bande zu höheren Wellenzahlen von 904 cm^{-1} bis 1030 cm^{-1} . Auch die H–O–H-Schwingungsintensität des oberflächlich adsorbierten Wassers nimmt mit Abnahme des

Eisenoxidgehaltes in den AP-Mischungen zu. Die bei den Kompositnanopulvern stärkste Bande der Si–O–Si-Schwingung um 1120 cm^{-1} fehlt bei den geätzten Pulvern fast vollständig. Lediglich bei den Proben cwKP15 w/o SiO₂ und cwKP33 w/o SiO₂ ist sie als Schulter erkennbar. Über das Auftreten der anderen Si–O–Si-Schwingungen lässt sich aufgrund von Überlagerungen keine Aussage treffen (Tabelle 12: b, d, f).

4.2.5 ζ -Potential

Die pH-abhängigen Verläufe der ζ -Potentiale bei den Kompositnanopulvern wurden denen von reinen Eisenoxid- und Silica-Nanopulvern (Fe₂O₃-Ref bzw. SiO₂-Ref) sowie deren Mischung im Massenverhältnis 1:1 gegenübergestellt (Abbildung 28, vollständige Darstellung s. Anhang A9).

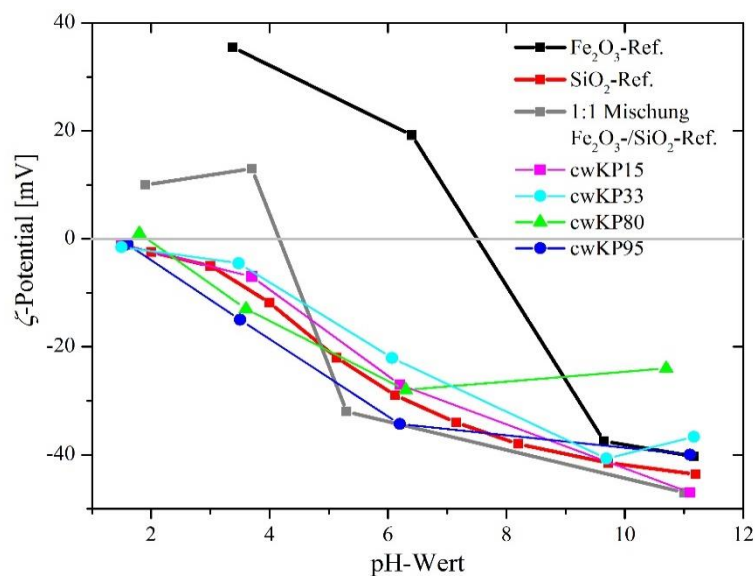


Abbildung 28: pH-Abhängigkeit der ζ -Potentiale ausgewählter Kompositnanopulver (cwKP15, cwKP33, cwKP80 und cwKP95) im Vergleich mit den Referenznanopulvern Fe₂O₃-Ref und SiO₂-Ref sowie mit deren Mischung (Massenverhältnis 1:1).

Der isoelektrische Punkt des Silica-Nanopulvers wurde durch Approximation bei pH 1,4, der des Eisenoxid-Nanopulvers bei pH 7,5 und der ihrer Mischung bei pH 4,0 gefunden. Eine Erhöhung des pH-Wertes bewirkt bei allen Referenzen einen stetigen Abfall des ζ -Potentials, bis dieses bei pH 11 einen Wert um -40 mV erreicht. Der isoelektrische Punkt aller Kompositnanopulver ist zwischen pH 1,5 und pH 2 zu finden, wobei der weitere Potentialverlauf bei pH-Erhöhung dem des reinen Silica-Nanopulvers SiO₂-Ref folgt. Die Zusammensetzung der Nanopulver sowie die Verwendung von cw- oder pw-Laserstrahlung zu ihrer Herstellung haben dabei keinen Einfluss auf den ζ -Potentialverlauf.

4.3 Aktivierung der Nanopartikel durch Silanisierung

Das Anwendungspotential der reinen Eisenoxid- bzw. der Kompositnanopulver kann erhöht werden, indem Funktionsmoleküle mittels chemischer Reaktionen auf die Partikeloberflächen aufgebracht werden. Eine spezifische Anbindung solcher Moleküle erfordert zumeist eine zusätzliche chemische Aktivierung der Oberflächen. Dazu wurden Organosilane auf den Partikeloberflächen immobilisiert. Deren funktionelle Amino- (APTMS) bzw. Epoxygruppe (EPTMS) kann später zur Anbindung unterschiedlicher Funktionsmoleküle dienen. Hier soll die Bindung dieser Organosilane an den oxidischen Grenzflächen der NP untersucht werden.

Für die Silanisierung ausgewählt wurden die Kompositnanopulver cwKP40 und cwKP80 sowie die reinen Eisenoxid- und Silica-Nanopulver Fe_2O_3 -Ref bzw. SiO_2 -Ref. Die FTIR-Spektren des silanisierten Kompositnanopulver cwKP40 und cwKP80 zeigen keinerlei Unterschiede. Daher wird in Abbildung 29 nur cwKP40 mit den Referenzen Fe_2O_3 -Ref und SiO_2 -Ref verglichen.

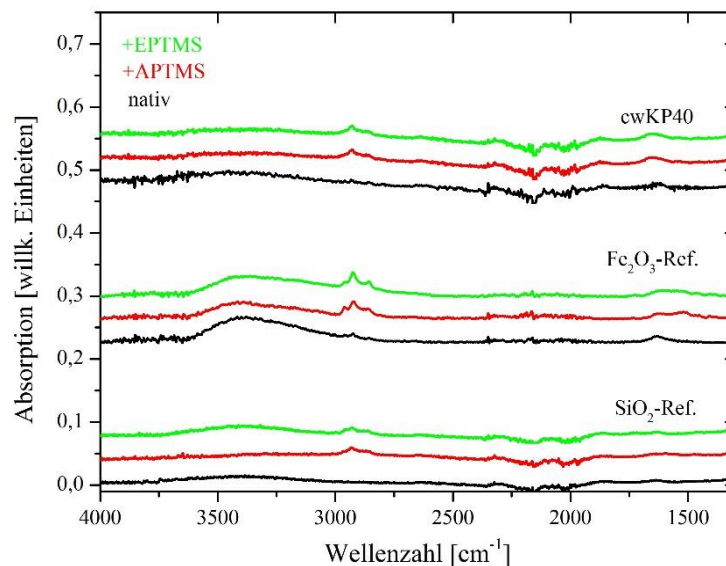


Abbildung 29: FTIR-Spektren vor (schwarz) und nach erfolgter Silanisierung (rot: APTMS, grün: EPTMS) des Kompositnanopulvers cwKP40 sowie der Referenznanopulver Fe_2O_3 -Ref und SiO_2 -Ref.

Aber auch da zeigen sich nur geringfügige Unterschiede zwischen den unbehandelten und den silanisierten Nanopulvern (Abbildung 29). Bei 2900 cm^{-1} tritt nach der Silanisierung eine Bande auf, die auf die Schwingung der Methoxygruppe ($-\text{CH}_3$) zurückzuführen ist. Das behandelte Eisenoxid-Nanopulver weist in diesem Bereich intensivere, deutlicher unterscheidbare Banden auf, als die behandelten Komposit- und Silica-Nanopulver. Die beiden letzteren unterscheiden sich nicht in der Ausprägung der Banden der Methoxygruppe. Der direkte Vergleich von APTMS und EPTMS auf den drei Nanopulvern zeigt keine Unterschiede bezüglich Intensität oder Lage dieser Bande. Eine Normierung der Spektren wurde erreicht, indem die jeweils intensivste Bande (cwKP40: 1120 cm^{-1} , SiO_2 -Ref: 1120 cm^{-1} , Fe_2O_3 -Ref: 620 cm^{-1}) auf eine Absorption von

1,0 gesetzt wurde. Eine der Epoxygruppe zugeordnete Bande oder die I- bzw. II-Banden des Amids konnten in den entsprechenden Spektren nicht detektiert werden. Der Wellenzahlenbereich unterhalb 1400 cm^{-1} wurde nicht dargestellt, da hier keine Unterschiede zwischen den Einzelspektren erkennbar waren. Autopolymerisation und Siloxanbildung in Anwesenheit von Wasser wurden genutzt, um Unterschiede in der Reaktionskinetik der verwendeten Silanspezies zu evaluieren. Änderungen zeigen sich auch bei den relativen Intensitäten der C–H-Streckschwingungen (2934 cm^{-1} und 2839 cm^{-1}) innerhalb der Methoxygruppe. Weiterhin verschwinden die Banden der Si–O–CH₃-Schwingung (1066 cm^{-1} und 1191 cm^{-1}) und damit das Intensitätsmaximum nahezu vollständig. Dafür erscheint eine neue Bande bei 1018 cm^{-1} mit maximaler Intensität, die die Schwingung der Si–O–Si-Gruppe anzeigt (Tabelle 13).

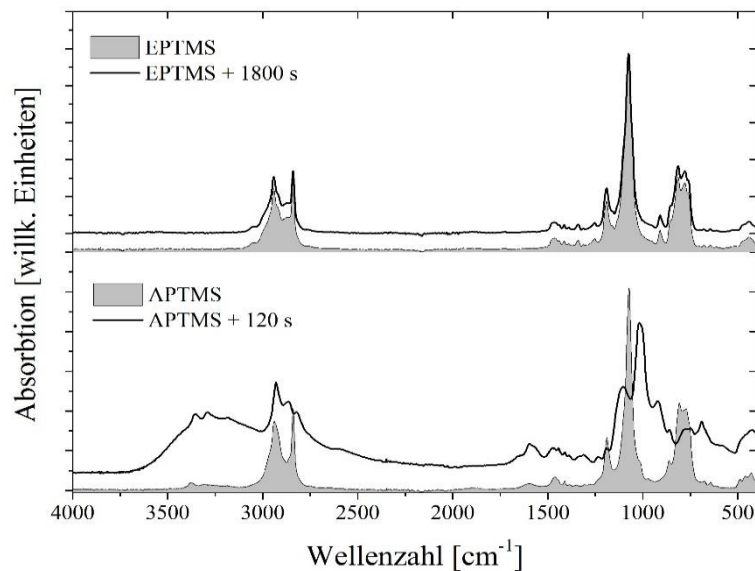


Abbildung 30: Vergleich der verwendeten Silanspezies EPTMS und APTMS im nativen Zustand und nach angegebener Verweilzeit an Raumluft.

Dazu wurde ein IR-Spektrum des jeweiligen Silans im nativen Zustand und nach Ablauf einer bestimmten Reaktionszeit unter Raumluftatmosphäre gemessen. Während bei EPTMS auch nach einer Reaktionszeit von 1800 s noch keine Unterschiede zwischen den beiden Spektren zu erkennen waren, zeigten sich bei APTMS bereits nach 120 s signifikante Änderungen des Spektrums (Abbildung 30). Das Auftauchen einer breiten Absorptionsbande im Wellenzahlenbereich $3500\text{ cm}^{-1} - 2500\text{ cm}^{-1}$ deutet auf das Vorhandensein von Wasser hin (Tabelle 13). Die titrimetrisch bestimmten Beladungen belaufen sich im Mittel auf $0,26\text{ mmol g}^{-1}$ (Tabelle 14). Dabei traten hier keine systematischen Unterschiede in der Beladung zwischen den Silanspezies EPTMS und APTMS, den beiden Kompositnanopulvern cwKP40 und cwKP80 sowie dem Silica-Nanopulver SiO₂-Ref auf.

Tabelle 13: Zuordnung der verschiedenen Schwingungsmodi zu den beobachteten Absorptionsbanden in den IR-Spektren von APTMS und EPTMS (Abbildung 29).[75-77]

APTMS [cm^{-1}]	EPTMS [cm^{-1}]	Zuordnung
3352	-	N–H-Streckschwingung, symmetrisch
3500-2500	-	H–O–H-Streckschwingung
2935	2934	C–H-Streckschwingung
2839	2839	CH ₃ -Streckschwingung
1191	1191	Si–O–CH ₃ -Streckschwingung
1066	1066	Si–O-Streckschwingung in Si–O–CH ₃
1018	-	Si–O–Si-Streckschwingung
-	903	C–O-Streckschwingung im Oxiran

Tabelle 14: Titrimetrisch und elementaranalytisch bestimmte APTMS- und EPTMS-Beladungen der Kompositnanopulver cwKP40 und cwKP80 sowie der Nanopulver Fe₂O₃-Ref und SiO₂-Ref; die Messergebnisse (mittleres Volumen V der benötigten Maßlösung bzw. relativer Kohlenstoffmassenanteil ω) wurden jeweils in die molaren Beladungen c_{Silan} umgerechnet.

Probenname	Silan	Titration		Elementaranalyse	
		Mittelwert V [ml]	c_{Silan} [mmol g ⁻¹]	Kohlenstoff ω [%]	c_{Silan} [mmol g ⁻¹]
cwKP40	APTMS	2,50±0,11	0,25±0,013	2,9±0,2	0,81±0,05
	EPTMS	4,50±0,12	0,23±0,010	2,2±0,2	0,32±0,02
cwKP80	APTMS	2,21±0,06	0,22±0,006	2,5±0,2	0,70±0,04
	EPTMS	4,52±0,09	0,27±0,005	1,7±0,1	0,24±0,02
SiO ₂ -Ref	APTMS	2,45±0,09	0,24±0,009	2,8±0,2	0,78±0,04
	EPTMS	4,41±0,08	0,32±0,009	1,6±0,1	0,23±0,02
Fe ₂ O ₃ -Ref	APTMS	0	0	0,8±0,07	0,25±0,02
	EPTMS	4,93±0,06	0	0,4±0,03	0,06±0,02

Beim Eisenoxid-Nanopulver Fe₂O₃-Ref konnte titrimetrisch weder APTMS noch EPTMS nachgewiesen werden. Bei der direkten potentiometrischen Titration der Aminogruppe des APTMS betrug der initiale pH-Wert der Dispersion des silanisierten Eisenoxid-Nanopulvers nur

7,5 gegenüber pH 6 der Dispersion des unbehandelten Nanopulvers. Dieser geringfügige Anstieg lieferte keinen Äquivalenzpunkt während der Titration. Bei der Titration des mit EPTMS silanisierten Nanopulvers Fe₂O₃-Ref wurde so viel NaOH-Lösung zur Neutralisierung benötigt, wie initial zur Epoxy-Ringöffnung zugegeben wurde. Es wurde also keine Salzsäure für die Ringöffnung verbraucht. Der Vergleich der elementaranalytisch bestimmten Beladungen zeigt, dass wesentlich mehr APTMS auf den untersuchten Nanopulvern zu finden ist als EPTMS (Tabelle 14). So ist die mittlere APTMS-Beladung von 0,75 mmol g⁻¹ nahezu 2,5-mal höher als die mittlere EPTMS-Beladung von 0,26 mmol g⁻¹. Das Eisenoxid-Nanopulver Fe₂O₃-Ref stellt hier wieder eine Ausnahme dar, da die APTMS-Beladung mit 0,25 mmol g⁻¹ und die EPTMS-Beladung mit 0,06 mmol g⁻¹ gegenüber den Kompositnanopulvern und dem Silica-Nanopulver deutlich reduziert sind. Titrimetrisch und elementaranalytisch bestimmte Beladungen stimmen für EPTMS gut überein, während für APTMS die titrimetrisch bestimmten Beladungen deutlich niedriger sind als die elementaranalytisch bestimmten.

5. Diskussion

Ziel der Arbeit war es, auf Eisenoxid basierende magnetische Nanopulver mit dem Verfahren der Laservaporisation herzustellen. Dabei wurde der Einfluss des Ausgangspulvers, des Prozessgases und des Laserregimes auf die Pulversynthese untersucht. Die Aktivierung der erzeugten Nanopulver für eine spätere chemische Anbindung bioorganischer Funktionsmoleküle erfolgte am Beispiel zweier Organosilane. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem LAVA-Verfahren magnetische Eisenoxidnanopartikel hergestellt werden können, deren Kristallphase bzw. magnetische Eigenschaften von Sauerstoffgehalt der Kondensationszone abhängen. Weiterhin wurden Eisenoxid-Silica Kompositnanopartikel mit dem CoLAVA-Verfahren hergestellt, deren morphologische bzw. magnetische Eigenschaften mit ihrem Eisenoxidgehalt korrelieren. Die Immobilisierung von Organosilanen war auf beiden Partikelspezies grundlegend möglich, wobei sich ihr Sorptionsmechanismus unterschied, was zu einem höheren Aktivierungspotential für die KNP führte. Im Folgenden sollen die Phasenausbildung, die Strukturgrößen sowie die damit zusammenhängenden magnetischen Eigenschaften der gewonnenen Nanopulver in Abhängigkeit von den variierten Ausgangsmaterialien und Prozessparametern diskutiert und eine Evaluation der Oberflächenaktivierung durch Organosilane vorgenommen werden.

5.1 Phasenausbildung und Partikelgenese

5.1.1 Eisenoxid-Nanopartikel

Die Hauptphase der durch Laservaporisation der Eisenoxide Hämatit bzw. Magnetit hergestellten Nanopulver ist Maghemit. Obwohl dieses normalerweise oberhalb von 500°C in die thermodynamisch stabile Phase Hämatit umwandelt, entsteht bei Gasphasensynthesen, die unter erhöhten Temperaturen ablaufen, überwiegend metastabiles Maghemit als Hauptphase. [30, 48, 58, 78, 79] Allerdings ist Maghemit röntgendiffraktometrisch nur schwer von Magnetit zu unterscheiden. Dies wird erst dann eindeutig möglich, wenn sich die Fe^{3+} -Fehlstellen im Spinellgitter zu ordnen beginnen. Dabei entsteht die Lithiumferrit-Struktur, erkennbar an den (110)-, (211)- und (210)-Röntgenreflexen (Kapitel 2.2.2 und Abbildung 13). Diese Struktur, beschrieben durch die Raumgruppe $P4_132$, zeigte bei der Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme der Eisenoxid-Nanopulver die beste Übereinstimmung. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in diesen Nanopulvern $P4_132$ -Maghemit mit der Lithiumferrit-Struktur vorliegt. Es zeigte sich jedoch, dass die identitätsstiftenden Reflexe (110), (211) und (210) schwächer ausgeprägt sind als bei grobkörnigem (Bulk-) $P4_132$ -Maghemit (s. Abbildung 13). Die Intensität dieser Reflexe nimmt mit zunehmender Besetzung der Oktaederlücke 1 (Position Fe1, Tabelle 2) ab. Die Besetzung dieser Oktaederposition wurde bei der Strukturanpassung berücksichtigt. Durchschnittlichen Besetzungen von $\approx 0,62$ für die im cw- und

$\approx 0,70$ für die im pw-Laserbetrieb hergestellten Eisenoxid-Nanopulver stehen hier Werte der Bulk-Materialien von $\frac{1}{3}$ für $P4_132$ -Maghemit und $\frac{5}{6}$ für $Fd\bar{3}m$ -Maghemit gegenüber. Ursache hierfür kann ein allmählicher Strukturübergang von $Fd\bar{3}m$ zu $P4_132$ sein. Dabei kann sich das Spinellgitter entweder in einem Übergangszustand befinden, oder es können zwei Partikelfractionen mit $Fd\bar{3}m$ - bzw. $P4_132$ -Struktur vorliegen. Untersuchungen von Pecharroman *et al.* zeigten, dass die Fehlstellenordnung im Gitter direkt proportional zur Größe der Maghemit-Partikel ist. Partikel < 10 nm nehmen die $Fd\bar{3}m$ Struktur an, während Partikel im Größenbereich 10 nm – 50 nm in der $P4_132$ -Struktur vorliegen.[24] Der wesentliche Unterschied zwischen NP, die im cw- und im pw-Laserbetrieb hergestellt wurden, ist ihre Größe. Die kleineren Partikel der pw-Vaporisation sind häufiger im Größenbereich < 10 nm vertreten, so dass bei ihnen die $Fd\bar{3}m$ -Struktur öfter zu finden ist. Dies erhöht, gemittelt über das gesamte Partikelensemble, die Besetzung der Oktaederlücke 1 (s. Tabelle 2). Die größeren Partikel aus der cw-Vaporisation sind dagegen häufiger im Größenintervall 10 nm – 50 nm zu finden, in dem die $P4_132$ -Struktur dominiert. Hier verringert sich die Besetzung der entsprechenden Oktaederlücke, wie es auch bei den im cw-Laserbetrieb hergestellten Eisenoxid-Nanopulvern beobachtet werden konnte (s. Tabelle 8). Dieser Erklärung muss jedoch der Befund gegenübergestellt werden, dass sich in den LAVA-Nanopulvern nachweislich Fe^{2+} befinden, die auf das Vorhandensein von Magnetit in der ihm eigenen $Fd\bar{3}m$ -Struktur hindeuten. Damit bestünde die Möglichkeit, dass die $Fd\bar{3}m$ -Partikelfraktion aus Magnetit und die $P4_132$ -Partikelfraktion aus Maghemit besteht. Der Fe^{2+} -Gehalt und somit der Magnetitanteil sinken jedoch mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kondensationszone, wohingegen die Besetzung der Oktaederlücke 1 (s. Tabelle 8) nicht mit dem Sauerstoffgehalt korreliert. Bei obiger Hypothese zweier Partikelfractionen aus $Fd\bar{3}m$ -Magnetit bzw. $P4_132$ -Maghemit sollte die sich über beide Phasen erstreckende Besetzung der Oktaederlücke 1 bei Erhöhung des Sauerstoffgehaltes sich der von grobkörnigem $P4_132$ -Maghemit, also $\frac{1}{3}$, annähern (s. Tabelle 2). Da dies nicht der Fall ist, wird diese Hypothese verworfen. Das Vorhandensein von Fe^{2+} führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung des molaren Zellvolumens (Maghemit: $V_M = 43,51$ cm³ mol⁻¹, Magnetit: $V_M = 44,56$ cm³ mol⁻¹) und demzufolge zu einer Vergrößerung des Gitterparameters a . Mit Abnahme des Sauerstoffgehaltes der Kondensationszone (unter Verwendung der Zusatzgase Ar, He oder N₂), in der die NP entstanden, vergrößert sich ihr aus der Rietveld-Anpassung erhaltener Maghemit-Gitterparameter (Abbildung 31). Bei weitestgehendem Sauerstoffausschluss liegt der Gitterparameter mit $a = 8,36$ Å schließlich genau zwischen dem des reinen Maghemits ($a = 8,34$ Å) und dem des reinen Magnetits ($a = 8,39$ Å). In der Literatur wird auf die Existenz kristalliner Übergangsphasen hingewiesen, die sich durch die Stöchiometrie $Fe_{3-\nu}O_4$ mit $0 < \nu < \frac{1}{3}$ (Magnetit: $\nu = 0$, Maghemit: $\nu = \frac{1}{3}$) beschreiben lassen.[80] Unter Annahme einer linearen Ausdehnung der Elementarzelle bei sukzessiver Besetzung der Oktaederlücken durch Fe^{2+} lässt

sich die Stellung der Übergangsphase innerhalb der Magnetit-Maghemit-Mischungsreihe bestimmen. In Kondensationsatmosphären mit einem O₂-Volumenanteil kleiner oder gleich 14% entstehen damit Nanopulver, deren Maghemit-Gitter bis zu 50% Anteil an Magnetit aufweisen (Abbildung 31). Dies würde bedeuten, dass in diesen Pulvern ungefähr 16 Mol% Fe²⁺ enthalten sein müssten (Abbildung 31). Über die Redoxtitration wurde jedoch ein maximaler Fe²⁺-Gehalt von nur 4,9 Mol% gefunden. Diese Diskrepanz ist mit der erhöhten Oxidationsanfälligkeit der Fe²⁺ zu erklären. Zum einen findet die Oxidation in den hergestellten Titrations-Lösungen statt. Zum anderen kann eine oberflächennahe Oxidation durch den Luftsauerstoff den Fe²⁺-Gehalt der Eisenoxid-NP, begünstigt durch ihr großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis, deutlich reduzieren.[81]

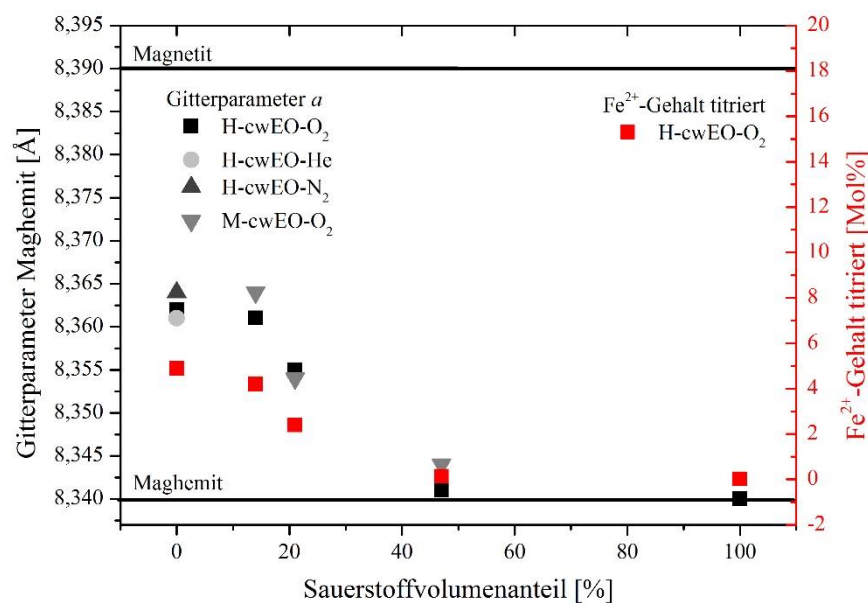


Abbildung 31: Entwicklung des Maghemit-Gitterparameters in Verbindung mit dem Fe²⁺-Gehalt der Eisenoxid-Nanopulver in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Kondensationsatmosphäre; die Fehler der Meßwerte liegen innerhalb der Symbolgrößen.

Die Verwendung von Hämatit oder Magnetit als LAVA-AP mit unterschiedlichen Fe²⁺-Gehalten, hat keinen Einfluss auf den Fe²⁺-Gehalt der daraus hergestellten Eisenoxid-Nanopulver. Die Ursache für das Vorhandensein von Fe²⁺ ist in der niedrigen Sauerstoff fugazität in sauerstoffabgereicherten Kondensationsatmosphären zu suchen, in denen der verfügbare Sauerstoff weitestgehend vom AP selbst stammt. Die Vaporisation führt zu einer starken räumlichen Expansion des Ausgangsmaterials in die Prozessatmosphäre und somit effektiv zu einer Verdünnung dieses „stöchiometrischen“ Sauerstoffes. Diese niedrige Sauerstoffkonzentration in der Prozessatmosphäre ist ursächlich für die unvollständige Oxidation des Eisens nach dem Verdampfungsprozess. Mit Steigerung des Sauerstoffpartialdruckes durch Zugabe von Sauerstoff nimmt auch die Oxidation der Eisenatome zu. Dies zeigt sich im

abnehmenden Fe^{2+} -Gehalt der in entsprechenden Prozessatmosphären hergestellten Eisenoxid-NP.

Interessanterweise entsteht bei einem O_2 -Volumenanteil größer 14% in der Kondensationsatmosphäre neben Maghemit eine zweite Eisenoxidphase, das $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dabei sind die experimentellen Bedingungen denen der Synthese und ersten ausführlichen Beschreibung von Schrader und Büttner in 1963 sehr ähnlich.[30] Auch sie fanden $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Eisenoxidpulvern, die unter Sauerstoff als Abbrand einer Eisenelektrode in einem Gleichstromlichtbogen gegenüber einer Kohlenstoffelektrode entstanden. 2007 wurde von Kurland *et al.* der Einfluss einer Sauerstoffanreicherung der Kondensationsatmosphäre im LAVA-Prozess auf die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxid-Nanopulver untersucht.[20] Ein Rückgang der Sättigungsmagnetisierung mit steigendem Sauerstoffpartialdruck wurde der zunehmenden Ausbildung des nur schwach ferromagnetischen Hämatits zugeschrieben. Identifiziert wurde diese Eisenoxidphase anhand eines gegenüber Maghemit zusätzlich auftretenden XRD-Reflexes bei $2\theta = 33^\circ$, der nahe am intensivsten (104)-Reflex des Hämatits bei $2\theta = 33,15^\circ$ liegt. Teleki *et al.* synthetisierten Eisenoxid-Silica-Nanokomposite mittels Pyrolyse in einer Methan/Sauerstoff-Flamme und fanden ebenfalls ein Maghemit/Hämatit-Gemisch. Wiederum wurde Hämatit auf Grund des Auftretens eines zusätzlichen XRD-Reflexes bei $2\theta = 33^\circ$ identifiziert. Mit gleicher Begründung wurde auch von Lei *et al.* Hämatit in einem Eisenoxidpulver angenommen, das in einem thermischen Plasma unter Sauerstoffatmosphäre hergestellt wurde.[82] Die Identifikation von Hämatit anhand eines einzelnen Reflexes ist jedoch problematisch, da dessen (104)-Reflex bei $2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 33,15^\circ$ sowohl mit dem intensivsten Reflex (122) des $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei $2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 32,909^\circ$ als auch mit dem intensivsten Reflex des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (220) bei $2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 32,990^\circ$ zusammenfällt. Aus diesem Grund müssen weitere Reflexe einbezogen werden, um die entsprechende Phase eindeutig zu identifizieren. Neuere Studien zur Gasphasensynthese von Eisenoxid-NP konnten ebenfalls das hier gefundene $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nachweisen. So entstand es zum Beispiel in einem Mikrowellenplasma, worin gasförmiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Sauerstoffatmosphäre zu Fe_2O_3 oxidierte, in einem Gleichstromplasma, worin ein Eisenpartikelaerosol unter Luftatmosphäre zu Fe_2O_3 oxidiert wurde und auch in einem thermischen Plasma, das in Luft unter variierten Drücken im Fokus eines CO_2 -Laserstrahls auf einem Hämatit-Pressling induziert wurde.[79, 83, 84] Die letzte Studie erklärte das Auftreten von $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei experimentellen Bedingungen, die den hier beschriebenen sehr ähnlich sind, mit einer erhöhten Oxidationsrate in einer sauerstoffreichen Kondensationsatmosphäre. So kann initiales, gasförmiges FeO in sauerstoffarmer Atmosphäre nur unzureichend oxidiert werden, sodass

Magnetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) entsteht. Eine Steigerung des Sauerstoffpartialdruckes erhöht die Oxidationsrate, und es entsteht zunehmend $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [79] Das bei der hier beschriebenen Gasphasenkondensation im LAVA-Prozess gefundene $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist also kein experimenteller Einzelfall. Es bleibt nun allerdings zu klären, wie ein steigender Sauerstoffpartialdruck in der LAVA-Kondensationsatmosphäre die Ausbildung der ϵ - neben der γ -Modifikation des Fe_2O_3 fördert. Da die Stöchiometrien von γ - und $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ identisch sind, wird eine chemisch-oxidative Wirkung des Sauerstoffs als Ursache ausgeschlossen. Bei steigendem Sauerstoffpartialdruck besteht somit keine Korrelation zwischen abnehmender Fe^{2+} -Konzentration und dem neben $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wachsenden $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil. Diese würde bedeuten, dass Fe^{2+} das Maghemitgitter zunächst stabilisierte. Infolge zunehmender Oxidation des Fe^{2+} würde die Maghemitstruktur dann instabiler, um schließlich in die $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase umzuwandeln. Dieser Vorstellung widerspricht auch, dass natürliches Maghemit häufig vorkommt, während $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in der Natur nicht zu finden ist. Eine energetische Notwendigkeit der Ausbildung von $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Zweitphase neben $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ besteht daher nicht. Neben diesen chemisch-energetischen Betrachtungen wurden weiterhin kinetische Aspekte bei der Gasphasenkondensation der Eisenoxid-NP betrachtet, die die Ausbildung des $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ begründen könnten. So hängt die Abkühlrate in der LAVA-Kondensationszone auch von der Wärmeleitfähigkeit der dort vorliegenden Atmosphäre ab. Deren Wärmeleitfähigkeit und damit die Abkühlrate gegenüber der Verwendung von Argon ($\lambda = 0,0179 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) als inertem Kondensationsgas steigt bei Sauerstoffanreicherung (Luft: $\lambda = 0,0262 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, O_2 : $\lambda = 0,0263 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) an. Der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit wurde durch die Verwendung von Helium ($\lambda = 0,1567 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) und Stickstoff ($\lambda = 0,026 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) als inerten Zusatzgasen überprüft. [39] Sowohl die drastische Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit im Falle von He als auch die Verwendung von N_2 , dessen Wärmeleitfähigkeit der von Sauerstoff nahezu entspricht, führte nicht zur Ausbildung einer Zweitphase neben Maghemit (s. Tabelle 8). Daher sollen im Folgenden die Rolle des Sauerstoffes während der initialen Nukleationsprozesse und dessen Verknüpfung mit den strukturellen Unterschieden zwischen Maghemit und $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erörtert werden. Ausgegangen wird dazu von neutralen Atomen und Molekülen aus den Konstituenten Eisen und Sauerstoff in der Kondensationszone des LAVA-Prozesses. Von ionisierter Materie kann hier abgesehen werden, da die Temperatur in der Wechselwirkungszone bei Verwendung eines vergleichbaren CO_2 -Lasers (Strahlungsleistung 1 kW, Fokusintensität $\approx 10^6 \text{ W cm}^{-2}$) mit $\approx 7000 \text{ K}$ angegeben wurde. [85] Bei diesen Temperaturen bzw. Strahlungsintensitäten wird gerade die Ionisierungsschwelle von Eisen, jedoch nicht die der Atmosphärgase erreicht. Sollte dennoch eine geringfügige Ionisierung im Zentrum des Plasmas stattfinden, würde diese auf $\approx 4\%$ des Ausgangswertes in dessen äußeren Regionen

(Zentrumsabstand: mm – cm) abfallen.[86] So kann für die Betrachtung der Nukleationsprozesse von neutraler Materie ausgegangen werden. Das Zuführen von Sauerstoff, O₂, in ein Laserplasma genannter Temperatur führt zur partiellen Bildung atomaren Sauerstoffs, der sofort mit dem Disauerstoff zu Ozon, O₃, reagiert.[87, 88] Die Existenz von Ozon konnte qualitativ durch eine spektroskopische Analyse der Zusammensetzung der Kondensationsatmosphäre nachgewiesen werden. Dessen Bildungsrate ist dabei direkt proportional zum dort herrschenden Sauerstoffpartialdruck.[87] Einmal gebildet, weist Ozon bei Temperaturen von 2000 K Zerfallszeiten im Sekundenbereich auf.[89] Dagegen beginnen die Nukleationsprozesse bereits innerhalb weniger Millisekunden nach dem Vaporisationszeitpunkt.[49, 89, 90] Damit stellt sich die Frage, ob das in der Kondensationsatmosphäre vorhandene Ozon die Nukleationsprozesse beeinflusst. Eine Erörterung dieser Frage war mithilfe von Dichtefunktionaltheorie- (DFT-)Berechnungen möglich. Damit wurden mögliche, in der Gasphase vorliegende FeO_n-Komplexe berechnet.[91] Diese Komplexe (Abbildung 32) entstehen infolge der einsetzenden chemischen Reaktionen zwischen den neutral in der Gasphase vorliegenden Konstituenten Eisen und Sauerstoff und werden als Nukleationsmonomere angesehen.[49] In Tabelle 15 sind die berechneten Reaktionsenthalpien ΔE_0 und die Änderungen der Freien Enthalpie (Gibbs-Energie) ΔG bei verschiedenen Temperaturen für die verschiedenen Komplexstrukturen aus Eisen und Sauerstoff aufgeführt. Die Dissoziationsenergie von O₂ wurde zu 505,2 kJ mol⁻¹ berechnet und stimmt gut mit dem gemessenen Wert von 498 kJ mol⁻¹ überein.[92]

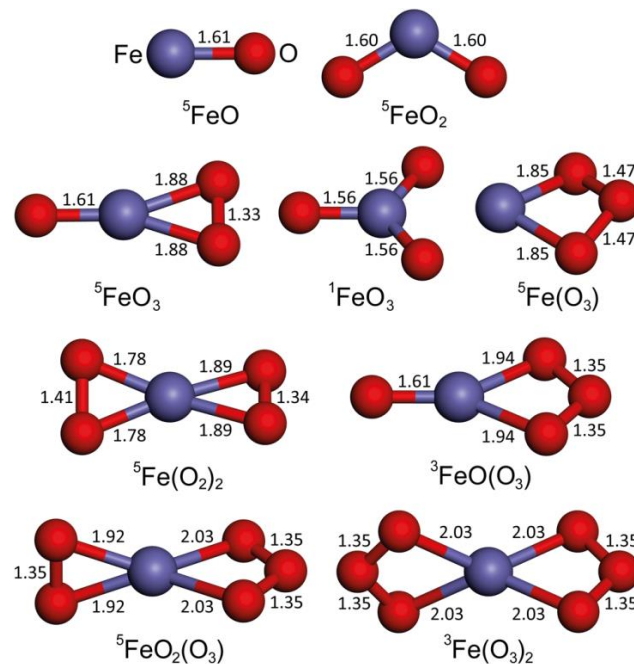


Abbildung 32: Strukturen der berechneten FeO_n-Komplexe; Bindungsabstände (Å) sind in den Strukturen angegeben, während die Spin-Multiplizitäten hochgestellt an der jeweiligen Summenformel eingetragen sind.[91]

Tabelle 15: Berechnete Reaktionsenthalpien ΔE_0 und Änderungen der Gibbs-Energie ΔG bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene FeO_n -Spezies.[91]

	Reaktion	ΔE_0 [kJ mol ⁻¹]	ΔG (2000 K) [kJ mol ⁻¹]	ΔG (2500 K) [kJ mol ⁻¹]
1	$3 \text{ O} + 3 \text{ O} \rightarrow 3 \text{ O}_2$	-505,2	-334,9	-287,9
2	$3 \text{ O} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 1 \text{ O}_3$	-65,3	122,5	171,3
3	$5 \text{ Fe} + 3 \text{ O} \rightarrow 5 \text{ FeO}$	-411,6	-253,3	-210,3
4	$5 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 5 \text{ FeO}_2$	-269,1	-97,4	-53,7
5	$5 \text{ Fe} + 1 \text{ O}_3 \rightarrow 5 \text{ Fe}(\text{O}_3)$	-301,9	-105,0	-57,4
6	$5 \text{ FeO} + 3 \text{ O} \rightarrow 5 \text{ FeO}_2$	-362,7	-179,0	-131,3
7	$5 \text{ FeO} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 5 \text{ FeO}_3$	-150,6	60,0	109,2
8	$5 \text{ FeO} + 1 \text{ O}_3 \rightarrow 3 \text{ FeO}(\text{O}_3)$	-284,0	-58,4	-7,5
9	$5 \text{ FeO}_2 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 5 \text{ Fe}(\text{O}_2)_2$	-56,8	192,7	249,5
10	$5 \text{ FeO}_2 + 1 \text{ O}_3 \rightarrow 5 \text{ FeO}_2(\text{O}_3)$	-211,1	17,2	66,3
11	$5 \text{ Fe}(\text{O}_3) + 1 \text{ O}_3 \rightarrow 3 \text{ Fe}(\text{O}_3)_2$	-322,5	-56,5	2,6

Dagegen ist die berechnete Zerfallsenergie von O_3 zu O und O_2 mit $65,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ geringer als die gemessene Zerfallsenergie von 101 kJ mol^{-1} und die von genaueren *ab initio*-Berechnungen.[93, 94] Aus diesem Grund wird die Stabilität der O_3 enthaltenden Komplexe in den durchgeführten DFT-Rechnungen etwas unterschätzt. Aus Tabelle 15 geht hervor, dass Eisen und Ozon besonders stabile Komplexe in der Gasphase bilden. Mit 302 kJ mol^{-1} ist die Bindungsenergie von O_3 zu Fe um 30 kJ mol^{-1} höher als die von O_2 zu Fe ($269,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) und nur 110 kJ mol^{-1} geringer als die Bindungsenergie von FeO ($411,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Berechnungen ergaben weiterhin, dass FeO_3 - und $\text{Fe}(\text{O}_3)_2$ -Komplexe bis zu einer Temperatur von 2500 K dissoziationsstabil sind. Die berechneten Änderungen der Gibbs Energie lässt erkennen, dass sich Eisen-Ozon-Komplexe bei höheren Temperaturen bilden als Eisen-Disauerstoff-Komplexe. Ebenso ist die Anlagerung eines O_3 -Liganden an einen bestehenden FeO_n -Komplex eher bei erhöhten Temperaturen zu erwarten. Auf der Grundlage dieser Berechnungen sowie thermodynamischer und sterischer Betrachtungen soll nun ein Model für die Prozesse, die während der Nukleation innerhalb einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zur Ausbildung von $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führen, entworfen werden. Die Nukleation aus der Gasphase beginnt zunächst mit der Ausbildung von Eisen-Sauerstoff-Komplexen (Abbildung 32).[49] Fällt die Temperatur unter einen kritischen Wert, bilden diese Komplexe oder Monomere einen übersättigten Dampf, in dem über homogene Nukleation Eisenoxid- (Fe_2O_3 -) Tröpfchen kondensieren. Diese Temperaturschwelle liegt für das thermodynamisch stabile Hämatit bei einer Temperatur von 1840 K , die sowohl die Schmelz- als auch die Zersetzungstemperatur ist.[92] Die Zusammensetzung dieser Tröpfchen spiegelt die

Häufigkeit der in der Gasphase vorhandenen Komplexe wieder. Auf Basis der berechneten Änderung der Gibbs Energie wären in Abwesenheit von Ozon, FeO und FeO₂ die einzigen stabilen Komplexe in der Gasphase bei $T \approx 2000$ K ($\Delta G < 0$ für die Reaktionen 3, 4 und 6 in Tabelle 15). Diese Komplexe enthalten niedrig koordiniertes Eisen mit relativ kurzen Fe–O-Bindungslängen von $\approx 1,60$ Å (Abbildung 32). Während der Kondensation und Erstarrung beim schnellen Abkühlen des Dampfes bestimmt die Fe–O-Bindungslänge dieser Komplexe die Größe der Koordinationssphäre und damit die Zahl und räumliche Anordnung der Sauerstoffliganden in der Nähe eines Eisenatoms innerhalb des NP. Im Maghemit und anderen Eisenoxiden sind die Fe–O-Bindungslängen für tetraedrisch koordiniertes Eisen (1,84 Å – 1,88 Å) wesentlich kürzer als für die oktaedrische Koordination (1,89 Å – 2,15 Å).[95] Aus diesem Grund wird angenommen, dass in Abwesenheit von Ozon der Aufbau eines Kristallgitters mit niedrig koordinierten FeO- und FeO₂-Monomeren mit kurzen Fe–O-Bindungslängen beginnt, welche die Ausbildung von 4-fach koordiniertem Eisen begünstigen. Somit entsteht eine metastabile Phase mit erhöhter Besetzung der Tetraederlücken. Dies ist Maghemit mit einem Oktaeder:Tetraeder-Verhältnis von 5:3. Diese Betrachtungsweise wird zusätzlich durch die Ostwaldsche Stufenregel gestützt, nach der nicht das thermodynamisch stabile Polymorph zuerst kristallisiert, sondern dasjenige, dessen kristallografische Struktur der Lokalstruktur der Schmelze am meisten ähnelt.[96] Steigt nun aber der Ozongehalt in der Kondensationsatmosphäre durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes deutlich an, werden stabile Fe(O₃)-, FeO(O₃)- und Fe(O₃)₂-Moleküle gebildet ($\Delta G < 0$ für die Reaktionen 5, 8 und 11 in Tabelle 15). Die Bildung von FeO₂(O₃) (Reaktion 10 in Tabelle 15) kann nicht ausgeschlossen werden, da die Bindungsenergie von 17,2 kJ mol⁻¹ innerhalb der Fehlergrenzen der Berechnungsmethode liegt. In all den genannten O₃-Komplexen sind die Fe–O-Bindungslängen deutlich länger als die in FeO oder FeO₂ (Abbildung 32). Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Ozon-Komplexe eine höhere Koordination des Eisens erlauben. Zum einen aufgrund der erhöhten Zahl der gebundenen Sauerstoffionen und zum anderen wegen des erhöhten Raumangebotes innerhalb der ersten Koordinationssphäre durch die Vergrößerung der Fe–O-Bindungslängen. Die Anwesenheit von Ozon erhöht damit die Anzahl von höher koordiniertem Eisen in den kondensierenden Schmelztröpfchen. Diese systemische Änderung erhöht die Wahrscheinlichkeit, bei der Erstarrung eine Kristallstruktur auszubilden, die eine erhöhte Anzahl an oktaedrisch koordiniertem Eisen aufweist. Dasjenige Fe₂O₃-Polymorph mit dem nächsthöheren Oktaeder:Tetraeder-Verhältnis von 3:1 ist ϵ -Fe₂O₃. Aus diesem Grund führen die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes und die damit einhergehende Erhöhung des Ozongehaltes der LAVA-Kondensationsszone zur Ausbildung und Anreicherung von ϵ -Fe₂O₃ in den Nanopulvern. Da trotz gezielter Suche keine Partikel gefunden werden konnten, die intrapartikulär Domänen unterschiedlicher Kristallstrukturen enthielten, kann hier davon ausgegangen werden, dass sich

mit der Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auch der Anteil an ϵ -Fe₂O₃-NP im Pulver erhöht. Dieses Model steht im Einklang mit den Ergebnissen von Schrader und Büttner [30] und Osipov [79], da deren Methoden zur Synthese von nanopartikulärem Eisenoxid ϵ -Fe₂O₃ stets unter sauerstoffangereicherten Kondensationsatmosphären generieren. Wie oben dargelegt, entsteht Ozon in durch Laserstrahlung induzierten thermischen Plasmen wie im Falle von Osipov.[79] Weiterhin kann angenommen werden, dass auch im Lichtbogenreaktor von Schrader und Büttner Ozon entstand, welches die Ausbildung von ϵ -Fe₂O₃ begünstigte. Diese Annahme liegt nahe, da Ozon auch industriell durch elektrische Entladungen im Lichtbogen hergestellt wird.[97] Weiterhin ist es möglich, mit dem vorgestellten Model zu erklären, warum selbst bei reinem Sauerstoff als Kondensationsgas nur Mischungen aus ϵ - und γ -Fe₂O₃ entstehen und nicht phasenreines ϵ -Fe₂O₃. Die erhöhten Temperaturen und der kontinuierliche Prozessgasstrom begrenzen die erreichbare Ozonkonzentration auf einen bestimmten Maximalwert wie Stratton *et al.* gezeigt haben.[89] Dies beschränkt die Anzahl der Eisen-Ozon-Komplexe, die als Vorstufen eines oktaedrisch koordinierten Fe³⁺ zur Ausbildung des oktaederreichen Polymorphs ϵ -Fe₂O₃ führen können. Die Partikelgenese verläuft über die Kondensation des übersättigten Materialdampfs zu einem flüssigen Eisenoxid-Tröpfchen. Der Nachweis des Durchlaufens der flüssigen Phase ist hier nur indirekt, mit dem Verweis auf die Eisenoxid-Silica-Nanokomposite, möglich. Bei diesen ist die sphärische oder linsenförmige Minimaloberfläche der Schmelzphase des Eisenoxids innerhalb der Silica-Matrix konserviert (Abbildung 20). Der Schluss liegt demnach nahe, dass die Eisenoxid-Tröpfchen im flüssigen Zustand ebenfalls eine Minimaloberfläche aufweisen. In dieser Phase der Partikelgenese können die Schmelztröpfchen über Koagulation weiterwachsen.[49] Mit Einsetzen der Kristallisation kommt es jedoch zu einem Umbau der Oberfläche. Aufgrund der Oberflächendiffusion (Volmer-Diffusion) werden nun möglichst niedrig indizierte Kristallflächen aufgebaut, wobei das Wachstum der jeweiligen Fläche zu ihrer Oberflächenenergie proportional ist.[98] Eine fortschreitende monomolekulare heterogene Nukleation an den sich bildenden Kristallflächen kann hier nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Tröpfchen bei einsetzender Erstarrung noch im Bereich hoher Materialdampf-Konzentration befinden, sehr gering.[49] Aufgrund der kubischen Symmetrie der Hauptphase Maghemit sind in den 2D-Projektionen der TEM-Mikrografien größtenteils regelmäßige Partikelgeometrien von 4-, 6- oder 8-Ecken zu erkennen. Je nach Ausrichtung der NP zum Elektronenstrahl können aber auch unregelmäßige n-Ecke erscheinen. Diese Partikelformen treten auch in anderen plasmagestützten oder flammpyrolytischen Syntheseverfahren, sowie in Abgasen industrieller Schweißprozesse auf.[99-101]

5.1.2 Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel

Die Covaporisation von Eisenoxid und Siliciumdioxid und deren anschließende simultane Kondensation liefert KNP mit einzigartigen Morphologien. Diese KNP bestehen ausschließlich aus zwei getrennten Phasen, dem Maghemit und amorphem Siliciumdioxid. Eine Mischphase konnte über transmissionselektronenmikroskopische oder Röntgenbeugungs-Verfahren nicht nachgewiesen werden. Die Entstehung von Maghemit als Eisenoxidphase in einer Kondensationsatmosphäre mit einem Sauerstoffvolumenanteil von 14% wurde bereits im vorrangegangenen Abschnitt diskutiert. Hier soll nun die Ausbildung von amorphem Siliciumdioxid und dessen Funktion als Matrixmaterial, in das die Maghemit-Domänen eingebettet sind, erörtert werden. Wie in Abbildung 18 dargestellt, bestimmt das Mischungsverhältnis von Eisenoxid zu Siliciumdioxid in der AP-Mischung die Morphologie der KNP. Bei Erhöhung des Eisenoxidmassenanteils von 15% auf 95% durchläuft die resultierende Partikelmorphologie das Multidomänen-, Janus- und Eindomänen-Regime. Bei allen untersuchten Mischungsverhältnissen ist es trotz gezielter, intensiver Suche mittels TEM nicht gelungen, einphasige NP zu finden. Solche NP wären in geringer Zahl in den Grenzbereichen des Eisenoxidgehaltes (KP15, KP95) zu erwarten gewesen, entstünden die Partikel über eine zeitlich voneinander getrennte homogene Nukleation der höher siedenden Phase (SiO_2) und einer an der dadurch gebildeten Grenzfläche nachfolgenden heterogenen Nukleation der niedriger siedenden Phase (Fe_2O_3). Daher wird hier davon ausgegangen, dass bei Unterschreiten einer Schwelltemperatur beide Phasen gemeinsam zu Tröpfchen einer vollständigen Lösung kondensieren. Die Schwell- oder Kondensationstemperatur des mehrkomponentigen Dampfes ist schwer anzugeben. Es ist zwar bekannt, dass die Schmelztemperatur von sowohl Fe_2O_3 in Kontakt mit Silica, als auch die von Silica mit Eisenbeimischungen reduziert ist, jedoch lassen sich daraus nur schwer Rückschlüsse auf die Kondensationstemperatur ziehen.[64, 102] Nach unterschreiten dieser Temperatur bilden sich Keime, die über Oberflächenkondensation und Koagulation weiterwachsen. Die in der 2D-Projektion der TEM-Mikrografien (Abbildung 18) nahezu perfekte Kreisform der Silicamatrizen bzw. die Kreis- oder Linsenform der Eisenoxid-Domänen stellt jeweils eine Minimalfläche dar. Dies deutet darauf hin, dass die KNP eine Flüssigphase durchlaufen haben und dass die Phasentrennung in dieser Flüssigphase stattgefunden hat. Diese Trennung steht in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm des Systems $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, das auf den Arbeiten von Philips und Muan basiert und von Ehrmann *et al.* angepasst wurde.[52, 103] Bei Temperaturen oberhalb 1950 K, bei denen beide Phasen flüssig vorliegen, zeigt das Phasendiagramm eine Mischungslücke für Eisenoxid und Siliciumdioxid, die sich über Eisenoxidmassenanteile in der flüssigen Phase von 5% bis 70% erstreckt. Außerhalb der Mischungslücke kommt es zu Randlöslichkeiten im flüssigen Zustand. Bei Absenkung der Temperatur unter nahezu thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen

kristallisieren die jeweils stabilen Eisenoxid- bzw. Siliciumdioxid-Phasen getrennt voneinander. Die Gültigkeit von Phasendiagrammen ist zwar im Allgemeinen auf den Fall des thermodynamischen Gleichgewichtes beschränkt, dennoch können sie zur Betrachtung mikroskopischer Systeme bei hoher Temperatur, also hoher Diffusivität der atomaren Systeme, als Hilfsmittel herangezogen werden.[104] Diese Bedingung beschränkt die Nutzbarkeit des Phasendiagrammes auf die Prozesse, die im flüssigen Zustand beider Phasen ablaufen. Die Vorhersage der Phasen nach der Erstarrung anhand des Phasendiagrammes ist nicht möglich. Dies berücksichtigend, kann die Entstehung der verschiedenen Morphologien der KNP in Abhängigkeit von ihrem Eisenoxidgehalt anhand eines modifizierten „Nichtgleichgewichts“-Phasendiagrammes des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nachvollzogen werden (Abbildung 33).

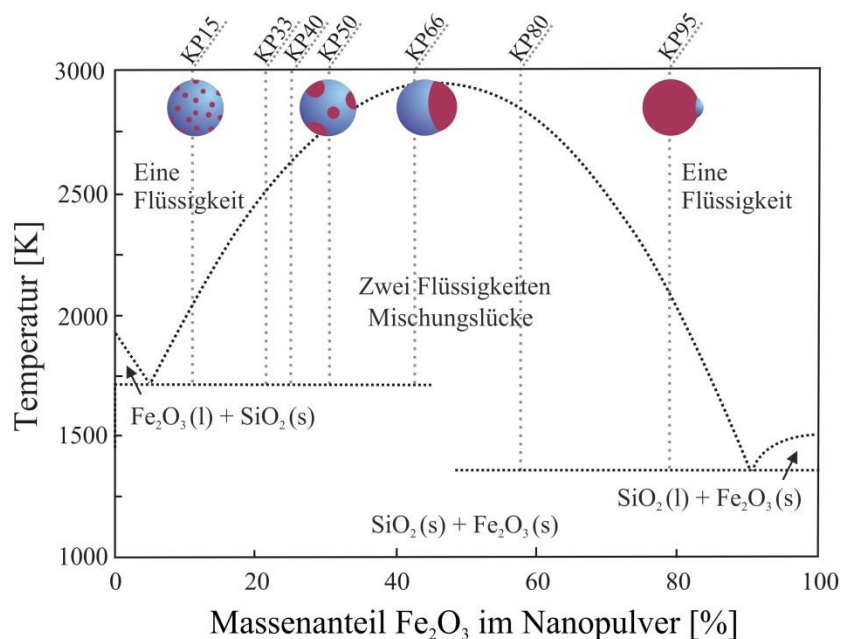


Abbildung 33: Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit eingezeichneten Positionen der Fe_2O_3 -Anteile und der zugehörigen charakteristischen Morphologien der hier hergestellten KNP.

Auf die Darstellung der thermodynamisch stabilen, festen Phasen wurde verzichtet, und es wurde nur zwischen fest und flüssig sowie den Mischbarkeiten im flüssigen Zustand unterschieden. Die $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ -Verhältnisse aller hier hergestellten Proben liegen dabei innerhalb der Mischungslücke. Ein kondensiertes Tröpfchen einer vollständigen Mischung von Eisenoxid und Siliciumdioxid durchläuft im Prozessgasstrom den spezifischen Temperaturgradienten der LAVA-Anlage. Erreicht die Tröpfchentemperatur die Mischungslücke, steigt die Übersättigung der Silicaschmelze bezüglich des Eisenoxides stark an. Diese Übersättigung wird durch die einsetzende homogene Keimbildung mit anschließendem Keimwachstum abgebaut. Die so entstehenden flüssigen Eisenoxid-Schmelztröpfchen sind dabei homogen innerhalb des Silica-Schmelztröpfchens verteilt und diffundieren aufgrund der Brownschen Molekularbewegung.

Beim Durchlaufen des anlagenspezifischen Temperaturgradienten innerhalb eines bestimmten Zeitraums kann eine mittlere Diffusionslänge x_d aus dem Diffusionskoeffizienten der Fickschen Gesetze definiert werden.[105] Diese Diffusionslänge ist unter Beibehaltung aller anderen Parameter umgekehrt proportional zum Radius des diffundierenden Tröpfchens. Die homogen im Silica-Schmelztröpfchen verteilten Keime der Eisenoxid-Tröpfchen können nun durch Koagulation weiterwachsen bis der Abstand zwischen ihnen größer ist als es die mittlere Diffusionslänge bei ihrer Größe vorgibt (Abbildung 34: Spalte c_1). Erhöht sich nun der Eisenoxidanteil in der AP-Mischung, wird auch die Anzahl der homogen nukleierten Eisenoxid-Schmelztröpfchen steigen. Bei vergleichbarem Durchmesser des Silica-Tröpfchens verringert sich dabei ihr gegenseitiger Abstand. (Abbildung 34: Reihen t_1, t_2).

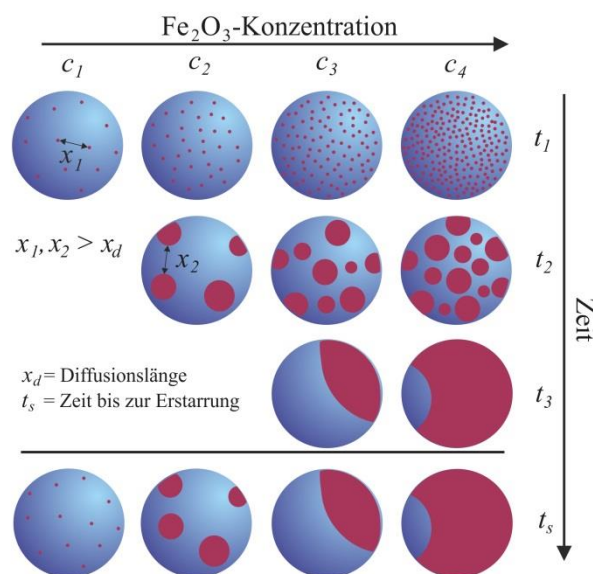


Abbildung 34: Zeitliche Entwicklung der KNP in Abhängigkeit von ihrem Eisenoxidgehalt; sobald die Entfernung x_i zwischen den flüssigen Eisenoxid-Segregaten im Schmelztröpfchen die Diffusionslänge x_d überschreitet, findet keine Koagulation der Eisenoxid-Segregate mehr statt, und die Morphologie der KNP ist festgelegt.

Dies führt zu einer Steigerung der Koagulationsrate der Eisenoxid-Schmelztröpfchen, die dadurch weiter wachsen, wobei ihre Anzahl abnimmt (Abbildung 34: Spalten c_2, c_3, c_4).[106] Bei einem Eisenoxidmassenanteil von 43% in der AP-Mischung (Probe cw/pwKP66) können die Eisenoxid-Ausscheidungen erstmals zu einem einzelnen Tröpfchen innerhalb der Silicaschmelze koagulieren, und es bildet sich die Janus-Morphologie der KNP aus (Abbildung 34: Spalten c_3, c_4). Diese Partikelstruktur tritt jedoch nur bei einem Teil der cw/pwKP66-Partikel auf, während die übrigen KNP noch die Multidomänen-Struktur zeigen. Der Übergang von KNP mit mehreren Eisenoxid-Domänen zur Janus-Morphologie erfolgt somit nicht scharf bei einem bestimmten Eisenoxidmassenanteil, sondern die Menge an Janus-Partikeln steigt im Übergangsbereich von 40% – 50% Eisenoxidmassenanteil im Kompositnanopulver stark an. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Zachariah *et al.*, Teleki *et al.* und Li *et al.* überein, die Eisenoxid-Silica-

Nanokomposite mittels Flampyolyse synthetisierten.[51, 78, 107] Ehrman *et al.* stellten 1999 ihr Phasentrennungsmodell auf Basis der Mischungslücke im System $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ vor.[52] Darin führt eine steigende Verweilzeit innerhalb der Flamme, nachgewiesen durch Partikelentnahme in zunehmender, radialer Entfernung vom Flammzentrum, zu wachsenden, gleichzeitig zahlenmäßig abnehmenden Eisenoxid-Segregaten in den Partikeln. Bei genauerer Betrachtung der TEM-Mikrografien der Janus-Partikel (Abbildung 18) fällt auf, dass ihre Eisenoxid-Domäne immer azentrisch angeordnet ist. D.h., es finden sich keine Partikel mit einer Kern-Schale-Struktur, bei der ein Eisenoxidkern von einer Silicaschale konstanter Dicke umgeben wäre. Diese azentrische Anordnung der Eisenoxid-Domänen liegt nicht nur bei den Janus-Partikeln vor, sondern auch bei den Multidomänen-Partikeln. Die elektronenmikroskopische Betrachtung entsprechender Proben bei Verkippung des TEM-Probenhalters zeigte (Abbildung 19), dass sich die große Mehrzahl der Eisenoxid-Domänen nahe der Oberfläche der KNP befindet. Diese systematische Lokalisierung soll nun mithilfe thermodynamischer und kinetischer Betrachtungen während des Abkühlens der Eisenoxid-Silica-Schmelztröpfchen beim Durchlaufen des Temperaturgradienten erklärt werden.

Innerhalb der Kondensationszone und darüber hinaus ist die Temperatur der kondensierten Schmelztröpfchen stets höher als die Temperatur des umgebenden Prozessgases. Daher wird Wärmeenergie von den Tröpfchen über ihre Oberfläche an die Umgebung abgegeben. Wärmekapazität und begrenzte Wärmeleitung der Schmelze führen dabei zur Ausbildung eines radialen Temperaturgradienten im Tröpfchen mit vom Zentrum zur Oberfläche hin abnehmender Temperatur (Abbildung 35). Wie oben erläutert, setzt die Phasentrennung beim Unterschreiten einer bestimmten Schwelltemperatur ein (Abbildung 33). Diese Temperatur wird im radialen Temperaturgradienten zunächst an der Oberfläche des Tröpfchens erreicht. Hier bildet sich dann zuerst eine Übersättigung bezüglich des Eisenoxids aus, wodurch eine oberflächennahe Keimbildung ausgelöst wird. Keime können sich aber bei schneller Abkühlung auch im Inneren bilden, wobei sich jedoch aufgrund der Ostwald-Reifung Keime mit kleinerem Krümmungsradius zugunsten des Wachstums größerer Keime wieder auflösen. Keimbildung und Keimwachstum in den äußeren Schichten verringern die dortige Eisenionen-Konzentration. Der sich dadurch ausbildende Konzentrationsgradient treibt einen radialen Strom von Eisenionen in die äußeren Regionen des Tröpfchens an (Abbildung 35). Eisenionen sind in einer Silicaschmelze besonders mobil, da sie keine Netzwerkbildner darstellen.[108] Claussen *et al.* ermittelten für Eisenionen in einer Borosilikatglasschmelze bei einer Temperatur von 1372 K einen Diffusionskoeffizienten D von $2,82\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. [108] In Ermangelung anderer Daten werden diese Werte herangezogen, um hier die mittlere quadratische Verschiebung $R^2(t) = 6 D t$ der Eisenionen innerhalb der reinen Silikatglasschmelze abzuschätzen.

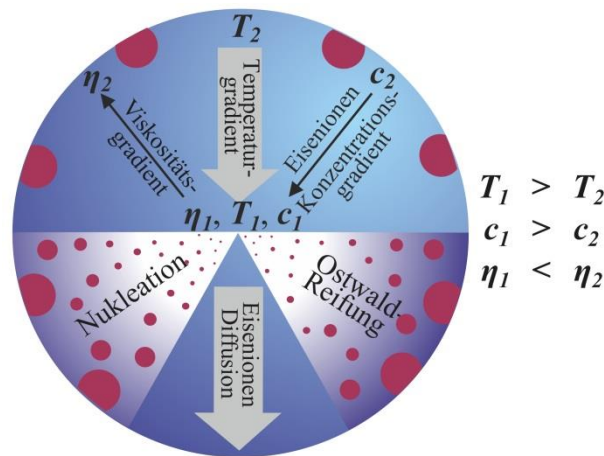


Abbildung 35: Schematische Darstellungen der Temperatur-, Viskositäts- und Konzentrationsgradienten (mit den Temperaturen T_i , Konzentrationen c_i und Viskositäten η_i) in einem abkühlenden Eisenoxid-Silica-Schmelztröpfchen (obere Hälfte) sowie der Eisenoxid-Nukleation, des Transports der Eisenionen und der Ostwald-Reifung der Eisenoxidkeime (untere Hälfte), die ursächlich für die Lokalisation der Eisenoxid-Domänen in den äußeren Schichten des KNP sind.

Die Vergleichbarkeit ist insofern gewährleistet, als der Diffusionskoeffizient hauptsächlich von der Viskosität der Schmelze abhängt und eine Borosilikatglasschmelze bei 1372 K eine Viskosität von ungefähr 3000 Pa s aufweist, während die Viskosität einer reinen Silicaschmelze bei 2500 K zu 2290 Pa s bestimmt wurde.[109-111] Hier würde die etwas geringere Viskosität zu einer Erhöhung der Diffusivität der Eisenionen führen. Die Zeitspanne innerhalb derer die Diffusion stattfinden kann, wird auf 1 ms abgeschätzt. Dies ist die Zeit, die von Ullman und Friedlander als Verweilzeit der Schmelztröpfchen im flüssigen Zustand angegeben wurde.[49] Die mittlere quadratische Verschiebung kann mit diesen Werten in erster Näherung auf 1,3 μm abgeschätzt werden. Aus diesem Grund ist es für Eisenionen bei Temperaturen der Silicaschmelze von unter 2500 K möglich, die maximal möglichen Distanzen von 10 nm – 20 nm innerhalb eines Komposit-Schmelztröpfchens in bedeutend geringerer als in der vorausgesetzten Zeit von 1 ms zurückzulegen. Weiterhin gibt es experimentelle und theoretische Belege dafür, dass unter hohem Druck stehende Silicaschmelzen erhöhte Mobilitäten der Si^{4+} - und O^{2-} -Ionen aufweisen.[52, 112] Dieser Effekt könnte auch die Mobilität anderer ionischer Spezies in der Schmelze beeinflussen. Mithilfe der Oberflächenenergiedichte γ , die im Falle von Flüssigkeiten identisch mit der Oberflächenspannung ist, und dem Radius r eines Komposit-Schmelztröpfchens kann sein Innendruck mit $p \approx 2\gamma/r$ abgeschätzt werden. Bei einer Oberflächenenergiedichte von $\gamma = 0,3 \text{ J m}^{-2}$ [113] für amorphes Siliciumdioxid und einem Radius von 10 nm eines Komposit-Schmelztröpfchens wird im Inneren des Tröpfchens ein Druck von $p \approx 60 \text{ MPa}$ erreicht. Der radiale Temperaturgradient innerhalb des Schmelztröpfchens verursacht zudem eine Zunahme der Viskosität vom Tröpfchenmittelpunkt hin zur kühleren Oberfläche (Abbildung 35). Diese höhere Viskosität nahe der Oberfläche verhindert nun die Diffusion der wachsenden Eisenoxid-

Segregate ins Innere der Tröpfchen. Die Kombination der beschriebenen thermodynamischen und kinetischen Vorgänge innerhalb der Komposit-Schmelztröpfchen ist verantwortlich dafür, dass Eisenoxid initial nahe an deren inneren Oberflächen ausgeschieden wird. Dort findet auch das Wachstum der flüssigen Eisenoxid-Segregate statt, die bei weiterer Abkühlung schließlich zu Maghemit-Domänen kristallisieren. Diese Betrachtungen erlauben eine Korrektur und Präzisierung der Vorgänge bei Eintritt des Systems „Komposit-Schmelztröpfchen“ in die Mischungslücke. Die Annahme einer homogenen Verteilung der Eisenoxid-Keime im Schmelztröpfchen wird daher zugunsten einer oberflächlich lokalisierten Nukleation aufgegeben. Die auf dieser Annahme aufbauende Diskussion der Wachstumsprozesse der Eisenoxid-Domänen (Abbildung 34) gilt unverändert.

Die Lokalisation der Eisenoxid-Domänen an der Oberfläche der KNP wirft die Frage nach der Beschaffenheit der Oberflächen und Grenzflächen auf. Besitzt also ein KNP an der Stelle einer Eisenoxid-Domäne auch eine Eisenoxid-Oberfläche? Einige HRTEM-Mikrografien von KNP lassen eine amorphe Schicht von ungefähr 1 nm Dicke erkennen (Abbildung 20c, d), die sich über die randständigen Eisenoxid-Domänen legt. Zusätzlich wurde über ζ -Potential-Messungen (Abbildung 28) herausgefunden, dass sich sogar die Kompositnanopulver mit dem höchsten Eisenoxidgehalt (KP95) bezüglich ihrer Oberflächenladung wie reine Silica-NP verhalten. Demnach kann hier davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der KNP vollständig aus Silica besteht. Diese Interpretation wird auch von der Beobachtung gestützt, dass die kristallinen Eisenoxid-Domänen innerhalb der Silica-Matrix die Linsenform ihrer Schmelzphase beibehalten (Abbildung 18c, d, e, f), während bei der Gasphasenkondensation und Kristallisation von reinem Eisenoxid im LAVA-Prozess Eisenoxid-NP mit facettierten Oberflächen, d.h. Grenzflächen zur Kondensationsatmosphäre, entstehen (Abbildung 10). Die im vorigen Kapitel über die Partikelgenese der reinen Eisenoxid-NP beschriebene Oberflächendiffusion der Eisen- und Sauerstoffionen wird bei den KNP durch den direkten Kontakt zwischen Eisenoxid und Silica verhindert, so dass keine Facettierung der Eisenoxid-Oberfläche erfolgen kann. Ein Vergleich der Oberflächenenergiedichten von Eisenoxid ($\gamma_{Fe_2O_3} = 1,3 \text{ J m}^{-2}$) und Silica ($\gamma_{SiO_2} = 0,34 \text{ J m}^{-2}$) zeigt außerdem, dass die Ausbildung einer Eisenoxid-Oberfläche energetisch ungünstig ist.[113, 114] Aus diesem Grund kommt es zur Benetzung der höherenergetischen Eisenoxid-Oberflächen durch Silica. Diese Benetzung führt zu einer geschlossenen Silicaschicht, die das gesamte KNP ungeachtet seines Eisenoxidgehaltes umspannt. Die abgeschätzte minimale Schichtdicke von weniger als 1 nm lässt bei einem Abstand der Sauerstoffatome im $[SiO_4]$ -Tetraeder von 0,26 nm [64] auf die Ausbildung einer Silica-Monolage schließen (Abbildung 36).

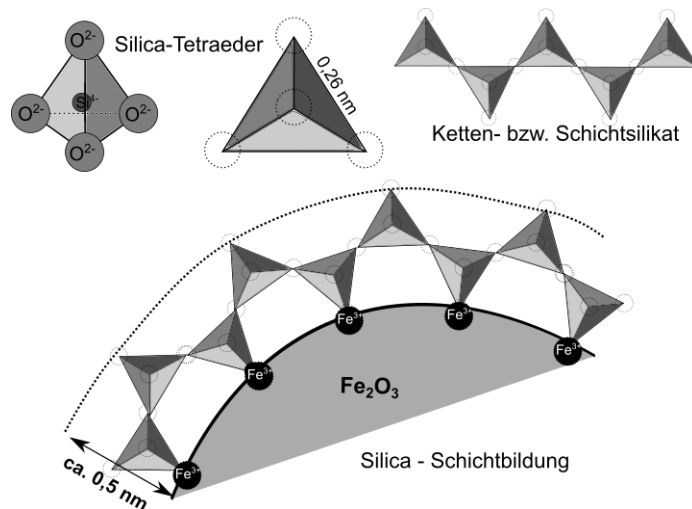


Abbildung 36: Schematische Darstellung des Silica-Tetraeders, der Verknüpfung der Silica-Tetraeder zu Kettensilikaten und der Schichtbildung auf den Eisenoxid-Domänen.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen geben zusätzlich Aufschluss über die Chemie der Eisenoxid-Silica-Grenzfläche. Eine schwache Absorptionsbande im Wellenzahlenbereich $900\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$, erkennbar ab Probe KP80 und etwas ausgeprägter bei Probe KP95 (Abbildung 25), weist auf eine Fe-O-Si-Schwingung hin. Nach chemischer Entfernung der Silica-Matrix durch basisches Ätzen liegen die Eisenoxid-Domänen als freie Nanokristallite vor, bei denen diese Fe-O-Si-Schwingungsbande deutlich stärker ausgeprägt ist (Abbildung 26). Nun zeigt allerdings die Probe mit den kleinsten Eisenoxid-Domänen (KP15 w/o SiO₂, Abbildung 27) die höchste Absorptionsintensität, während die Bande bei Probe KP95 w/o SiO₂ mit den größten Eisenoxid-Nanokristalliten deutlich schwächer ist. (Abbildung 27) Die spezifische Oberfläche der IR-spektroskopisch gemessenen, geätzten Proben nimmt mit steigender Größe der Eisenoxid-Nanokristallite ab. Gleichzeitig nimmt auch die Absorptionsintensität der Fe-O-Si-Schwingungsbande ab. Weiterhin weist auch die EDX-Analyse eines Agglomerates der herausgelösten Eisenoxid-Einschlüsse deutlich auf die Anwesenheit von Silicium hin (Abbildung 37). Daher wird von einem direkten Zusammenhang zwischen Fe-O-Si-Schwingungen und der Oberfläche der Eisenoxid-Nanokristallite ausgegangen. So wird angenommen, dass sich trotz des basischen Ätzvorganges zur Auflösung der Silica-Matrix noch eine Silicaschicht auf den Eisenoxid-Domänen befindet, die nicht nur mechanisch oder adsorptiv sondern kovalent mit der Eisenoxid-Domäne über Sauerstoffbrücken zwischen den Eisen- und Siliciumionen verbunden ist. Aufgrund dieser chemischen Bindung konnte die Silica-Monolage auch den basischen Angriff zur Auflösung der Silica-Matrix überstehen. Diese Art der chemischen Bindung zwischen Silica-Matrix und Eisenoxid-Einschlüssen wurde weder bei nasschemisch noch bei flammpyrolytisch hergestellten Eisenoxid-Silica-KNP gefunden.[115, 116]

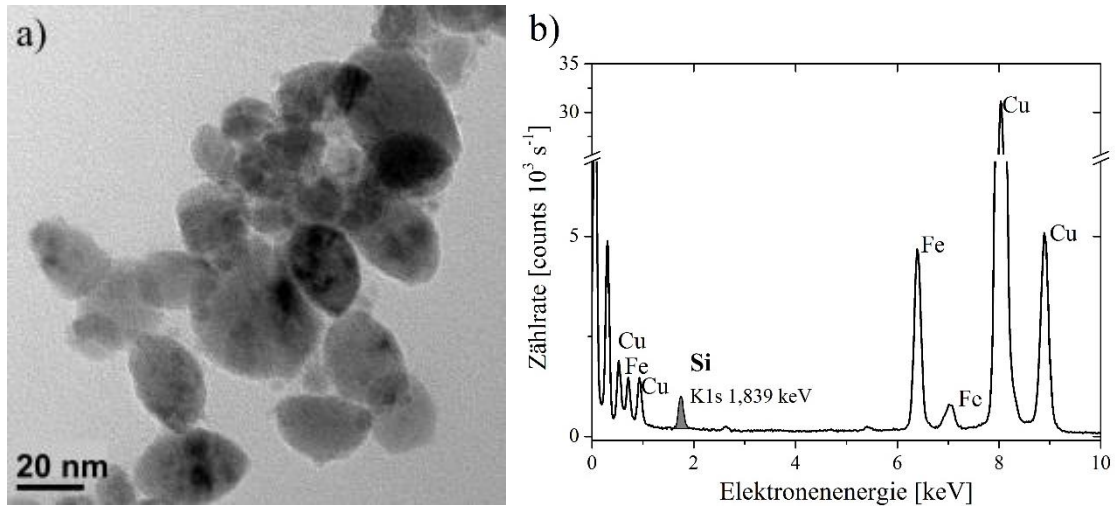


Abbildung 37: a) TEM-Mikrografie der Probe cwKP80 w/o SiO₂, bei der durch basisches Ätzen die amorphe Siliciumdioxid-Matrix entfernt wurde und b) die zugehörige EDX-Analyse mit markiertem Silicium-Peak.

5.2 Strukturgrößen

Die mittlere Primärpartikelgröße der Nanopulver aus dem LAVA-Prozess wird im Wesentlichen vom Laserregime beeinflusst. Während die reinen Eisenoxid-Nanopulver, die im cw-Betrieb hergestellt wurden, mittlere Partikelgrößen von 20 nm – 25 nm aufweisen, sinkt die mittlere Partikelgröße im pw-Betrieb auf 15 nm – 20 nm. Die Eisenoxid-Silica-KNP sind bei entsprechenden Laserregimes ungefähr um 10% bis 20% größer. Der Größenunterschied zwischen den bei cw- und pw-Vaporisation hergestellten NP geht einher mit einer Verringerung der Verdampfungsrate im pw-Laserbetrieb. Diese geringere Verdampfungsrate ist auf die Diskontinuität des Verdampfungsprozesses und die demzufolge geringere zeitlich mittlere Fokusintensität von $0,093 \text{ MW cm}^{-2}$ bei pw-Vaporisationen gegenüber $0,25 \text{ MW cm}^{-2}$ bei cw-Vaporisationen zurückzuführen. Der Größenunterschied zwischen den NP aus dem pw- und denen aus dem cw-Betrieb lässt sich jedoch mit den gemittelten Größen (Verdampfungsrate und mittlere Intensität) nicht erklären. Die die Partikelgrößen bestimmenden Schritte im LAVA-Prozess finden innerhalb der Zeitspanne von Materialverdampfung über Kondensation bis Koagulation statt, die von Ullman auf weniger als 1 ms abgeschätzt wurde.[49] Mit der hier für den pw-Betrieb eingestellten Laserpulsdauer von 1 ms wird der Zeitraum der Partikelgenese nur geringfügig überschritten, so dass die momentanen Größen Pulsspitzenleistung ($3,5 \text{ kW}$) und Pulsspitzenintensität ($0,45 \text{ MW cm}^{-2}$) betrachtet werden müssen. Der damit gegenüber dem cw-Laserbetrieb momentan höhere Energieeintrag während des Laserpulses führt zu einer schnelleren Aufheizung der AP-Volumeneinheit um den Strahlfokus. Dies resultiert bei der anschließenden Verdampfung in einer stärkeren Expansion des Materialdampfes, der somit bei pw-Vaporisation ein größeres Raumvolumen einnimmt. Dabei verringert sich gegenüber der cw-Vaporisation jedoch die Konzentration des Dampfes in der Kondensationsatmosphäre. Die

homogene Keimbildung bei einsetzender Kondensation bleibt davon unberührt, allerdings wird die Keimdichte im Kondensationsraum herabgesetzt. Der dadurch größere mittlere Abstand zwischen den Kondensationskeimen bewirkt eine Reduzierung der diffusionsgetriebenen Koagulationsrate der entstehenden Schmelztröpfchen. Eine niedrigere Koagulationsrate führt zu kleineren mittleren Partikeldurchmessern aber auch zu einheitlicheren Partikelgrößen, d.h. engeren Partikelgrößenverteilungen. Dies zeigt sich in den geringfügig niedrigeren Spannen der Größenverteilungen der NP aus dem pw-Betrieb im Vergleich zu den NP aus dem cw-Betrieb (Tabelle 7). Das Wachstum der Schmelztröpfchen ist somit in Analogie zum Wachstum der Eisenoxid-Domänen in der Silica-Matrix (Abbildung 34) durch die Koagulationsrate beschränkt. Bei den reinen Eisenoxid-NP stimmen die mittleren Kristallitgrößen $L_{(311)}$ bis zu einem der Luft entsprechenden Sauerstoffpartialdruck in der Kondensationsatmosphäre gut mit ihren mittleren Durchmessern $d_{50}(q_1)$ überein (Tabelle 7), so dass hier von überwiegend einkristallinen NP ausgegangen werden kann. Die Abnahme der mittleren Kristallitgröße im Vergleich zum mittleren NP-Durchmesser bei darüber hinaus zunehmendem Sauerstoffpartialdruck ist möglicherweise auf die zunehmende Häufigkeit von Kristallbaufehlern (Abbildung 12) zurückzuführen.

Bei den Eisenoxid-Silica-Nanopulvern nimmt die mittlere Partikelgröße auch mit steigendem Eisenoxidgehalt ab. Gleichermaßen sinkt die Verdampfungsrate der AP-Mischung mit steigendem Eisenoxidgehalt. Hier liegt es nahe, die Abnahme der mittleren Partikelgröße direkt mit der abnehmenden Verdampfungsrate zu korrelieren. Dazu ist jedoch eine weitere Betrachtung erforderlich. Die KNP bestehen aus zwei Materialien unterschiedlicher Dichte, amorphem Silica ($\rho_{Silica} = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ [64]) und Maghemit ($\rho_{Magh} = 4,89 \text{ g cm}^{-3}$ [1]). Verändert sich deren Verhältnis, ändert sich auch die mittlere Dichte $\tilde{\rho}$ der KNP (Gleichung 5.1). Diese ergibt sich aus der Summe der mit den Stoffmengenanteilen χ_i gewichteten Dichten der Komponenten.

$$\tilde{\rho} = \chi_{Magh}\rho_{Magh} + \chi_{Silica}\rho_{Silica} \quad 5.1$$

Daran angelehnt wurde auch die mittlere molare Masse \tilde{M} der KNP aus den molaren Massen der Komponenten bestimmt (Gleichung 5.2).

$$\tilde{M} = \chi_{Magh}M_{Magh} + \chi_{Silica}M_{Silica} \quad 5.2$$

Bei Annahme kugelförmiger Partikel lässt sich deren mittleres Volumen \tilde{V} aus dem Partikeldurchmesser $d_{50}(Q_0)$ berechnen. Daraus kann mit $\tilde{\rho}$ die mittlere Partikelmasse \tilde{m} bestimmt werden und daraus wiederum die mittlere Stoffmenge \tilde{n} . Dabei wird deutlich (Tabelle 16), dass das mit zunehmendem Eisenoxidgehalt sinkende mittlere Volumen bei gleichzeitig ansteigender mittlerer Dichte zu einer nahezu gleichbleibenden mittleren Masse der KNP führt.

Werden die beiden Proben cw- und pwKP15 mit dem jeweils niedrigsten Eisenoxidgehalt ausgenommen, erhält man durchschnittliche Partikelmassen von $3,1 \cdot 10^{-17} \pm 0,4 \cdot 10^{-17}$ g für die im cw-Betrieb hergestellten KNP und von $1,7 \cdot 10^{-17} \pm 0,2 \cdot 10^{-17}$ g für die im pw-Betrieb hergestellten KNP. Die mittlere Partikelmasse der KNP scheint bei einem gegebenen Laserregime also weitgehend unabhängig von der Vaporisationsrate und damit der Materialdampf-Konzentration. Wohingegen die mittlere Stoffmenge der KNP mit sinkender Verdampfungsrate abnimmt.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Massenanteile Eisenoxid in der AP-Mischung ($\omega_{Fe_2O_3}$) und im Kompositnanopulver ($\chi_{Fe_2O_3}$) sowie Verdampfungsrate (V_r), mittlere Partikelgröße ($d_{50}(Q_0)$) und die daraus abgeleiteten Größen mittlere Dichte ($\tilde{\rho}$), mittlere molare Masse (\tilde{M}), mittleres Volumen (\tilde{V}) mittlere Masse (\tilde{m}) und mittlere Stoffmenge (\tilde{n}) der Kompositnanopulver.

	$\omega_{Fe_2O_3}$ AP-Mischg. [%]	$\chi_{Fe_2O_3}$ KNP [%]	V_r [g h ⁻¹]	$d_{50}(Q_0)$ KNP [nm]	$\tilde{\rho}$ [g cm ⁻³]	\tilde{M} [g mol ⁻¹]	\tilde{V} KNP [10 ⁻¹⁷ cm ³]	\tilde{m} KNP [10 ⁻¹⁷ g]	\tilde{n} KNP [10 ⁻¹⁹ mol]
cw	15	4,7	33,5	33,7	2,3	64,7	2,00	4,66	7,21
	33	9,1	35,8	28,6	2,4	69,1	1,22	2,99	4,33
	40	11,1	32,9	30,4	2,5	71,1	1,47	3,68	5,17
	50	14,9	30,5	26,3	2,6	74,9	0,95	2,48	3,31
	66	22,1	17,5	29,1	2,8	82,1	1,29	3,60	4,39
	80	34,8	11,5	24,8	3,1	94,8	0,80	2,50	2,64
	95	59,6	7,9	25,7	3,8	119,6	0,89	3,38	2,83
pw	15	4,6	9,7	28,6	2,3	64,6	1,22	2,85	4,41
	33	8,5	16,8	23,7	2,4	68,5	0,70	1,69	2,47
	40	10,5	16,8	23,8	2,5	70,5	0,71	1,75	2,49
	50	12,5	14,8	24,1	2,5	72,5	0,73	1,86	2,56
	66	18,1	12,4	22,1	2,7	78,1	0,57	1,52	1,94
	80	28,5	11,1	21,8	3,0	88,5	0,54	1,61	1,82
	95	55,1	5,3	21,1	3,7	115,1	0,49	1,81	1,57

Auch Ullmann *et al.* fanden eine Korrelation zwischen einer steigenden Volumenkonzentration kondensierender Monomere mit der Erhöhung der Partikelanzahl sowie der Größe ihrer Agglomerate, jedoch nicht mit der Größe der primären NP.[49] Die mittleren Durchmesser der Eisenoxid-Einlagerungen in den KNP stimmen mit den Kristallitgrößen (Tabelle 8) nur bei Eisenoxidmassenanteilen bis 67% im AP gut überein. Der Übergang von Multidomänen- zu Janus-Partikeln lässt sich, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Größen der

Domänen, durch einen Sprung im Zuwachs der Kristallitgrößen von cw/pwKP67 zu cw/pwKP80 erkennen. Die im Vergleich zu den mittleren Größen der Eisenoxid-Domänen deutlich kleineren Kristallitgrößen bei KNP mit höheren Eisenoxidgehalten (cw-/pwKP67 bis cw-/pwKP95) können durch Kristallbaufehler oder aber auch durch Eisenoxid-Einlagerungen mit multikristalliner Struktur (Anhang A7, Abbildung 39) erklärt werden. Letzteres scheint besonders plausibel, da wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, die größeren Einlagerungen durch die Koaleszenz kleinerer entstehen. So können teilerstartete Segregate bei Kontakt miteinander versintern und so eine multikristalline Eisenoxid-Einlagerung bilden (Anhang A7, Abbildung 39b).

5.3 Magnetische Eigenschaften

5.3.1 Eisenoxid-Nanopulver

Die magnetischen Eigenschaften der mit dem LAVA-Verfahren hergestellten Eisenoxid-Nanopulver werden bestimmt von ihrer Kristallphasen-Zusammensetzung. Diese wiederum ist wesentlich abhängig vom Sauerstoffpartialdruck in der Kondensationsatmosphäre. So werden die maximalen Sättigungsmagnetisierungen sowohl im cw- als auch im pw-Laserbetrieb für die unter weitestgehendem Sauerstoffausschluss hergestellten Nanopulver (H-cwEO-O₂ 0: $M_S = 72,2 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ bzw. H-pwEO-O₂ 0: $M_S = 71,4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$, Tabelle 6) erreicht. Die Einlagerung von Fe²⁺ im Maghemitgitter sollte das resultierende ferrimagnetische Moment erhöhen, so dass sich ein Wert für M_S einstellen sollte, der zwischen denen von Magnetit und Maghemit liegt.[117] Allerdings sind die Literatur-Werte sowohl für reines Maghemit ($M_S = 84 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$) als auch für reines Magnetit ($M_S = 98,0 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$) deutlich höher als der maximal von den LAVA-Nanopulvern erreichte Wert.[118] Dies hat mehrere Gründe. Zum einen reduzieren interpartikuläre Wechselwirkungen die Sättigungsmagnetisierung. Zum anderen ist die magnetische Ordnung an den NP-Oberflächen gestört, wodurch die Magnetisierung der NP mit ihrem großen Oberfläche-Volumen-Verhältnis reduziert wird.[119] Dies zeigt sich auch bei den M_S -Werten der Nanopulver der pw-Vaporisationen, die stets etwas kleiner sind als die der im cw-Betrieb hergestellten Nanopulver. Die Ursache dafür ist der im Mittel kleinere Durchmesser der NP aus den pw-Vaporisationen im Vergleich zu den im cw-Betrieb hergestellten NP (Tabelle 6). Ein kleinerer Durchmesser bedingt ein größeres Oberfläche-Volumen-Verhältnis des Partikels, so dass bei den im pw-Betrieb hergestellten NP der Beitrag der oberflächlichen Störschicht höher ist.[120] Mit steigendem ϵ -Fe₂O₃-Anteil der Eisenoxid-NP fällt M_S bis auf einen Wert von $33,26 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ für Probe H-cwEO-O₂ 100 ab, da die Sättigungsmagnetisierung des ϵ -Fe₂O₃ mit $15 - 25 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ deutlich kleiner als die von Magnetit und Maghemit ist.[33] Weiterhin zeigt das hartmagnetische ϵ -Fe₂O₃ eine außerordentlich große Koerzitivfeldstärke von $H_C = 1600 \text{ kA m}^{-1}$. Somit sollte mit einer Zunahme des ϵ -Fe₂O₃-Anteils in den Eisenoxid-Nanopulvern auch ihr H_C -Wert ansteigen. Dieser Anstieg wird auch beobachtet, ist aber ausgehend von $11,2 \text{ kA m}^{-1}$ für Probe H-cwEO-

O_2 0 auf $16,5 \text{ kA m}^{-1}$ für Probe H-cwEO- O_2 100 deutlich geringer, als es die hohe Koerzitivfeldstärke des $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erwarten ließe. (Tabelle 7) Der Grund für diesen geringen Anstieg ist in der unzureichenden Stärke des Anregungsmagnetfeldes im Vibrationsmagnetometer zu suchen, das mit maximal 1200 kA m^{-1} nicht in der Lage ist, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bis zur Sättigung zu magnetisieren. Hierfür sind Anregungsmagnetfeldstärken vom ungefähr Fünffachen der Koerzitivfeldstärke erforderlich. Ein Elektromagnet, der eine magnetische Flussdichte von ungefähr 6 T erzeugen kann, stand für die VSM-Messungen jedoch nicht zur Verfügung. Die auffällig lang geöffnete Hystereseschleife (Abbildung 15) für Probe H-cwEO- O_2 100 deutet aber auf die Präsenz eines hartmagnetischen Materials hin. Die geringsten Koerzitivfeldstärken, $10,3 \text{ kA m}^{-1}$ für H-cwEO-He und $7,3 \text{ kA m}^{-1}$ für H-pwEO-He, zeigen die mit Helium als Zusatzgas hergestellten Eisenoxid-Nanopulver. Helium als Zusatzgas, dessen Wärmeleitfähigkeit deutlich größer ist als die von Sauerstoff, Luft, Stickstoff und Argon, führt zu einer schnelleren Abkühlung der Kondensationszone. Dies sollte gegenüber der Verwendung der anderen Gase zur Ausbildung von im Mittel kleineren NP führen. Indirekt zeigt sich dieses Verhalten am Anstieg der spezifischen Oberflächen der mit Helium als Zusatzgas hergestellten Eisenoxid-Nanopulver (Tabelle 6). Eine Abnahme des mittleren NP-Durchmessers dieser Nanopulver wurde dagegen nicht gefunden. Dies ist möglicherweise auf die systematische Vernachlässigung der NP-Fraktion mit Durchmessern kleiner als 8 nm bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen zurückzuführen (Kapitel 4.1). Eine Verkleinerung der NP führt im Falle von Maghemit dazu, dass eine größere Partikelfraktion unterhalb der Grenzgröße von $\approx 10 \text{ nm}$ für superparamagnetisches Verhalten liegt.[25] Solche superparamagnetischen NP weisen weder Remanenz noch Koerzitivität auf. Steigt ihr Anteil macht sich dies im Partikelkollektiv durch eine Reduzierung der Koerzitivität bemerkbar. Die relative Remanenz M_R/M_S der Eisenoxid-Nanopulver lässt diese Tendenzen auch erkennen (Tabelle 6). Für Bulk-Maghemit mit Strukturgrößen von über 100 nm mit mehreren magnetischen Domänen wird für M_R/M_S ein Wert von 0,87 angegeben, er fällt auf 0,5 für Eindomänen-Partikel und erreicht 0 für superparamagnetische Partikel.[25] Im cw-Laserbetrieb hergestellte Eisenoxid-Nanopulver weisen ein M_R/M_S von $\approx 0,26$ auf. Das deutet auf die Präsenz einer superparamagnetischen NP-Fraktion hin.[121] Der Anteil superparamagnetischer NP steigt leicht, wenn die Nanopulver im pw-Laserbetrieb hergestellt werden. Bei diesen sinkt infolge der geringeren Partikelgröße M_R/M_S auf $\approx 0,23$. Bei den mit Helium als Zusatzgas hergestellten Eisenoxid-Nanopulvern nimmt die relative Remanenz beim Übergang vom cw- zum pw-Laserbetrieb wesentlich stärker ab. Während Probe H-cwEO-He eine relative Remanenz von 0,238 aufweist, sinkt diese bei Probe H-pwEO-He auf 0,183. Dieser Befund stützt die Annahme, dass Helium als Zusatzgas die Ausbildung von im Mittel kleineren Eisenoxid-NP und somit einer größeren superparamagnetischen NP-Fraktion bewirkt.

5.3.2 Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel

Die Sättigungsmagnetisierung der Eisenoxid-Silica-Nanopulver steigt zwar proportional zum Eisenoxidgehalt der KNP an, ist aber verglichen mit den Eisenoxid-Nanopulvern stark reduziert. Der Grund hierfür ist das diamagnetische Siliciumdioxid, das nicht zum magnetischen Moment wohl aber zur Masse der Nanopulver beiträgt und so seinem Massenanteil entsprechend die Sättigungsmagnetisierung herabsetzt. Wird die Silica-Matrix chemisch entfernt, steigt die massebezogene, magnetische Sättigung der freigelegten Eisenoxid-Einlagerungen sprunghaft an (Tabelle 9). Es besteht aber weiterhin eine Korrelation zwischen Sättigungsmagnetisierung und mittlere Partikelgröße der Einlagerungen. So liegen die M_S -Werte zwischen $19,3 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ für die Probe cwKP15 w/o SiO_2 mit einer mittleren Größe der freien Einschlüsse von $3,9 \text{ nm}$ und $42,4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ für die Probe cwKP95 w/o SiO_2 mit einer mittleren Einschlussgröße von $22,6 \text{ nm}$ (Tabelle 11). Bei Verkleinerung der NP bis in den niedrigen Nanometerbereich gewinnt ihre Oberfläche zunehmend an Bedeutung. So befinden sich bei z.B. 4 nm großen NP etwa 50% der Atome an der Partikeloberfläche. [122] Die chemisch gebundene, oberflächliche Silica-Monolage, die durch basisches Ätzen nicht entfernbar ist, trägt demnach bei NP dieser Größenordnung erheblich zur Gesamtmasse bei. Bei steigender Größe der KNP w/o SiO_2 erhöht sich der Massenanteil der Eisenoxid-Domäne proportional zum Partikelvolumen, während der Massenanteil der Silica-Monolage proportional zur Partikeloberfläche ansteigt. Der Anteil der Silica-Monolage an der Masse des Partikels skaliert demnach mit dem reziproken Durchmesser d^{-1} . Wächst der Partikeldurchmesser um 10% steigt das Volumen um 33% , während sich die Oberfläche nur um 20% vergrößert. Dabei sinkt der Anteil an Oberflächen-Atomen auf $45,5\%$ ($= 1,1^{-1} \cdot 50\%$). Dies führt dazu, dass bei wachsenden KNP w/o SiO_2 der Massenanteil der diamagnetischen Silica-Monolage immer kleiner wird. Der Vergleich von reinen Eisenoxid-Nanopulvern (Tabelle 6) und Nanopulvern aus freigelegten Einlagerungen der Eisenoxid-Silica-KNP (Tabelle 9) mit gleicher Phasenzusammensetzung und ähnlicher mittlerer Größe (H-cwEO- O_2 14: $d_{50}(Q_0) = 20,4 \text{ nm}$ und $M_S = 71,2 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ bzw. cwKP80 w/o SiO_2 : $d_{50}(Q_0) = 21,9 \text{ nm}$ und $M_S = 33,9 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$) ergibt für die freigelegten Eisenoxid-Einlagerungen deutlich niedrigere M_S -Werte. Ausgehend von den oben gemachten Annahmen, dass bei 4 nm durchmessenden NP der Anteil an Oberflächen-Atomen ca. 50% beträgt und dieser Anteil mit d^{-1} skaliert, wird der Anteil an Oberflächen-Atomen bei NP mit dem fünffachen Durchmesser von 20 nm auf ca. 10% abgeschätzt. Damit und mit den molaren Massen von Maghemit und Silica ($M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 160 \text{ g mol}^{-1}$ bzw. $M_{\text{SiO}_2} = 60 \text{ g mol}^{-1}$) lassen sich deren Massenanteile in einem KNP w/o SiO_2 abschätzen. So ergibt sich für ein 4 nm großes und ein 20 nm großes KNP w/o SiO_2 ein Massenanteil der Silica-Monolage von 25% bzw. 4% . Die Sättigungsmagnetisierung der KNP w/o SiO_2 sollte um den Massenanteil des diamagnetischen Silicas niedriger sein, als die entsprechend großer, reiner, ferrimagnetischer Maghemit-NP. Tatsächlich ist die Sättigungsmagnetisierung der KNP w/o

SiO₂ im Vergleich zu den Maghemit-NP noch stärker reduziert. So sind die M_S -Werte von im Mittel 3,9 nm und 21,9 nm großen KNP w/o SiO₂ um 73% bzw. um 52% niedriger als die entsprechender Maghemit-NP. Eine qualitative Erklärung dieser Diskrepanz berücksichtigt die unterschiedliche Oberflächenstruktur der hier verglichenen NP. Bei den NP der reinen Eisenoxid-Nanopulver führen deren Kristallstruktur sowie die Tendenz zur Minimierung der Oberflächenenergie zur Ausbildung von typischen facettierten Geometrien. Hier beschränkt sich die Diskontinuität des Kristallgitters auf die äußerste Atomlage. Dagegen sind die Eisenoxid-Einlagerungen der KNP bei gleicher Kristallstruktur mehr oder weniger sphärisch, woraus auf eine dickere Schicht kristalliner Diskontinuität an der Oberfläche der Einlagerungen geschlossen werden kann. Diese Störung des Kristallgitters geht mit einer Störung der Colinearität der oberflächlichen magnetischen Momente einher, wodurch die Sättigungsmagnetisierung der NP reduziert wird.[123] Steigt nun das Oberfläche-Volumen-Verhältnis solcher NP fällt die oberflächliche kristalline Diskontinuität zunehmend ins Gewicht, und die Sättigungsmagnetisierung nimmt weiter ab. Hier sei nochmals darauf hingewiesen, dass die gemessenen M_S -Werte in den meisten Fällen zu niedrig sind, da die magnetische Sättigung für die Kompositnanopulver bei maximaler Anregung im Vibrationsmagnetometer noch nicht erreicht war. Die beschriebenen Trends bleiben davon jedoch unberührt. In der Literatur finden sich M_S -Werte von 7 – 18 Am² kg⁻¹ für Maghemit-NP von 4 – 5 nm Größe.[124] Hier spielt neben der Größe der NP zusätzlich der Syntheseweg eine Rolle, der sowohl Reinheit als auch Volumen- und Oberflächeneigenschaften der NP beeinflusst.[125-127] Die Koerzitivität der Kompositnanopulver, deren NP multiple Eisenoxid-Einlagerungen aufweisen (cw-/pwKP15 bis cw-/pwKP67), ist nicht messbar, d.h. diese Pulver sind vollständig superparamagnetisch. Die Kompositnanopulver mit höherem Eisenoxidanteil, deren NP nur eine singuläre Eisenoxid-Einlagerung besitzen (cw-/pwKP80 und cw-/pwKP95), zeigen dagegen eine geringe Koerzitivfeldstärke. Dies deutet auf eine kleine ferrimagnetische Partikelfraktion hin, in der magnetische Domänen der Eisenoxid-Einlagerungen die Grenzgröße für superparamagnetisches Verhalten von ≈ 10 nm überschreiten.[25]

5.4 Aktivierung der Eisenoxid- und Eisenoxid-Silica-Nanopartikel durch Silanisierung

Über die C–H-Schwingungsbanden in den IR-Spektren (Abbildung 29) der silanisierten Eisenoxid-, Eisenoxid-Silica- und Silica-Nanopulver konnten die entsprechenden Silane auf den Oberflächen der NP qualitativ nachgewiesen werden. Der Vergleich der Intensitäten dieser Banden lässt das höchste Immobilisierungspotential bei den Eisenoxid-Nanopulvern vermuten. Allerdings konnten in diesen Pulvern titrimetrisch weder Amino- noch Epoxygruppen gemessen werden. Die C–H-Schwingungsbande der silanisierten Komposit- und Silica-Nanopulver ist zwar weniger intensiv als die des silanisierten Eisenoxid-Nanopulvers, jedoch konnten hier die

funktionellen Gruppen der Silane über die jeweilige Titrationsmethode nachgewiesen werden. Die Ursache dieser scheinbar gegenläufigen Befunde ist in der Art der Bindung des Silans zur jeweiligen NP-Oberfläche zu suchen. Die Bindung an die Silica-Oberflächen der KNP und der Silica-NP erfolgt nach Hydrolyse der Methoxygruppen der Silane (Gleichung 2.8) und anschließender Kondensation an den Hydroxygruppen auf den Silica-Oberflächen unter Ausbildung von Si–O–Si-Bindungen. Dadurch werden Methoxygruppen abgebaut, wobei die funktionellen Gruppen der Silane, nun weniger gehindert durch elektrostatische Wechselwirkungen mit der Silica-Oberfläche der NP, freier zugänglich werden. Die Bindung der Silane an die reinen Eisenoxid-NP muss über einen anderen Mechanismus erfolgen. Zum einen ist eine Wechselwirkung der negativen Ladungsschwerpunkte der Epoxy- bzw. der Aminogruppen der Silane mit positiven Oberflächenladungen möglich, die sich bereits im positiven ζ -Potential der Eisenoxid-NP zeigten (Abbildung 28). Andererseits können auch über induzierte Dipole van-der-Waals-Bindungen zwischen den funktionellen Gruppen der Silane und den Oberflächen der Eisenoxid-NP zustande kommen. In beiden Fällen erfolgt die Bindung über die funktionellen Gruppen der Silane. Dabei bleiben den Silanen die Methoxygruppen größtenteils erhalten und führen somit zur erhöhten Intensität der C–H-Schwingungsbanden im silanisierten Eisenoxid-Nanopulver. Allerdings sind nun die an der Bindung beteiligten funktionellen Gruppen nicht mehr frei zugänglich und so für eine weitere chemische Reaktion nicht mehr erreichbar. Silane sind also sowohl auf den Silica- als auch auf den Eisenoxid-Oberflächen nachweisbar, jedoch behalten sie nur im Falle einer spezifischen Kondensation an der NP-Oberfläche ihre eigentliche Aktivierungsfunktion. Auch von Campelj *et al.* wurde beschrieben, dass mit einer Silicahülle versehene Maghemit-NP deutlich besser mit einem Aminosilan reagieren als reine Maghemit-NP.[128] Die experimentell bestimmten Silan-Beladungen c_{Silan} (mmol g⁻¹) der Nanopulver lassen sich mit ihrer spezifischen Oberfläche S_{BET} (Tabelle 10) und der Avogadroschen Zahl N_A in Flächenbeladungsdichten α (nm⁻²) gemäß folgender Gleichung (Gleichung 5.3) umrechnen.

$$\alpha = \frac{c_{Silan} N_A}{S_{BET}} \quad 5.3$$

Für beide silanisierten Kompositnanopulver cwKP40 und cwKP80 sowie für beide dazu verwendeten Silane zeigen die titrimetrisch bestimmten Flächenbeladungsdichten keine systematischen Unterschiede (Tabelle 17), ihr Mittelwert beträgt 2,5 nm⁻². Mit dem reinen Silica-Nanopulver wurde für die beiden Silane eine im Mittel etwas geringere Flächenbeladungsdichte von 1,6 nm⁻² erhalten. Wie bereits erläutert, konnten für die silanisierten Eisenoxid-Nanopulver titrimetrisch keine Flächenbeladungsdichten bestimmt werden. Die Flächenbeladungsdichten der Kompositnanopulver stimmen sehr gut mit den Literaturwerten von 2,0 nm⁻² bis 2,7 nm⁻² überein, die für die Reaktion von Aminosilanen mit Silica-Oberflächen zu finden sind.[18, 40] Eine

vollständig hydroxylierte Silica-Oberfläche weist zwar eine Flächendichte der Hydroxygruppen von $4,5 \text{ nm}^{-2}$ auf [129], jedoch ist aufgrund sterischer Hinderung nicht zu erwarten, dass jede Hydroxygruppe an der Oberfläche mit einem Silanmolekül reagiert.[41] So bilden die hier erreichten Werte die maximale Beladung von Silica-Oberflächen mit Epoxy- bzw. Aminogruppen ab. Diese Ergebnisse bestätigen, dass sich die Oberflächen der KNP wie die reiner Silica-NP verhalten. Auch bei den KNP findet also die Silanisierung homogen auf der gesamten Partikeloberfläche verteilt statt. Die leicht niedrigere mittlere Flächenbeladungsdichte der silanisierten Silica-Nanopulver hängt ursächlich mit ihrer ungewöhnlich hohen spezifischen Oberfläche (Tabelle 8, Gleichung 5.3) zusammen. Die hierfür als Begründung angeführten Oberflächenporositäten oder -rauheiten sind für die Silanmoleküle nicht uneingeschränkt zugänglich, wodurch die absolute Oberflächenbeladung sinkt. Auch eine unvollständige Hydroxylierung der Silica-Oberfläche könnte dafür mit verantwortlich sein.[45] Die mittels Titration bestimmten Werte der Flächenbeladungsdichten konnten mittels Elementaranalyse für die Silanisierungen der Kompositnanopulver sowie des Silica-Nanopulvers mit EPTMS bestätigt werden. Für die Silanisierung dieser Nanopulver mit APTMS wurden allerdings mit der Elementaranalyse 2,5- bis 3-mal höhere Beladungsdichten festgestellt (Tabelle 17).

Tabelle 17: APTMS- und EPTMS-Flächenbeladungsdichten ausgewählter Nanopulver bestimmt mittels Titration (α_T) und Elementaranalyse (α_E).

Probenname	Titration		Elementaranalyse	
	α_T APTMS [nm^{-2}]	α_T EPTMS [nm^{-2}]	α_E APTMS [nm^{-2}]	α_E EPTMS [nm^{-2}]
cwKP40	2,2	2,0	7,2	2,7
cwKP80	2,3	2,9	6,2	2,1
SiO ₂ -Ref	1,4	1,8	4,6	1,3
Fe ₂ O ₃ -Ref	-	-	4,3	1,0

Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlichen Messgrößen der verwendeten Analysemethoden. Mit der Elementaranalyse wird der Kohlenstoffgehalt der gesamten organischen Beladung einer Probe gemessen, während mit der Titration nur der Anteil der funktionellen Gruppen bestimmt werden kann, der für die Titrationsreaktion erreichbar ist. So muss im Falle von APTMS davon ausgegangen werden, dass es bei der Silanisierung zur Siloxannetzwerkbildung in der Reaktionslösung gekommen ist (Gleichung 2.9), und dies, obwohl wasserfreie Bedingungen eine rasche Silanolbildung und Interkondensation der Silane verhindern sollten.[130, 131] Diese Autopolymerisation der Silane unter Bildung von Si–O–Si-Brücken stellt eine Konkurrenzreaktion zur eigentlich angestrebten, geordneten Oberflächenkondensation dar (Abbildung 38). IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass ein Tropfen APTMS im

Gegensatz zu EPTMS an Raumluft innerhalb von 120 s polymerisiert (Abbildung 30). Diese außerordentlich schnelle Reaktion bei Anwesenheit geringer Wasseranteile ist der autokatalytischen Eigenschaft der NH₂-Gruppen zuzuschreiben. Diese können Wasserstoffbrücken zu Hydroxygruppen von Silanolen oder auf NP-Oberflächen ausbilden und schwächen deren Bindungen bzw. erhöhen deren Reaktivität gegenüber Alkoxygruppen.[132] So kann ein Aminosilan auch ohne Wasser mit einer hydroxylierten Oberfläche reagieren. Befinden sich geringe Mengen an Wasser im Lösungsmittel oder an den NP-Oberflächen, kommt es zur Silanolbildung und damit zu einer unkontrollierbaren Reaktion der Aminosilane untereinander. Dabei entstehen Siloxancluster, die ihrerseits wieder an den NP-Oberflächen adsorbieren. Zwar wird somit die organische Beladung gesteigert, jedoch sind dann lediglich die äußersten funktionellen Gruppen für chemische Reaktionen erreichbar (Abbildung 38). Wie mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 38) wurde auch mit den Elementaranalysen eine Silan-Beladung der behandelten reinen Eisenoxid-NP nachgewiesen. Diese ist auf die bereits beschriebene elektrostatische oder van-der-Waals-Bindung der Silane über ihre funktionelle Gruppe an den Oberflächen der NP zurückzuführen.

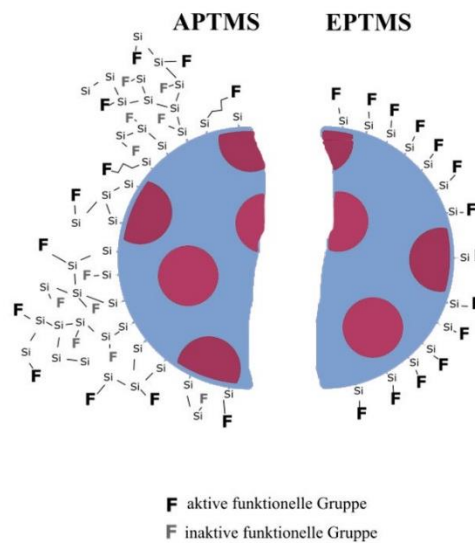


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Ausbildung von Multi- bzw. Monolagen im Falle der APTMS- bzw. EPTMS-Immobilisierung auf den KNP.

6. Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurden mit der Methode der CO₂-Laservaporisation (LAVA) Eisenoxid-Nanopartikel und Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel durch Gasphasenkondensation hergestellt. Diese zeichnen sich durch ihre einheitliche sphärische Form, schmale unimodale Partikelgrößenverteilung und weiche Agglomeration aus. Es zeigte sich, dass die Eigenschaften der Nanopulver durch das verwendete Laserstrahlregime, die Prozessatmosphäre und bei den Kompositnanopartikeln auch durch die Zusammensetzung der Ausgangspulver-Mischung beeinflusst werden können. Im Vergleich mit kontinuierlicher Laserstrahlung führt die Vaporisation mit gepulster Laserstrahlung im Allgemeinen zu einer Verringerung der mittleren Partikelgröße. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes der Prozessatmosphäre hat eine starke Auswirkung auf die strukturellen und damit magnetischen Eigenschaften der Eisenoxid-Nanopartikel. Die Bildung von Ozon in einer sauerstoffreichen Kondensationsatmosphäre innerhalb des Laserplasmas wird hier als ursächlich für die Entstehung der seltenen ϵ -Fe₂O₃-Phase angeführt. Bei Anwesenheit von Ozon in der Kondensationsatmosphäre bilden sich besonders stabile Eisen-Ozon-Komplexe, welche bei der Kondensation und Kristallisation als Vorstufe eines oktaedrisch koordinierten Fe³⁺ fungieren können. Aus diesem Grund wird bei der Kristallisation neben Maghemit eine Phase gebildet, die ein höheres Oktaeder-Tetraeder-Verhältnis aufweist, das ϵ -Fe₂O₃. Eine Erhöhung des Ozongehaltes bewirkt eine Anreicherung des Massenanteils von ϵ -Fe₂O₃, jedoch nur bis zu einem Grenzwert von 45% für kontinuierliche bzw. 33% für gepulste Laserstrahlung. Mit Sauerstoff- und damit Ozonabreicherung der Kondensationsatmosphäre steigt der Anteil an Maghemit, weil dessen Struktur eine geringere Anzahl an oktaedrisch koordiniertem Eisen aufweist. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivität von Eisenoxid-Nanopulvern aus der Gasphasenkondensation allein durch Variation des Sauerstoffgehaltes der Kondensationsatmosphäre im gegebenen Rahmen einzustellen. Weiterhin erlaubt das aufgestellte Nukleationsmodell Einblicke in die während einer Gasphasenkondensation und Kristallisation von Nanopartikeln ablaufenden Prozesse.

Die Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel wurden in sauerstoffarmer Kondensationsatmosphäre synthetisiert. Sie bestehen aus amorphem Siliciumdioxid als Matrix, in der Maghemit-Domänen eingelagert sind. Diese zweiphasige Zusammensetzung der Kompositnanopartikel wurde auf eine intrapartikuläre Phasenseparation in den intermediären Schmelztröpfchen während der Gasphasenkondensation zurückgeführt. Mit steigendem Massenanteil an Eisenoxid in der Ausgangspulver-Mischung (15% – 95%) wächst die Größe der Eisenoxid-Domänen von 4 nm auf 28 nm an. Dabei verändert sich die intrapartikuläre Struktur der Kompositnanopartikel systematisch von anfangs mehreren Eisenoxid-Einlagerungen in der

Silica-Matrix über Janus-Partikel aus einer Magnetit- und einer Silica-Hemisphäre hin zu Partikeln aus einer großen Eisenoxid-Domäne mit einer vergleichsweise kleinen Silica-Linse auf ihrer Oberfläche. Diese Morphologieentwicklung beruht auf dem sich verringenden mittleren Abstand der homogen nukleierten Eisenoxid-Domänen während der Entmischung innerhalb der Silica-Matrix. Zurückgeführt wird die Änderung der intrapartikulären Struktur auf die mit steigendem Eisenoxidgehalt der Schmelztröpfchen abnehmende Distanz zwischen den zu Beginn der Entmischung homogen nukleierten Eisenoxid-Segregaten. Die entstehenden flüssigen Eisenoxid-Segregate wachsen durch Koagulation bis ihr mittlerer Abstand ihre Diffusionslänge im Schmelztröpfchen übersteigt. Beim Überschreiten eines Grenzwertes von Eisenoxid (Massenanteil $\approx 40\%$) in der Silicaschmelze führt die Koagulation schließlich zu einem einzigen Eisenoxid-Segregat. TEM-Untersuchungen ergaben, dass die Eisenoxid-Domänen nicht homogen in der Silica-Matrix verteilt sind, sondern sich nahe an deren innerer Oberfläche befinden. Diese lokalisierte Nukleation wird auf einen Temperaturgradienten zwischen der sich abkühlenden Oberfläche und dem noch „heißen“ Zentrum der intermediären Schmelztröpfchen zurückgeführt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass unabhängig vom Eisenoxid-Massenanteil alle Kompositnanopartikel vollständig von einer amorphen Silicaschicht ummantelt sind, deren Dicke über den Eisenoxid-Einschlüssen mindestens einer Silica-Monolage ($< 1 \text{ nm}$) entspricht. Dies ist der deutlich niedrigeren Oberflächenenergie von Siliciumdioxid im Vergleich zu Eisenoxid zuzuschreiben. Alle synthetisierten Kompositnanopulver zeigen superparamagnetisches Verhalten, wobei ihre Sättigungsmagnetisierung über den Eisenoxidanteil zwischen $1 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ und $37 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ eingestellt werden kann.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass Amino- und Epoxy-terminierte Silane an den Eisenoxid- und Eisenoxid-Silica-Nanopartikeln immobilisierbar sind. Bei den LAVA-Eisenoxid-Nanopulvern kommt es dabei allerdings nur zu einer Physisorption der Silane, d.h. zur Ausbildung von van-der-Waals-Bindungen zwischen den Amino- bzw. Epoxygruppen und der Eisenoxid-Oberfläche. Dadurch war keine Aktivierung dieser Nanopartikel durch die jeweilige funktionelle Gruppe der Silane möglich. Im Gegensatz dazu gelang bei den Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikeln aus dem CoLAVA-Verfahren eine Kondensation der Silanolgruppen mit der hydroxylierten Silica-Oberfläche. Dabei bildeten sich kovalente Si–O–Si-Bindungen ohne Beteiligung der funktionellen Gruppen der Silane, wodurch eine chemische Aktivierung der Kompositnanopartikel erreicht wurde. Unabhängig vom Eisenoxidmassenanteil der Kompositnanopulver zwischen 12% und 80% stellten sich dabei Flächenbeladungsdichten mit den Silanen von $2,0 \text{ nm}^{-2}$ bis $2,9 \text{ nm}^{-2}$ ein. Im Falle des Aminosilans bildeten sich durch seine autokatalytischen Eigenschaften kleinere Siloxannetzwerke, die an der Oberfläche chemisorbieren. Dies erhöht zwar die organische Beladung, die Anzahl der für weitere Reaktionen erreichbarer funktioneller Gruppen steigt dadurch jedoch nicht an. Anders verhielt

sich das Epoxysilan, das direkt mit der hydroxylierten Oberfläche reagierte und eine Silan-Monolage ausbildete. Die Ausbildung einer geschlossenen Silicaoberfläche der Kompositnanopartikel bei Eisenoxidmassenanteilen der Ausgangspulver-Mischungen bis zu 95% ermöglichte eine uneingeschränkte Aktivierung durch die verwendeten Silane bei gleichzeitiger Maximierung der Sättigungsmagnetisierung. Durch die hohe Aktivität der Kompositnanopartikel und die daraus folgende hohe Funktionalisierbarkeit bei gleichzeitig hoher Sättigungsmagnetisierung der stark eisenoxidhaltigen Kompositpulvern ergeben sich Vorteile für mögliche biomedizinische Anwendungen. So könnten die Sensitivität des Stammzelltrackings als auch der Kontrast in der MRT Bildgebung durch die hohe Sättigungsmagnetisierung gesteigert werden, wobei die Selektivität aufgrund einer Biomolekülfunktionalisierung stets im vollen Umfang erhalten bliebe.

7. Literaturverzeichnis

1. Cornell, R.M. and Schwertmann, U., *The iron oxides: Structure, properties, occurrences and uses*. 2003, Weinheim: Wiley VCH.
2. Gilchrist, R.K.; Medal, R.; Shorey, W.D.; Hanselman, R.C.; Parrott, J.C. and Taylor, C.B., *Selective inductive heating of lymph nodes*. *Ann Surg*, 1957. **146**(4): p. 596-606.
3. Bacon, B.R.; Stark, D.D.; Park, C.H.; Saini, S.; Groman, E.V.; Hahn, P.F.; Compton, C.C. and Ferrucci, J.T., Jr., *Ferrite particles: A new magnetic resonance imaging contrast agent. Lack of acute or chronic hepatotoxicity after intravenous administration*. *J Lab Clin Med*, 1987. **110**(2): p. 164-71.
4. Schwertmann, U. and Cornell, R.M., *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*. 1991, Cambridge: VCH, Weinheim.
5. McNab, T.K.; Fox, R.A. and Boyle, A.J.F., *Some magnetic properties of magnetite (Fe_3O_4) microcrystals*. *Journal of Applied Physics*, 1968. **39**(12): p. 5703-5711.
6. Shliomis, M.I., *Magnetic fluids*. *Soviet Physics Uspekhi*, 1974. **17**(2): p. 153.
7. Halbreich, A.; Roger, J.; Pons, J.N.; Geldwerth, D.; Da Silva, M.F.; Roudier, M. and Bacri, J.C., *Biomedical applications of maghemite ferrofluid*. *Biochimie*, 1998. **80**(5-6): p. 379-390.
8. Pedro, T.; María del Puerto, M.; Sabino, V.-V.; Teresita, G.-C. and Carlos, J.S., *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003. **36**(13): p. R182.
9. Vansant, E.F.; Van Der Voort, P. and Vrancken, K.C., *Characterization and chemical modification of the silica surface*. 1995, Amsterdam: Elsevier.
10. Gupta, A.K. and Gupta, M., *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. *Biomaterials*, 2005. **26**(18): p. 3995-4021.
11. Ferrucci, J.T. and Stark, D.D., *Iron oxide-enhanced MR-imaging of the liver and spleen: Review of the first 5 years*. *American Journal of Roentgenology*, 1990. **155**(5): p. 943-950.

12. Maeda, H., *The enhanced permeability and retention (EPR) effect in tumor vasculature: The key role of tumor-selective macromolecular drug targeting*. *Advances in Enzyme Regulation*, 2001. **41**(1): p. 189-207.
13. Lewin, M.; Carlesso, N.; Tung, C.H.; Tang, X.W.; Cory, D.; Scadden, D.T. and Weissleder, R., *Tat peptide-derivatized magnetic nanoparticles allow in vivo tracking and recovery of progenitor cells*. *Nature Biotechnology*, 2000. **18**(4): p. 410-414.
14. Kresse, M.; Wagner, S.; Pfeufferer, D.; Lawaczeck, R.; Elste, V. and Semmler, W., *Targeting of ultrasmall superparamagnetic iron oxide (USPIO) particles to tumor cells in vivo by using transferrin receptor pathways*. *Magnetic Resonance in Medicine*, 1998. **40**(2): p. 236-242.
15. Corot, C.; Robert, P.; Idée, J.-M. and Port, M., *Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006. **58**(14): p. 1471-1504.
16. Laurent, S.; Saei, A.A.; Behzadi, S.; Panahifar, A. and Mahmoudi, M., *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for delivery of therapeutic agents: Opportunities and challenges*. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2014. **11**(9): p. 1449-1470.
17. Sonvico, F.; Mornet, S.; Vasseur, S.; Dubernet, C.; Jaillard, D.; Degrouard, J.; Hoebeke, J.; Duguet, E.; Colombo, P. and Couvreur, P., *Folate-conjugated iron oxide nanoparticles for solid tumor targeting as potential specific magnetic hyperthermia mediators: Synthesis, physicochemical characterization, and in vitro experiments*. *Bioconjugate Chemistry*, 2005. **16**(5): p. 1181-1188.
18. Lee, V.H.L., *Advanced drug delivery reviews: Advancing science, improving therapy*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011. **63**(1-2): p. 1-2.
19. Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L. and Muller, R.N., *Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications*. *Chemical Reviews*, 2008. **108**(6): p. 2064-2110.
20. Kurland, H.D.; Grabow, J.; Staupendahl, G.; Andra, W.; Dutz, S. and Bellemann, M.E., *Magnetic iron oxide nanopowders produced by CO₂ laser evaporation*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007. **311**(1): p. 73-77.

21. Kurland, H.D.; Grabow, J.; Staupendahl, G.; Muller, F.A.; Muller, E.; Dutz, S. and Bellemann, M.E., *Magnetic iron oxide nanopowders produced by CO₂ laser evaporation- 'in situ' coating and particle embedding in a ceramic matrix*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(10): p. 1381-1385.
22. Riedel, E. and Janiak, C., *Anorganische chemie*. 2011: Berlin De Gruyter.
23. Dunlop, D.J., *Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite*. Journal of Geophysical Research, 1973. **78**(11): p. 1780-1793.
24. Pecharroman, C.; Gonzalezcarreno, T. and Iglesias, J.E., *The infrared dielectric-properties of maghemite, gamma-Fe₂O₃, from reflectance measurement on pressed powders*. Physics and Chemistry of Minerals, 1995. **22**(1): p. 21-29.
25. Dunlop, D.J., *The rock magnetism of fine particles*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1981. **26**(1-2): p. 1-26.
26. McClean, R.G.; Schofield, M.A.; Kean, W.F.; Sommer, C.V.; Robertson, D.P.; Toth, D. and Gajdardziska-Josifovska, M., *Botanical iron minerals: Correlation between nanocrystal structure and modes of biological self-assembly*. European Journal of Mineralogy, 2001. **13**(6): p. 1235-1242.
27. Van Wonterghem, J.; Mørup, S.; Villadsen, J. and Koch, C.W., *Formation and stability of γ -iron in high-temperature treated nontronite*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(2): p. 438-442.
28. Dejoie, C.; Sciau, P.; Li, W.; Noé, L.; Mehta, A.; Chen, K.; Luo, H.; Kunz, M.; Tamura, N. and Liu, Z., *Learning from the past: Rare ϵ -Fe₂O₃ in the ancient black-glazed jian (Tenmoku) wares*. Sci. Rep., 2014. **4**.
29. Sakurai, S.; Namai, A.; Hashimoto, K. and Ohkoshi, S.-i., *First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(51): p. 18299-18303.
30. Schrader, R. and Büttner, G., *Eine neue Eisen(III)-oxidphase: ϵ -Fe₂O₃*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1963. **320**: p. 220-234.
31. Tronc, E.; Chaneac, C. and Jolivet, J.P., *Structural and magnetic characterization of epsilon-Fe₂O₃*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **139**(1): p. 93-104.

32. Tucek, J.; Ohkoshi, S. and Zboril, R., *Room-temperature ground magnetic state of epsilon-Fe₂O₃: In-field mossbauer spectroscopy evidence for collinear ferrimagnet.* Applied Physics Letters, 2011. **99**(25) p. 253108.
33. Jin, B.; Ohkoshi, S. and Hashimoto, K., *Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide.* Advanced Materials, 2004. **16**(1): p. 48-53.
34. Namai, A.; Sakurai, S.; Nakajima, M.; Suemoto, T.; Matsumoto, K.; Goto, M.; Sasaki, S. and Ohkoshi, S.I., *Synthesis of an electromagnetic wave absorber for high-speed wireless communication.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **131**(3): p. 1170-1173.
35. Tucek, J.; Zboril, R.; Namai, A. and Ohkoshi, S., *ε-Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(24): p. 6483-6505.
36. Pauling, L. and Hendricks, S.B., *The crystal structures of hematite and corundum.* Journal of the American Chemical Society, 1925. **47**(3): p. 781-790.
37. de Boer, C.B. and Dekkers, M.J., *Thermomagnetic behaviour of haematite and goethite as a function of grain size in various non-saturating magnetic fields.* Geophysical Journal International, 1998. **133**(3): p. 541-552.
38. Fleet, M.E., *The structure of magnetite.* Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1981. **37**(APR): p. 917-920.
39. Blake, R.L.; Hessevic, R.; Zoltai, T. and Finger, L.W., *Refinement of hematite structure.* American Mineralogist, 1966. **51**(1-2): p. 123-&.
40. Massart, R. and Cabuil, V., *J. Chim. Phys.*, 1987. **84**: p. 967.
41. Bruce, I.J.; Taylor, J.; Todd, M.; Davies, M.J.; Borioni, E.; Sangregorio, C. and Sen, T., *Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **284**(0): p. 145-160.
42. Blakemore, R., *Magnetotactic bacteria.* Science, 1975. **190**(4212): p. 377-379.
43. Walker, M.M.; Quinn, T.P.; Kirschvink, J.L. and Groot, C., *Production of single-domain magnetite throughout life by sockeye salmon, oncorhynchus-nerka.* Journal of Experimental Biology, 1988. **140**: p. 51-63.

44. Dearaujo, F.F.T.; Pires, M.A.; Frankel, R.B. and Bicudo, C.E.M., *Magnetite and magnetotaxis in algae*. Biophysical Journal, 1986. **50**(2): p. 375-378.
45. Bharde, A.; Rautaray, D.; Bansal, V.; Ahmad, A.; Sarkar, I.; Yusuf, S.M.; Sanyal, M. and Sastry, M., *Extracellular biosynthesis of magnetite using fungi*. Small, 2006. **2**(1): p. 135-141.
46. Kohlschütter, V. and Tüscher, J.W., *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 1921. **27**(225).
47. Haul, R. and Schoon, T., *Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen(iii)-oxyds γ -Fe₂O₃ (structure of ferromagnetic ferric oxides, γ -Fe₂O₃)*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie, 1939. **B44**: p. 216-226.
48. Formenti, M.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S.J. and Vergnon, P., *Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. **39**(1): p. 79-89.
49. Ullmann, M.; Friedlander, S.K. and Schmidt-Ott, A., *Nanoparticle formation by laser ablation*. Journal of Nanoparticle Research, 2002. **4**(6): p. 499-509.
50. Pratsinis, S.E., *Flame aerosol synthesis of ceramic powders*. Progress in Energy and Combustion Science, 1998. **24**(3): p. 197-219.
51. Zachariah, M.R.; Aquino, M.I.; Shull, R.D. and Steel, E.B., *Formation of superparamagnetic nanocomposites from vapor-phase condensation in a flame*. Nanostructured Materials, 1995. **5**(4): p. 383-392.
52. Ehrman, S.H.; Friedlander, S.K. and Zachariah, M.R., *Phase segregation in binary SiO₂/TiO₂ and SiO₂/Fe₂O₃ nanoparticle aerosols formed in a premixed flame*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(12): p. 4551-4561.
53. Manabu, K., *Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method*. Japanese Journal of Applied Physics, 1976. **15**(5): p. 757.
54. Measures, R.M.; Drewell, N. and Kwong, H.S., *Atomic lifetime measurements obtained by the use of laser ablation and selective excitation spectroscopy*. Physical Review A, 1977. **16**(3): p. 1093-1097.

55. Vadillo, J.M. and Laserna, J.J., *Laser-induced plasma spectrometry: Truly a surface analytical tool*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2004. **59**(2): p. 147-161.
56. Shin, D.N.; Matsuda, Y. and Bernstein, E.R., *On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. I. Detection through 193 nm multiphoton ionization*. Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(9): p. 4150-4156.
57. Shin, D.N.; Matsuda, Y. and Bernstein, E.R., *On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. II. Detection through 118 nm single photon ionization*. Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(9): p. 4157-4164.
58. Shinde, S.R.; Kulkarni, S.D.; Banpurkar, A.G.; Nawathey-Dixit, R.; Date, S.K. and Ogale, S.B., *Magnetic properties of nanosized powders of magnetic oxides synthesized by pulsed laser ablation*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(3): p. 1566-1575.
59. Ma, D.L.; Guan, J.W.; Normandin, F.; Denommee, S.; Enright, G.; Veres, T. and Simard, B., *Multifunctional nano-architecture for biomedical applications*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(7): p. 1920-1927.
60. Armistea, C.G.; Tyler, A.J.; Hambleton, F.H.; Mitchell, S.A. and Hockey, J.A., *Surface hydroxylation of silica*. Journal of Physical Chemistry, 1969. **73**(11): p. 3947-3956.
61. Kaas, R.L. and Kardos, J.L., *Interaction of alkoxy silane coupling agents with silica surfaces*. Polymer Engineering and Science, 1971. **11**(1): p. 11-21.
62. Kurland, H.D.; Grabow, J. and Muller, F.A., *Preparation of ceramic nanospheres by CO₂ laser vaporization (LAVA)*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(14): p. 2559-2568.
63. Smith, G.S. and E., A.L., *Refinement of the atomic parameters of [alpha]-quartz*. Acta Crystallographica, 1963. **16**: p. 462-471.
64. Vogel, W., *Glaschemie*. 1992, Berlin, Heidelberg: Springer.
65. Toby, B.H., *Expgui, a graphical user interface for GSAS*. Journal of Applied Crystallography, 2001. **34**: p. 210-213.

66. Rietveld, H.M., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 1967. **22**: p. 151-162.
67. Bish, D.L. and Howard, S.A., *Quantitative phase-analysis using the rietveld method*. Journal of Applied Crystallography, 1988. **21**: p. 86-91.
68. Kubelka, P. and Munk, F., *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Zeitschrift für technische Physik, 1931. **12**: p. 593-601.
69. Sahmetlioglu, E.; Mart, H.; Yuruk, H. and Surme, Y., *Synthesis and characterization of oligosalicylaldehyde-based epoxy resins*. Chemical Papers-Chemicke Zvesti, 2006. **60**(1): p. 65-68.
70. Warren, B.E., *X-ray determination of the structure of glass**. Journal of the American Ceramic Society, 1934. **17**(1-12): p. 249-254.
71. Handke, M. and Mozgawa, W., *Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates*. Vibrational Spectroscopy, 1993. **5**(1): p. 75-84.
72. Jung, C.W., *Surface properties of superparamagnetic iron oxide mr contrast agents: Ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil*. Magnetic Resonance Imaging, 1995. **13**(5): p. 675-691.
73. Scarano, D.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Geobaldo, F.; Spoto, G.; Petrini, G.; Leofanti, G.; Padovan, M. and Tozzola, G., *Fourier-transform infrared and raman spectra of pure and Al-, B-, Ti- and Fe-substituted silicalites: Stretching-mode region*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1993. **89**(22): p. 4123-4130.
74. Szostak, R.; Nair, V. and Thomas, T.L., *Incorporation and stability of iron in molecular-sieve structures. Ferrisilicate analogues of zeolite ZSM-5*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1987. **83**(2): p. 487-494.
75. Piers, A.S. and Rochester, C.H., *Infrared study of the adsorption of 1-aminopropyltrialkoxysilanes on silica at the solid/liquid interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. **174**(1): p. 97-103.
76. Urban, M.W., *Surface and interface vibrational spectroscopy - relevance to adhesion*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1993. **7**(1): p. 1-47.

77. White, L.D. and Tripp, C.P., *Reaction of (3-aminopropyl)dimethylethoxysilane with amine catalysts on silica surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **232**(2): p. 400-407.
78. Teleki, A.; Suter, M.; Kidambi, P.R.; Ergeneman, O.; Krumeich, F.; Nelson, B.J. and Pratsinis, S.E., *Hermetically coated superparamagnetic Fe₂O₃ particles with SiO₂ nanofilms*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(10): p. 2094-2100.
79. Osipov, V.V.; Platonov, V.V.; Uimin, M.A. and Podkin, A.V., *Laser synthesis of magnetic iron oxide nanopowders*. Technical Physics, 2012. **57**(4): p. 543-549.
80. Annerste.H and Hafner, S.S., *Vacancy distribution in synthetic spinels of series Fe₃O₄-gamma-Fe₂O₃*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 1973. **137**(5-6): p. 321-340.
81. Rebodos, R.L. and Vikesland, P.J., *Effects of oxidation on the magnetization of nanoparticulate magnetite*. Langmuir, 2010. **26**(22): p. 16745-16753.
82. Lei, P.; Boies, A.; Calder, S. and Girshick, S., *Thermal plasma synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012. **32**(3): p. 519-531.
83. Synek, P.; Jašek, O. and Zajíčková, L., *Study of microwave torch plasmachemical synthesis of iron oxide nanoparticles focused on the analysis of phase composition*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2014. **34**(2): p. 327-341.
84. Sivkov, A.A.; Naiden, E.P.; Saigash, A.S. and Gerasimov, D.Y., *Plasmodynamic synthesis of ultradispersed iron oxides*. Russian Physics Journal, 2013. **56**(2): p. 111-117.
85. Poueyoverwaerde, A.; Fabbro, R.; Deshors, G.; Defrutos, A.M. and Orza, J.M., *Experimental-study of laser-induced plasma in welding conditions with continuous CO₂-laser*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(9): p. 5773-5780.
86. Aragon, C.; Penalba, F. and Aguilera, J.A., *Spatial characterization of laser-induced plasmas: Distributions of neutral atom and ion densities*. Applied Physics A, 2004. **79**(4-6): p. 1145-1148.
87. Gornushkin, I.B.; Stevenson, C.L.; Galbacs, G.; Smith, B.W. and Winefordner, J.D., *Measurement and modeling of ozone and nitrogen oxides produced by laser breakdown in oxygen-nitrogen atmospheres*. Applied Spectroscopy, 2003. **57**(11): p. 1442-1450.

88. Schroder, K.; Liedl, G. and Schulmeister, K., *Measurement and modelling of ozone and nox emissions during CO₂ laser beam welding*. Lasers in Engineering, 1997. **5**(4): p. 313-328.
89. Stratton, B.C.; Knight, R.; Mikkelsen, D.R.; Blutke, A. and Vavruska, J., *Synthesis of ozone at atmospheric pressure by a quenched induction-coupled plasma torch*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1999. **19**(2): p. 191-216.
90. Buesser, B. and Grohn, A.J., *Multiscale aspects of modeling gas-phase nanoparticle synthesis*. Chemical Engineering & Technology, 2012. **35**(7): p. 1133-1143.
91. Stoetzel, C.; Kurland, H.-D.; Grabow, J.; Dutz, S.; Mueller, E.; Sierka, M. and Mueller, F.A., *Control of the crystal phase composition of Fe_xO_y nanopowders prepared by CO₂ laser vaporization*. Crystal Growth & Design, 2013. **13**(11): p. 4868-4876.
92. Lide, D., *Handbook of chemistry and physics 2007*: CRC Press.
93. Gole, J.L. and Zare, R.N., *Determination of D₀₀(AlO) from crossed-beam chemiluminescence of Al+O₃*. Journal of Chemical Physics, 1972. **57**(12): p. 5331-5341.
94. Jalbout, A.F., *Dft/b3-lyp and ab initio analysis of the ozone potential energy surface*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2002. **617**: p. 5-8.
95. Berggren, J., *Refinement of the crystal structure of dicalcium ferrite, Ca₂Fe₂O₅*. Acta Chemica Scandinavica, 1971. **25**: p. 3616-3624.
96. Ostwald, W., *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. Zeitschrift der physikalischen Chemie, 1897. **22**: p. 289-330.
97. Akiyama, H.; Sakugawa, T.; Namihira, T.; Takaki, K.; Minamitani, Y. and Shimomura, N., *Industrial applications of pulsed power technology*. Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2007. **14**(5): p. 1051-1064.
98. Volmer, M., *Kinetik der Phasenbildung*. 1939, Leipzig: Theodor Steinkopff.
99. Balasubramaniam, C.; Kholam, Y.B.; Banerjee, I.; Bakare, P.P.; Date, S.K.; Das, A.K. and Bhoraskar, S.V., *DC thermal arc-plasma preparation of nanometric and stoichiometric spherical magnetite (Fe₃O₄) powders*. Materials Letters, 2004. **58**(30): p. 3958-3962.

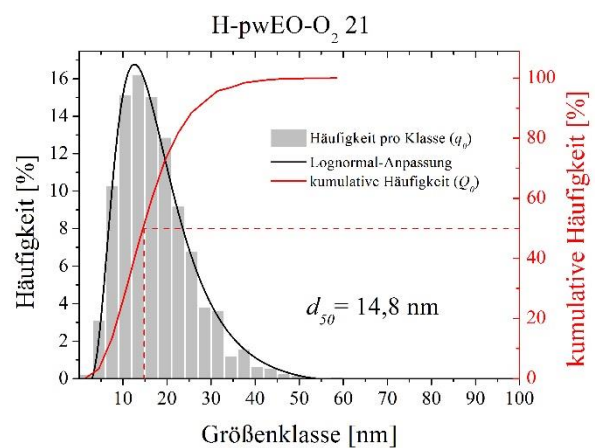
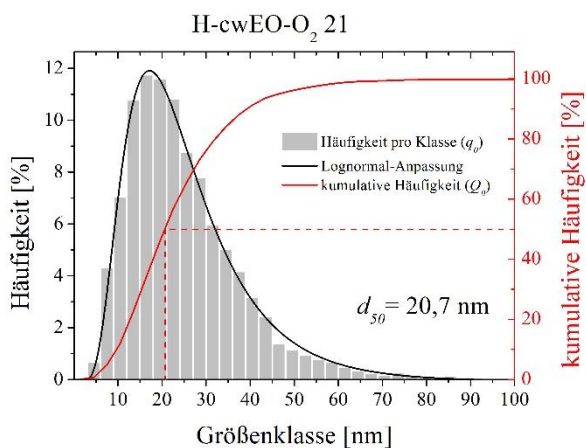
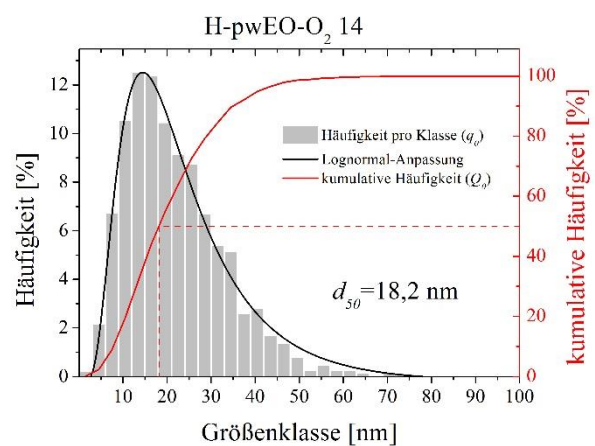
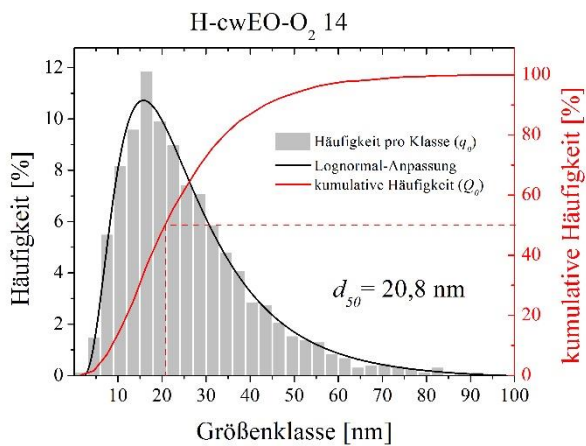
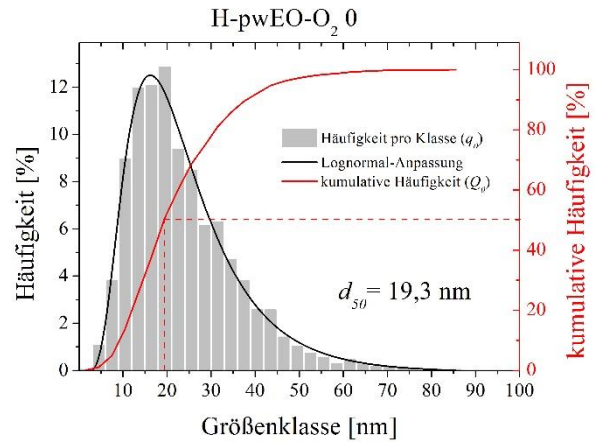
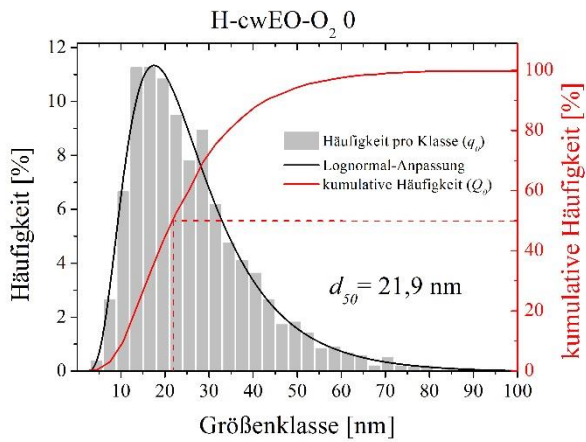
100. Moroni, B. and Viti, C., *Grain size, chemistry, and structure of fine and ultrafine particles in stainless steel welding fumes*. Journal of Aerosol Science, 2009. **40**(11): p. 938-949.
101. Karthikeyan, J.; Berndt, C.C.; Tikkanen, J.; Reddy, S. and Herman, H., *Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits*. Materials Science and Engineering: A, 1997. **238**(2): p. 275-286.
102. Darken, L.S., *Melting points of iron oxides on silica - phase equilibria in the system Fe-Si-O as a function of gas composition and temperature*. Journal of the American Chemical Society, 1948. **70**(6): p. 2046-2053.
103. Phillips, B. and Muan, A., *Phase equilibria in the system CaO-iron oxide-SiO₂ in air*. Journal of the American Ceramic Society, 1959. **42**(9): p. 413-423.
104. Ehrman, S.H.; Friedlander, S.K. and Zachariah, M.R., *Characteristics of SiO₂/TiO₂ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame*. Journal of Aerosol Science, 1998. **29**(5-6): p. 687-706.
105. Atkins, P.W.; Paula, J.d. and Bär, M., *Physikalische chemie*. Vol. 5. Aufl. . 2013, New York: John Wiley & Sons.
106. Efendiev, Y. and Zachariah, M.R., *A model for two-component aerosol coagulation and phase separation: A method for changing the growth rate of nanoparticles*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(20): p. 5763-5769.
107. Li, D.; Teoh, W.Y.; Selomulya, C.; Woodward, R.C.; Amal, R. and Rosche, B., *Flame-sprayed superparamagnetic bare and silica-coated maghemite nanoparticles: Synthesis, characterization, and protein adsorption-desorption*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(26): p. 6403-6413.
108. Claussen, O. and Russel, C., *Self diffusion of polyvalent ions in a borosilicate glass melt*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **215**(1): p. 68-74.
109. Claußen, O.; Gerlach, S. and Rüssel, C., *Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **253**(1-3): p. 76-83.
110. Sipp, A.; Neuville, D.R. and Richet, P., *Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of borosilicate melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **211**(3): p. 281-293.

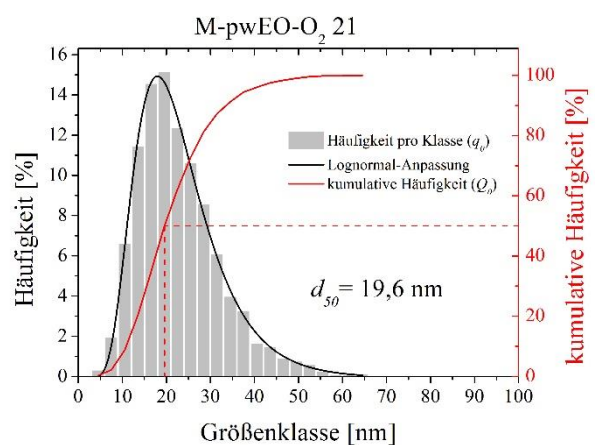
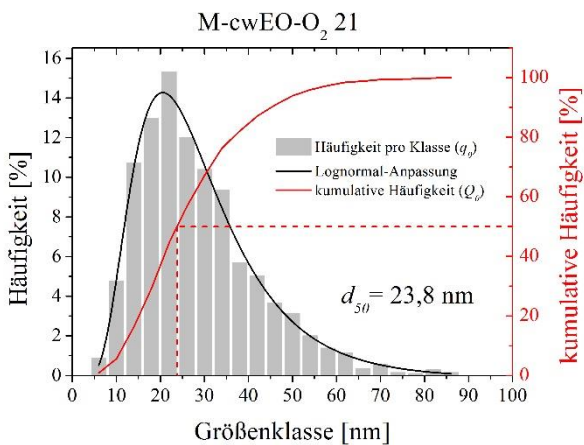
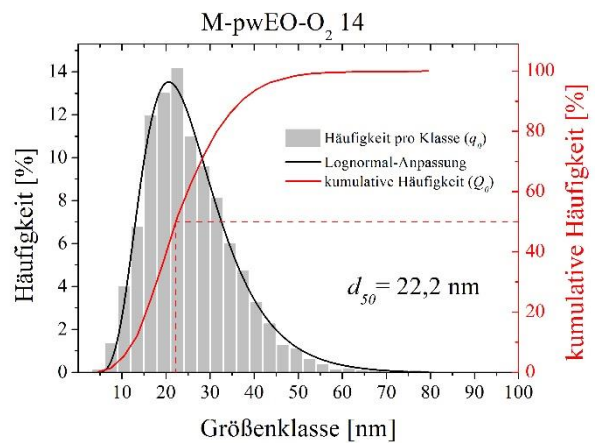
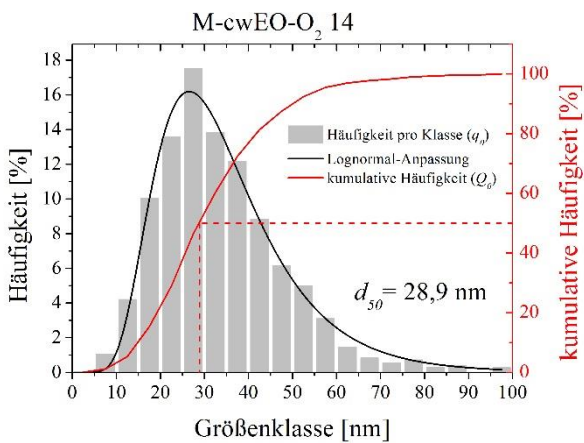
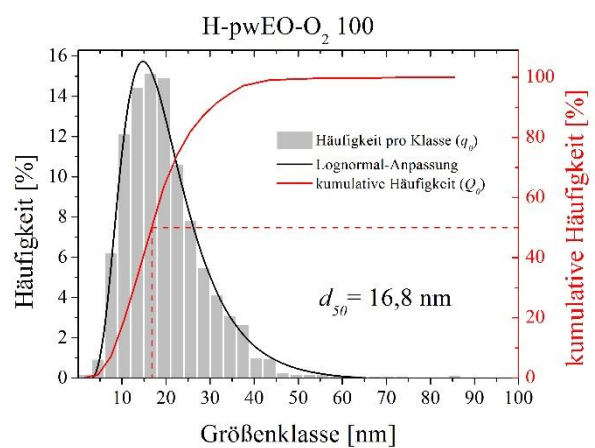
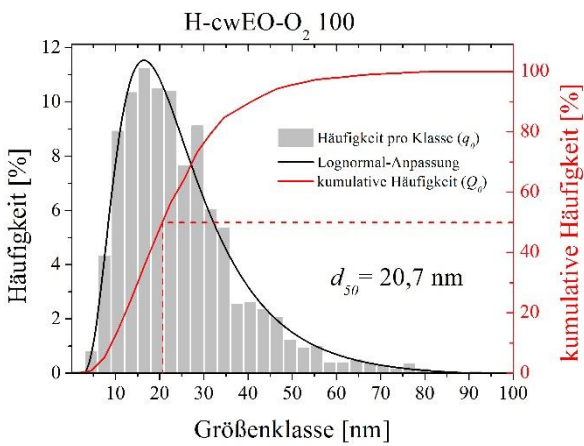
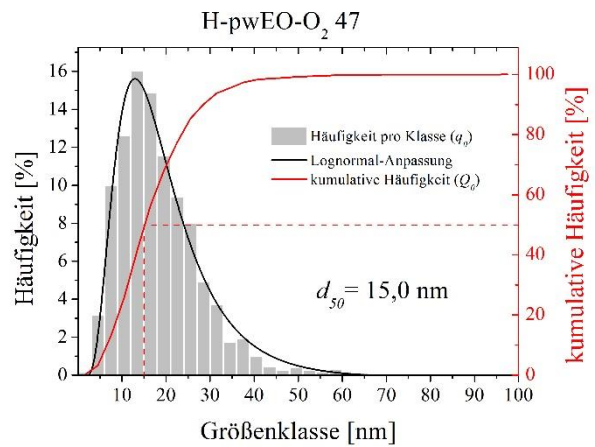
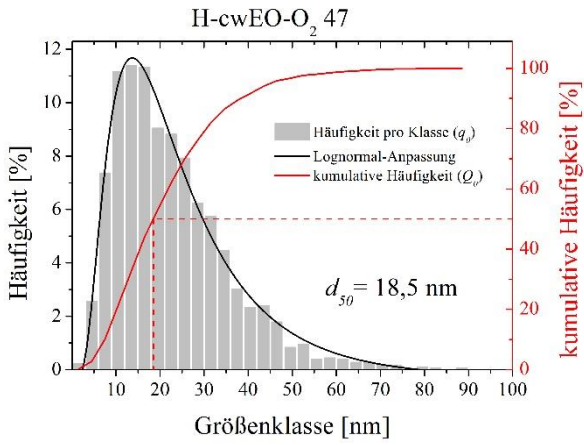
111. Urbain, G.; Bottinga, Y. and Richet, P., *Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982. **46**(6): p. 1061-1072.
112. Horbach, J., *Molecular dynamics computer simulation of amorphous silica under high pressure*. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2008. **20**(24).
113. Mizele, J.; Dandurand, J.L. and Schott, J., *Determination of the surface-energy of amorphous silica from solubility measurements in micropores*. *Surface Science*, 1985. **162**(1-3): p. 830-837.
114. Kinloch, A.J., *Adhesion and adhesives: Science and technology*. 1987, London: Chapman and Hall.
115. Chaneac, C.; Tronc, E. and Jolivet, J.P., *Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization*. *Journal of Materials Chemistry*, 1996. **6**(12): p. 1905-1911.
116. Li, D.; Teoh, W.Y.; Woodward, R.C.; Cashion, J.D.; Selomulya, C. and Amal, R., *Evolution of morphology and magnetic properties in silica/maghemite nanocomposites*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(28): p. 12040-12047.
117. Dunlop, D.J. and Özdemir, Ö., *Rock magnetism: Fundamentals and frontiers*. 1997, New York: Cambridge University Press.
118. Dormann, J.L.; Fiorani, D. and Tronc, E., *Magnetic relaxation in fine-particle systems*, in *Advances in chemical physics*. 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 283-494.
119. Batlle, X. and Labarta, A., *Finite-size effects in fine particles: Magnetic and transport properties*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002. **35**(6): p. R15.
120. Hergt, R.; Dutz, S. and Röder, M., *Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008. **20**(38): p. 385214.
121. Goss, C.J., *Saturation magnetization, coercivity and lattice-parameter changes in the system FeO₄-gamma-Fe₂O₃, and their relationship to structure*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1988. **16**(2): p. 164-171.

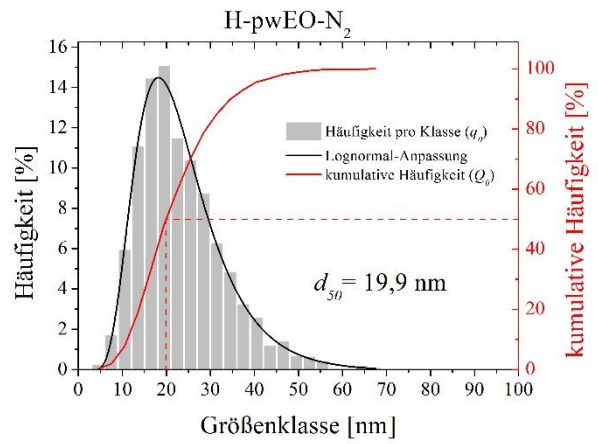
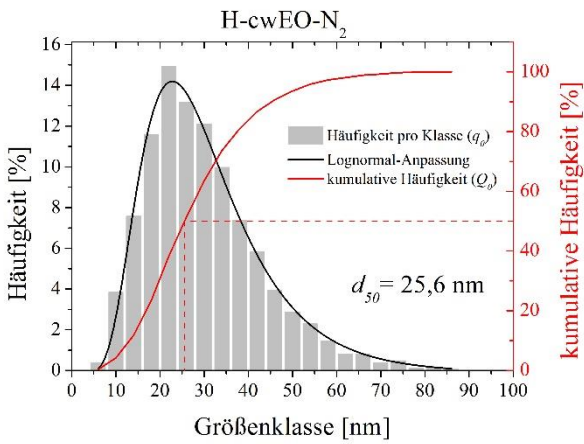
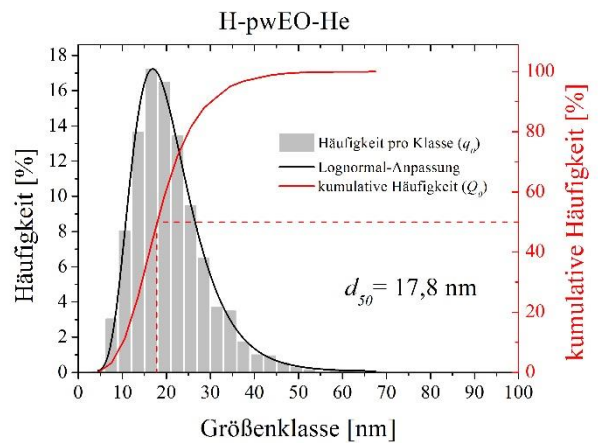
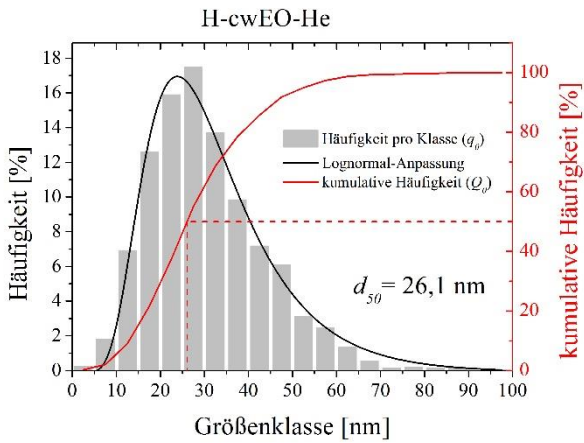
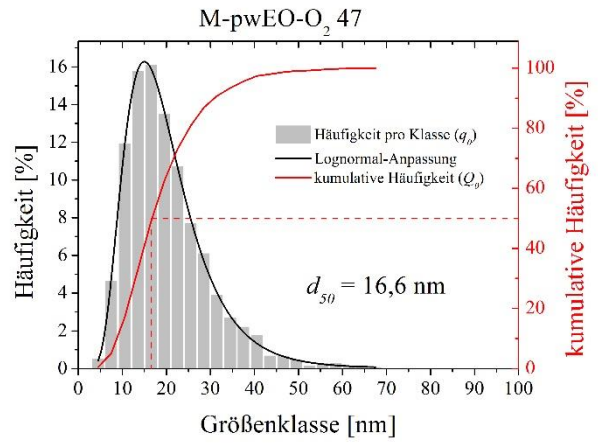
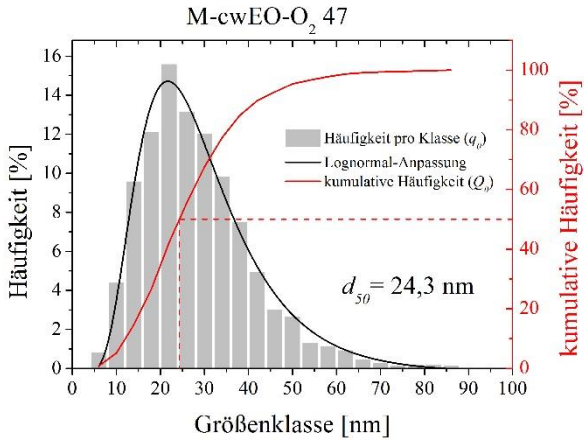
122. Fiorani, D.; Testa, A.M.; Lucari, F.; D'Orazio, F. and Romero, H., *Magnetic properties of maghemite nanoparticle systems: Surface anisotropy and interparticle interaction effects*. Physica B: Condensed Matter, 2002. **320**(1–4): p. 122-126.
123. Coey, J.M.D., *Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites*. Physical Review Letters, 1971. **27**(17): p. 1140-1142.
124. Morales, M.P.; Veintemillas-Verdaguer, S. and Serna, C.J., *Magnetic properties of uniform gamma-Fe₂O₃ nanoparticles smaller than 5 nm prepared by laser pyrolysis*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(7): p. 3066-3072.
125. Feltin, N. and Pileni, M.P., *New technique for synthesizing iron ferrite magnetic nanosized particles*. Langmuir, 1997. **13**(15): p. 3927-3933.
126. Vollath, D.; Szabó, D.V.; Taylor, R.D. and Willis, J.O., *Synthesis and magnetic properties of nanostructured maghemite*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(08): p. 2175-2182.
127. Bee, A.; Massart, R. and Neveu, S., *Synthesis of very fine maghemite particles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995. **149**(1–2): p. 6-9.
128. Campelj, S.; Makovec, D. and Drofenik, M., *Functionalization of magnetic nanoparticles with 3-aminopropyl silane*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(10): p. 1346-1350.
129. Armistead, C.G.; Tyler, A.J.; Hambleton, F.H.; Mitchell, S.A. and Hockey, J.A., *Surface hydroxylation of silica*. The Journal of Physical Chemistry, 1969. **73**(11): p. 3947-3953.
130. Brzoska, J.B.; Benazouz, I. and Rondelez, F., *Silanization of solid substrates - a step toward reproducibility*. Langmuir, 1994. **10**(11): p. 4367-4373.
131. Brzoska, J.B.; Shahidzadeh, N. and Rondelez, F., *Evidence of a transition-temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coatings*. Nature, 1992. **360**(6406): p. 719-721.
132. VanDerVoort, P. and Vansant, E.F., *Silylation of the silica surface a review*. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 1996. **19**(17-18): p. 2723-2752.

A. Anhang

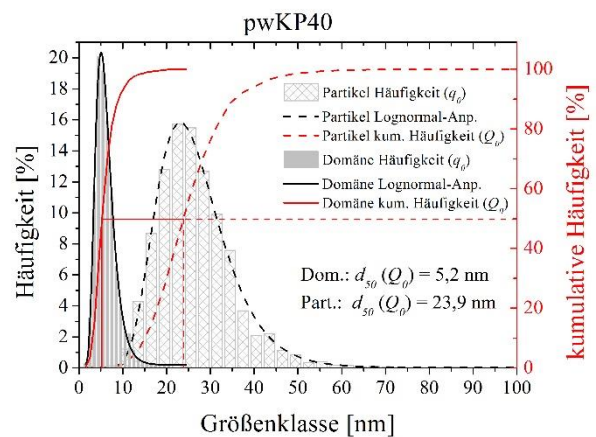
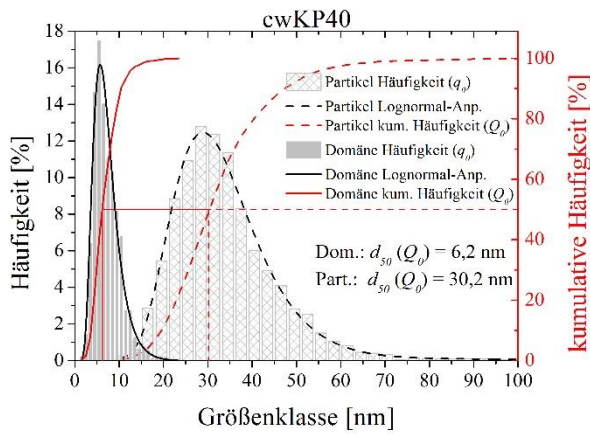
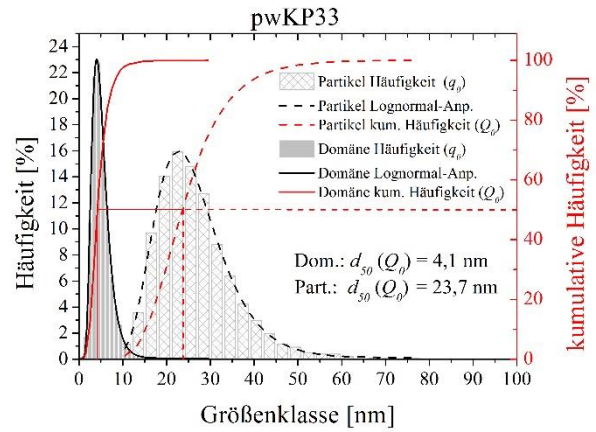
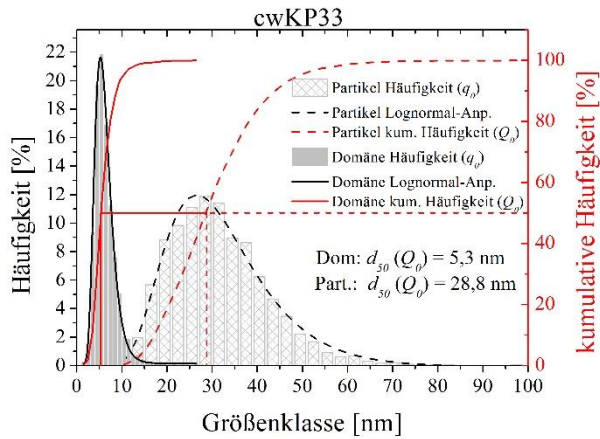
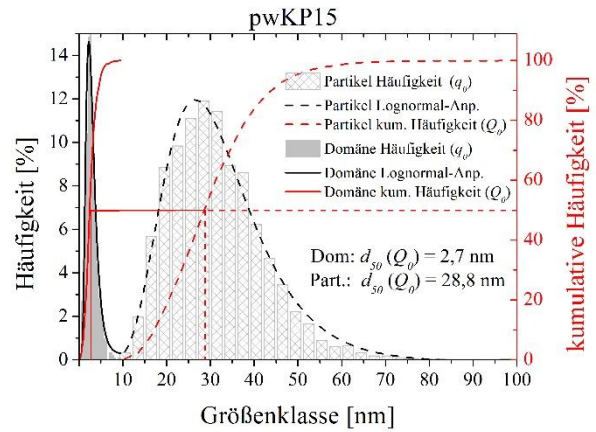
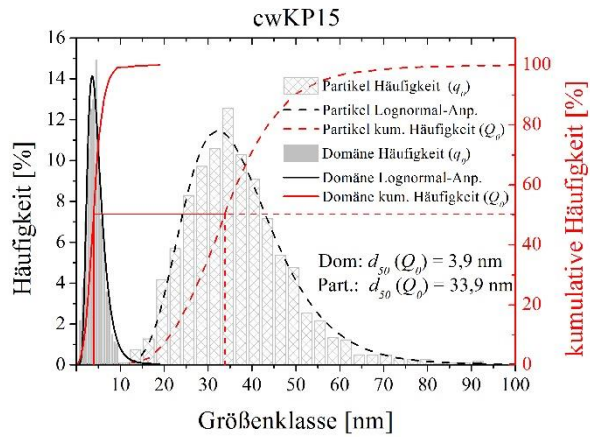
A1 Partikelgrößenverteilungen der Eisenoxid-Nanopulver aus dem LAVA-Verfahren

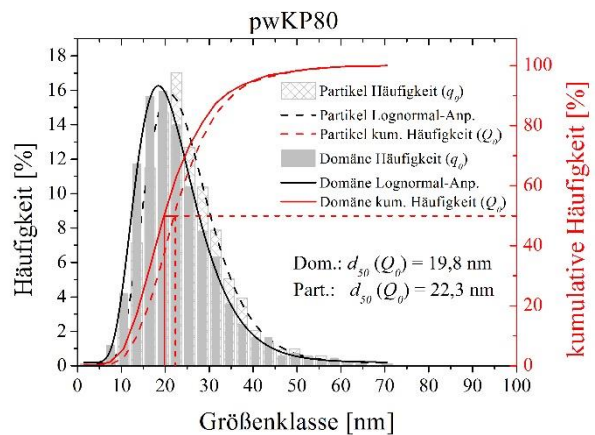
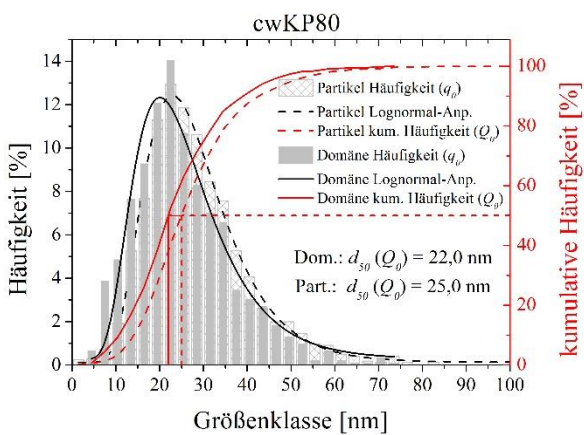
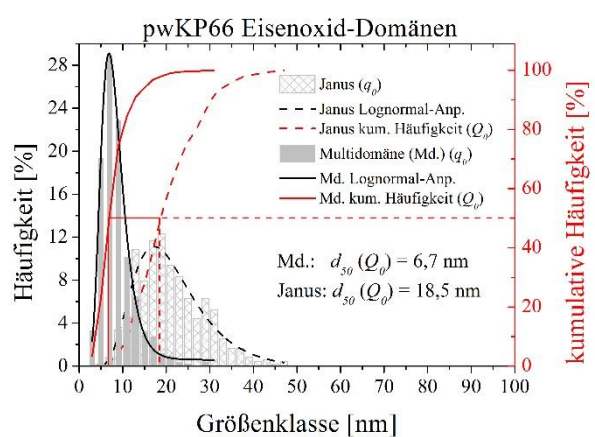
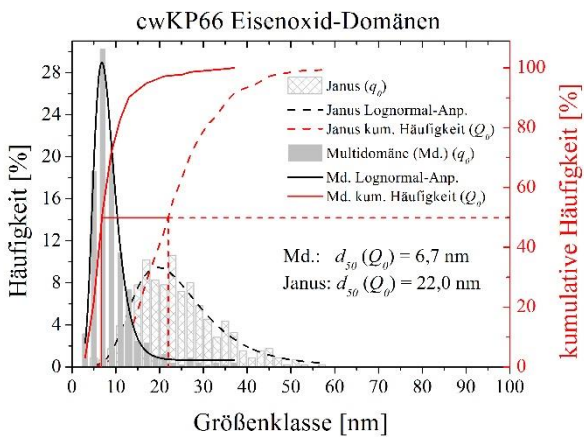
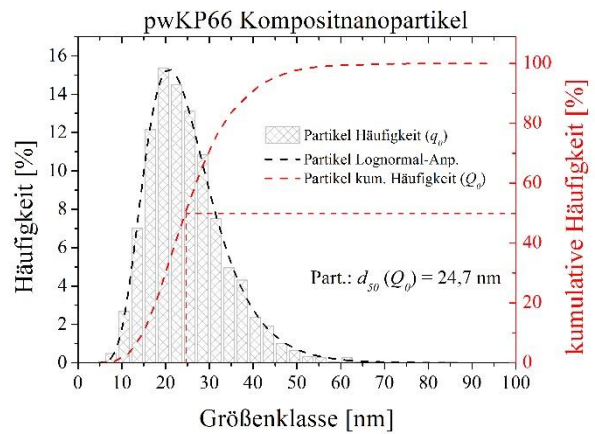
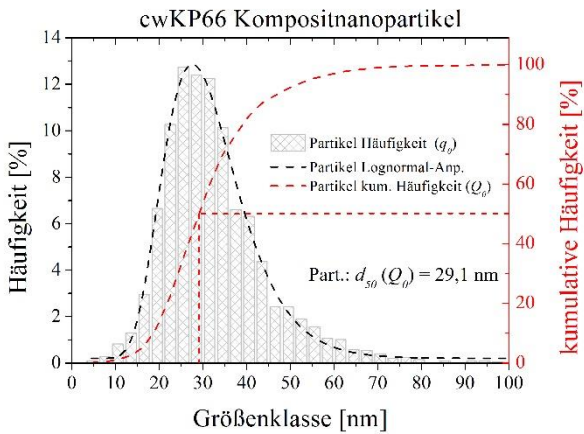
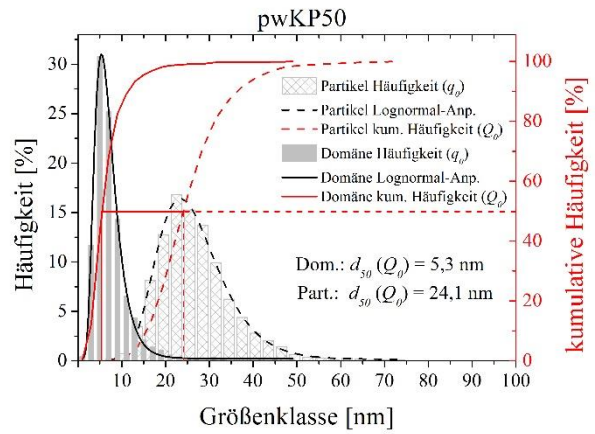
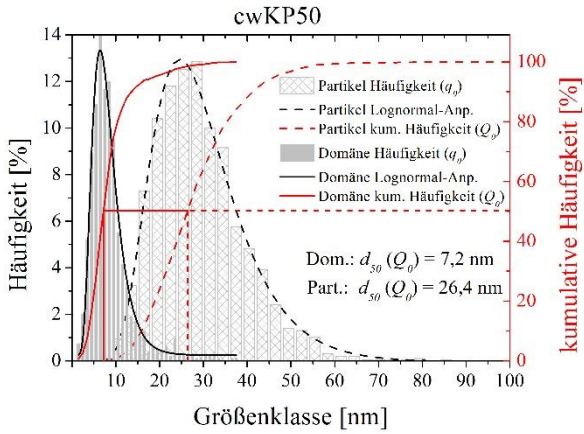


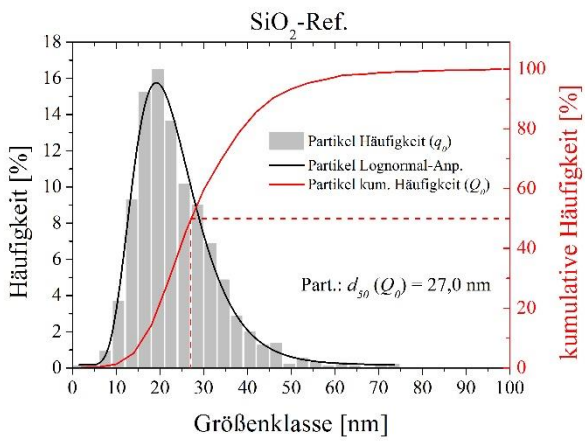
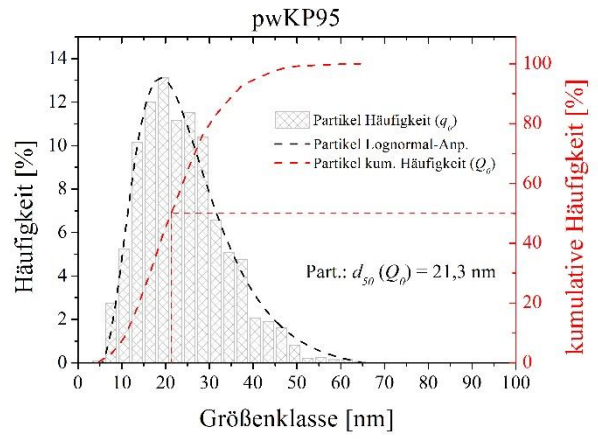
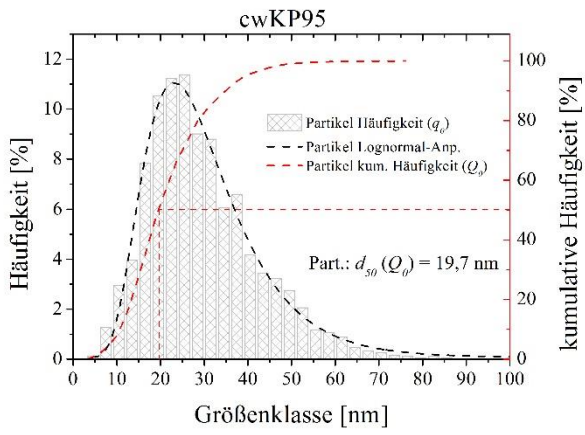




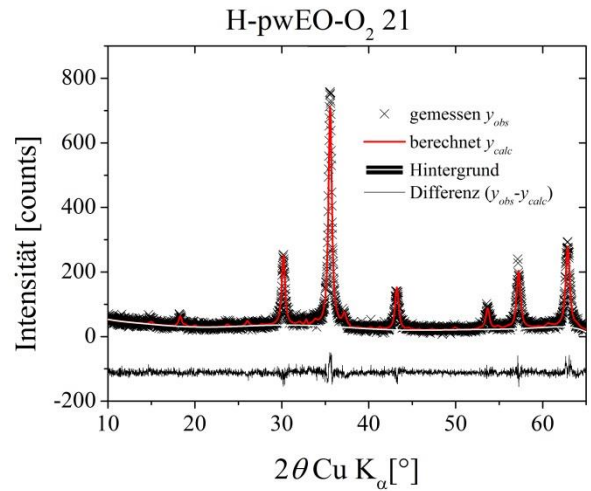
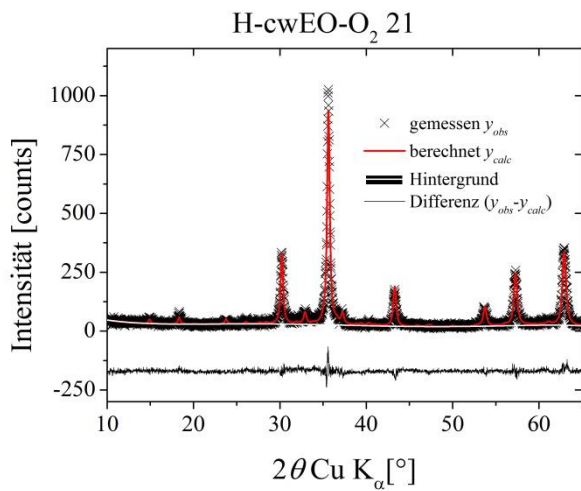
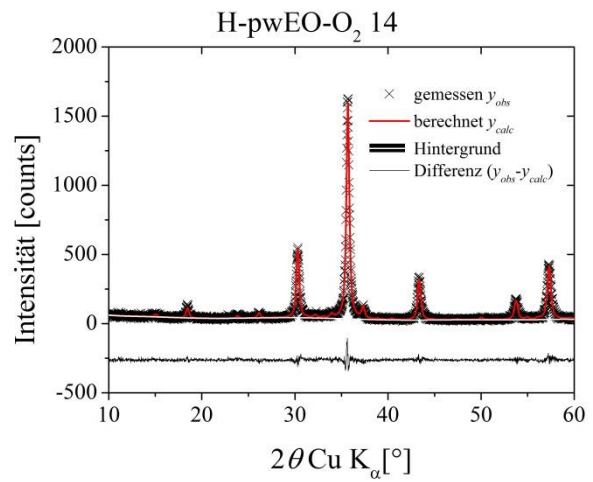
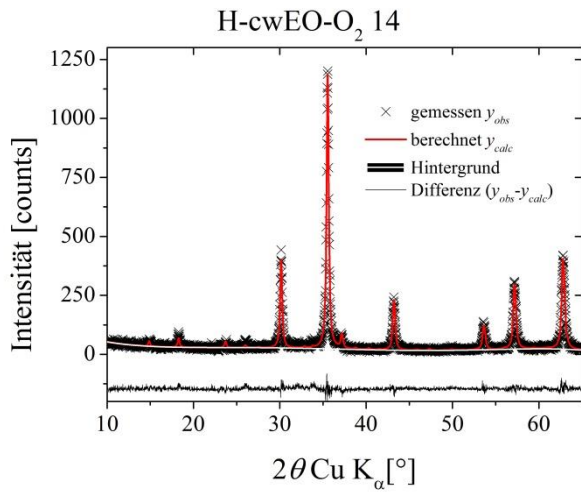
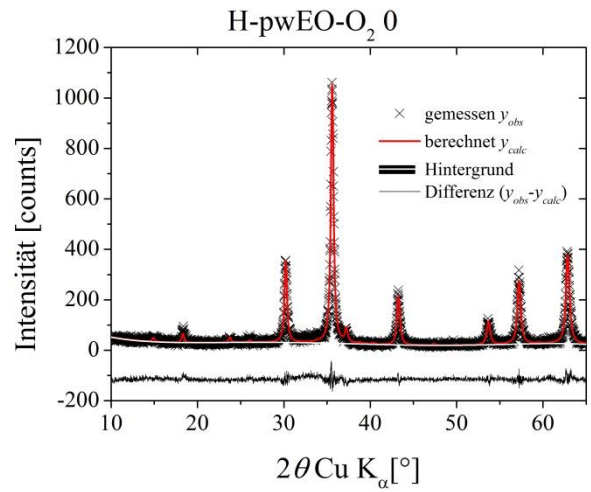
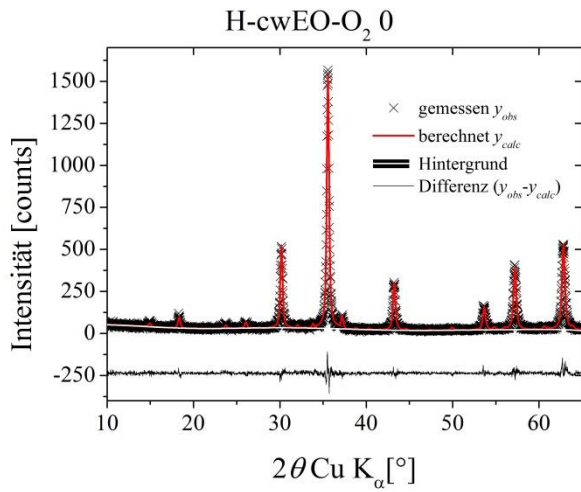
A2 Partikelgrößenverteilungen der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver aus dem CoLAVA-Verfahren

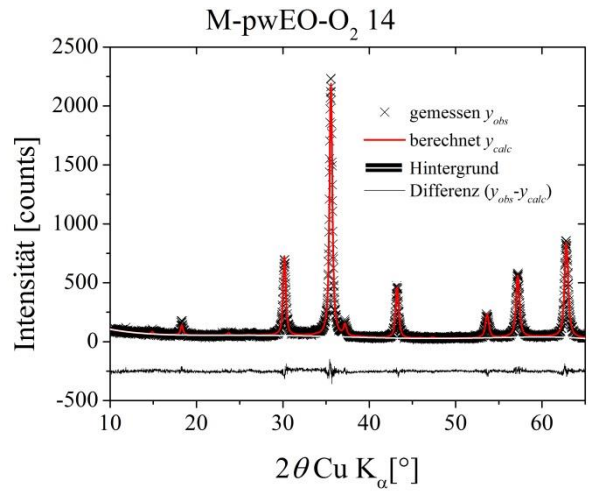
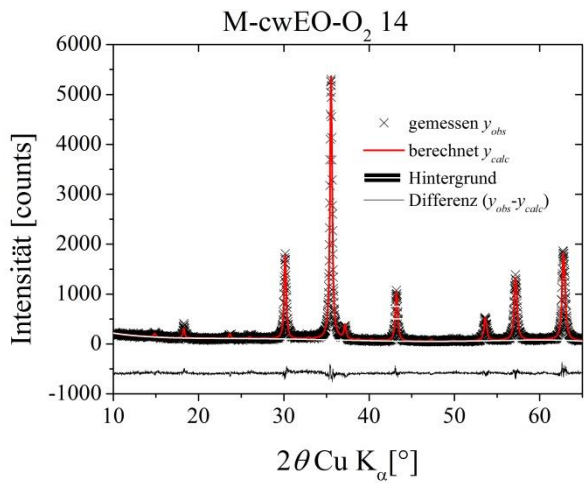
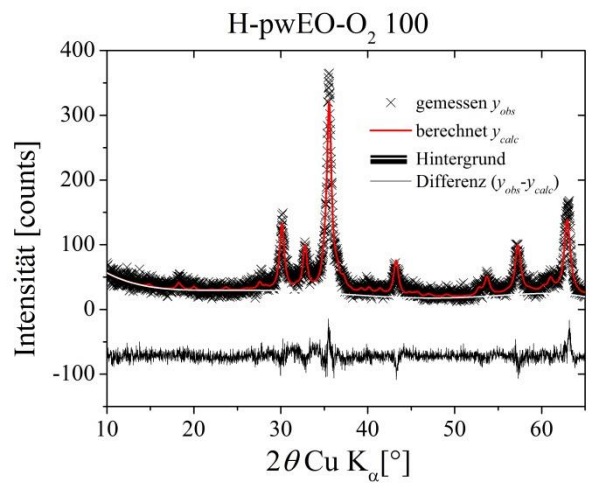
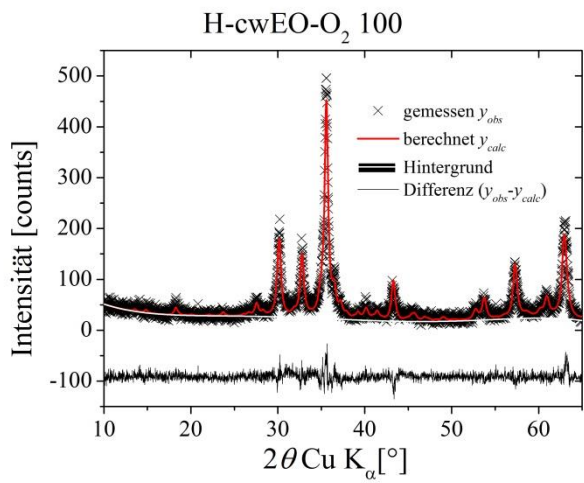
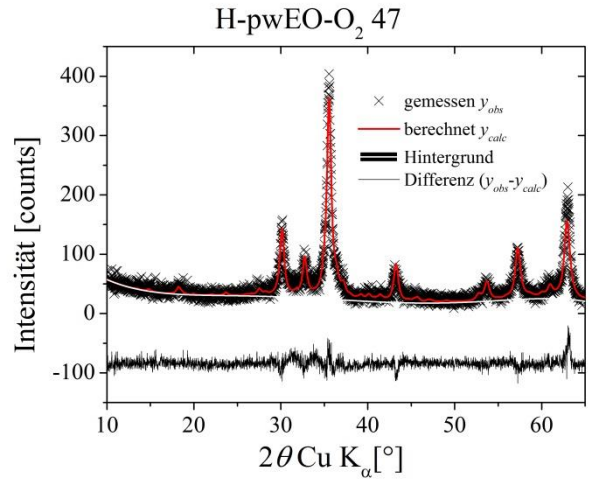
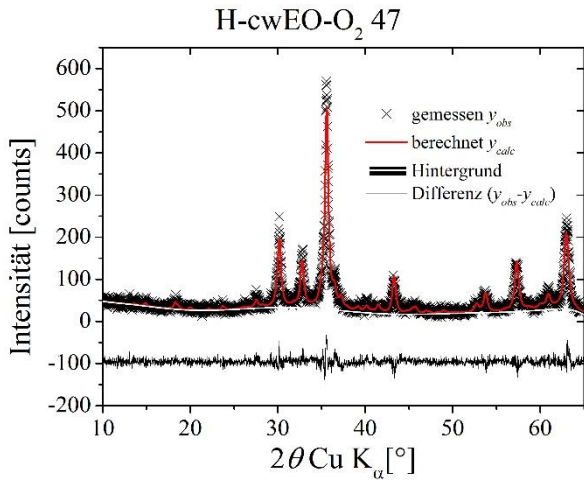


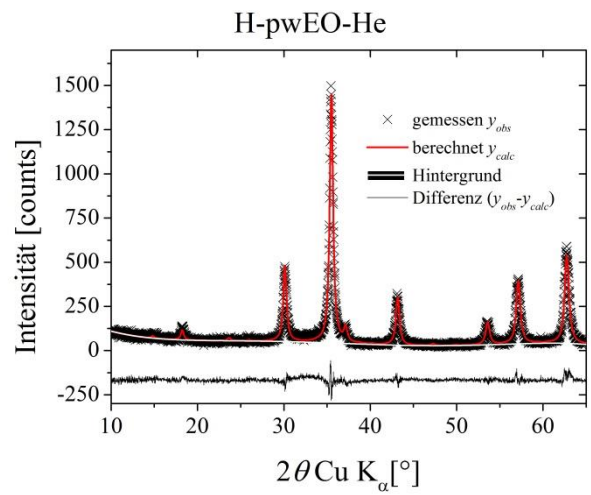
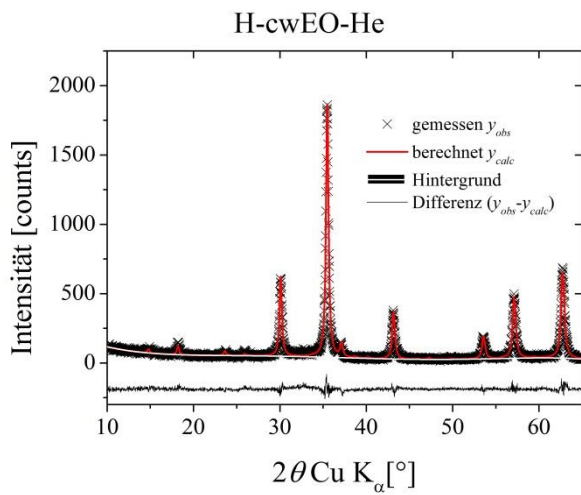
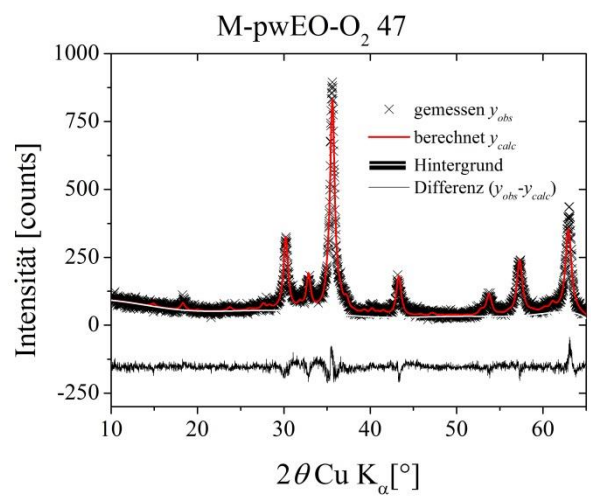
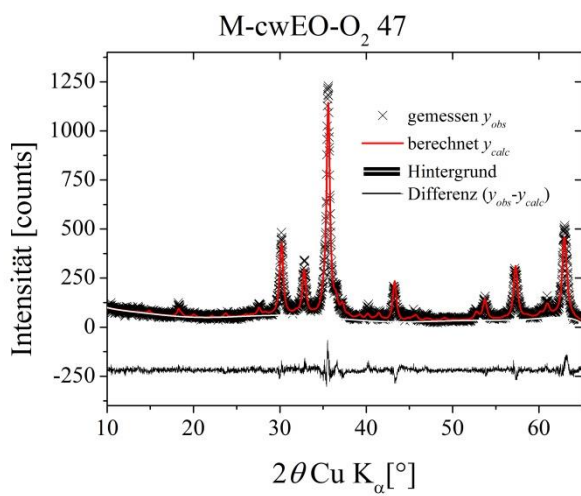
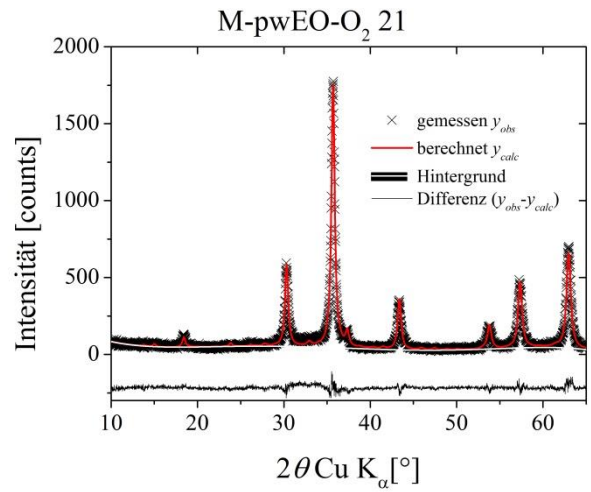
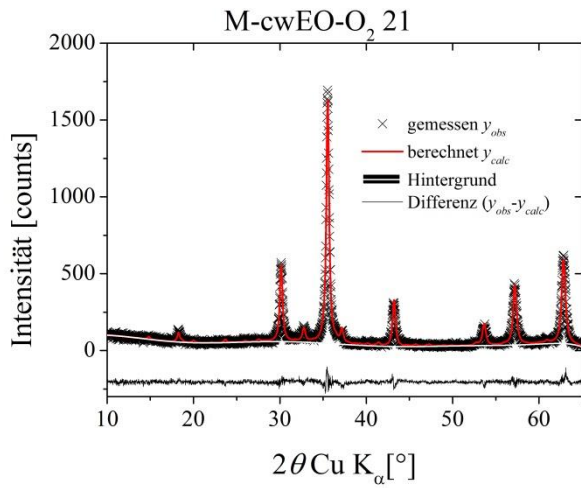


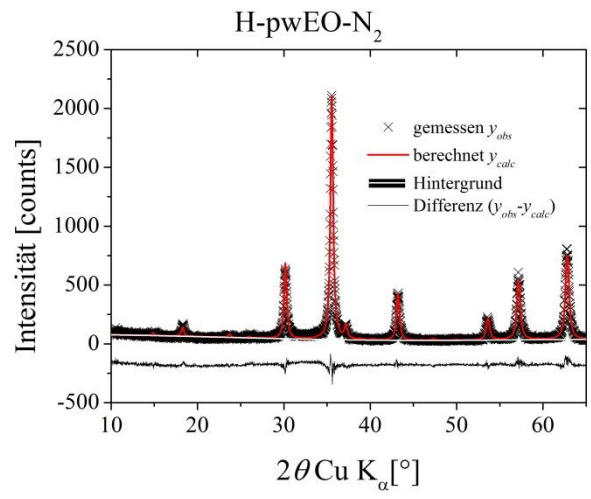
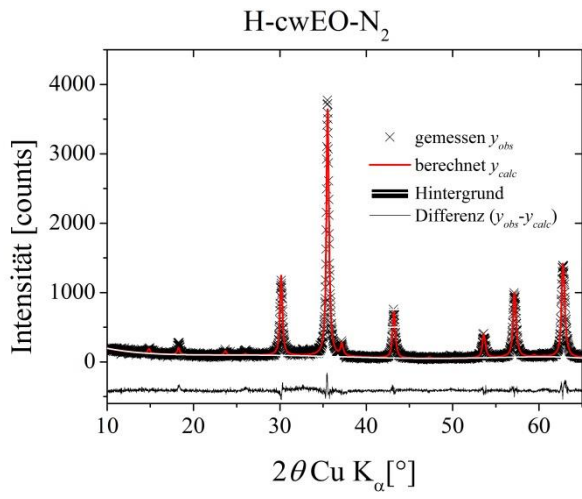


A3 Rietveld-Anpassungen der Eisenoxid-Nanopulver aus dem LAVA-Verfahren

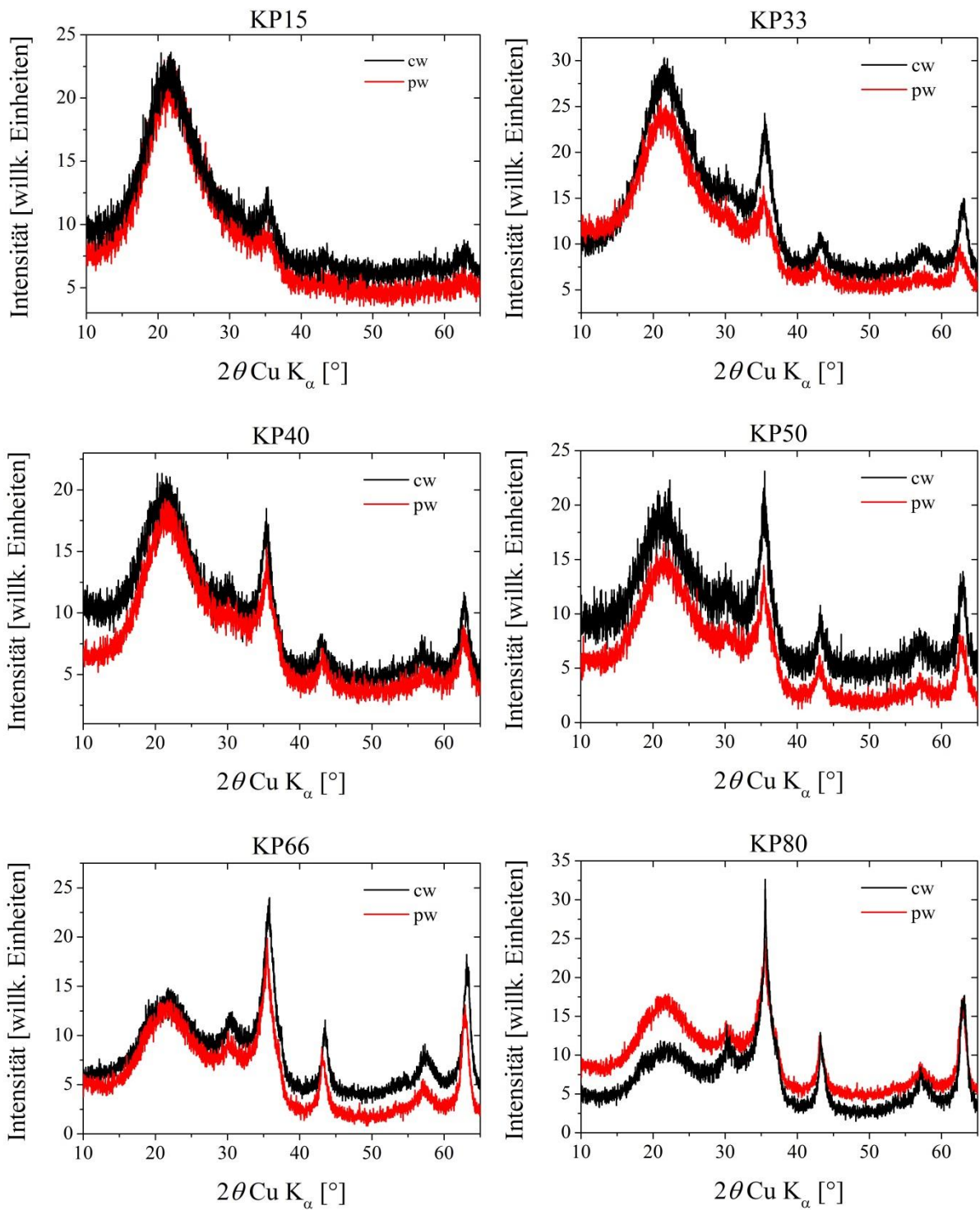


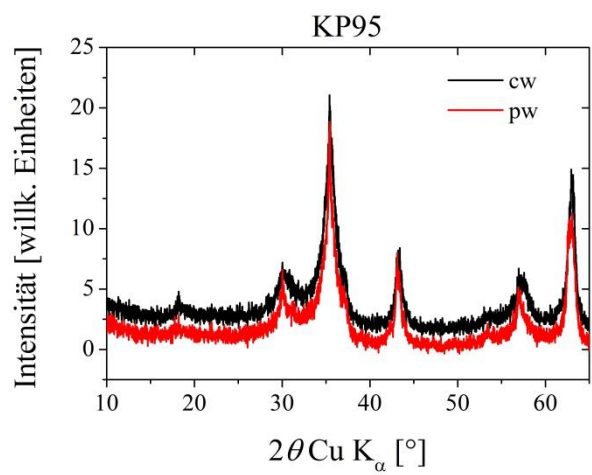




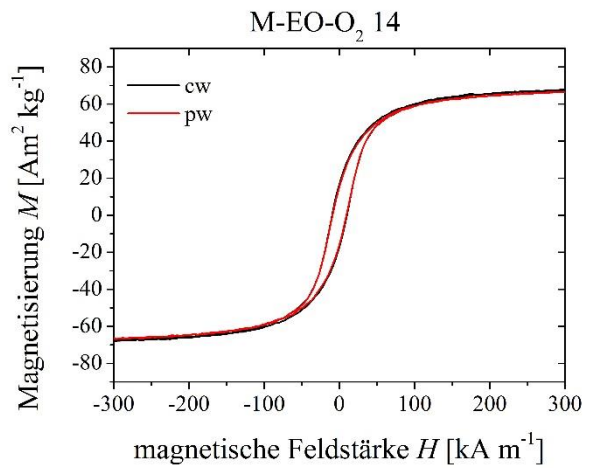
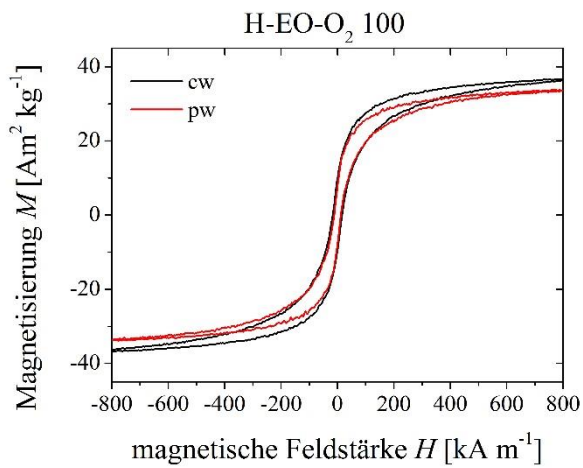
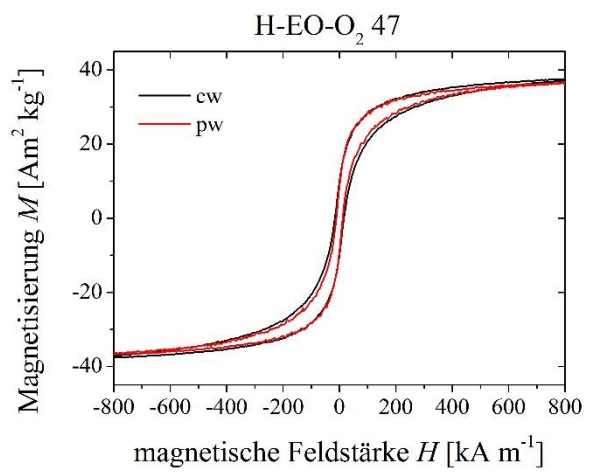
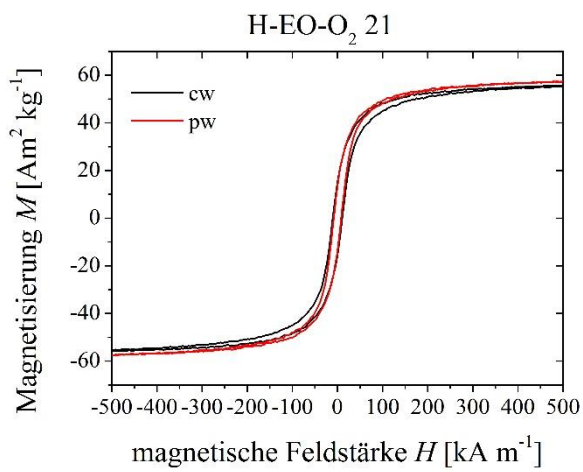
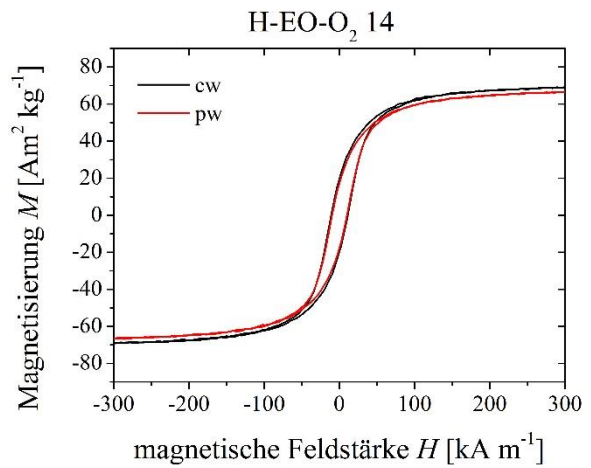
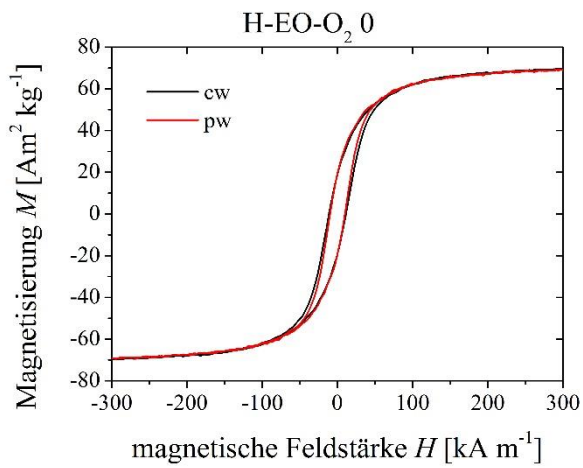


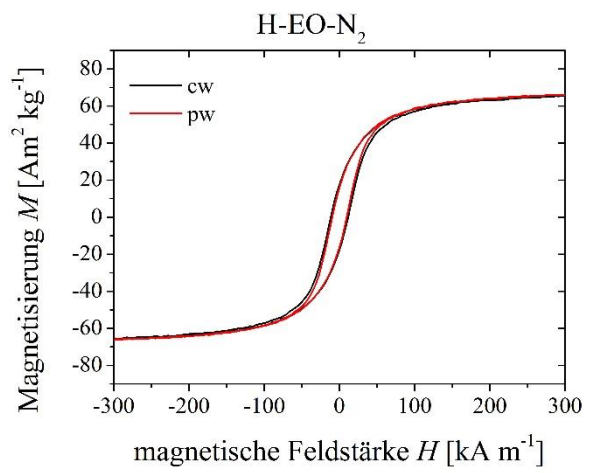
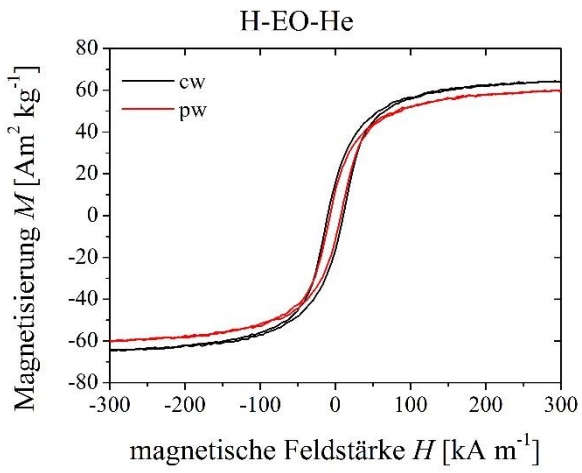
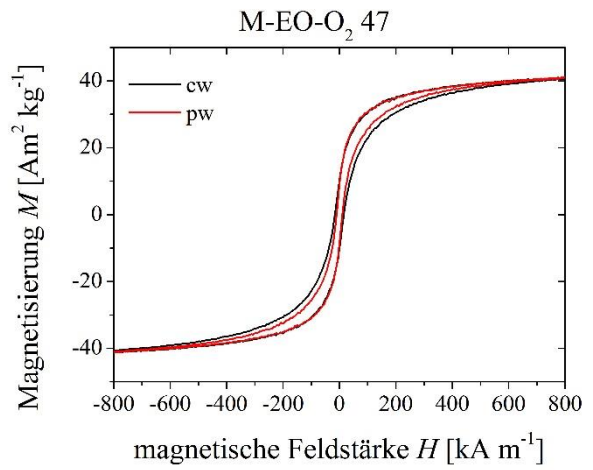
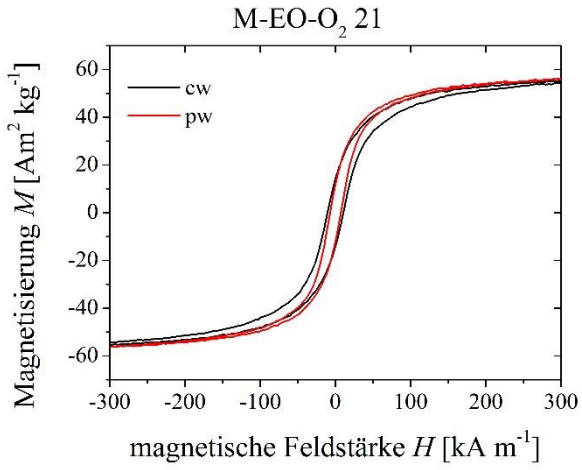
A4 XRD-Diagramme der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver aus dem CoLAVA-Verfahren

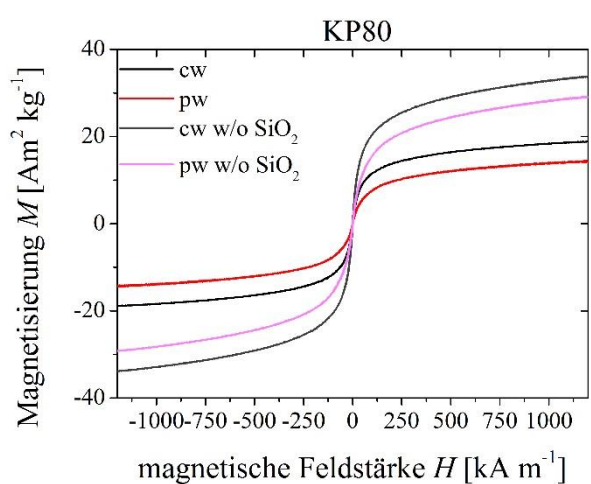
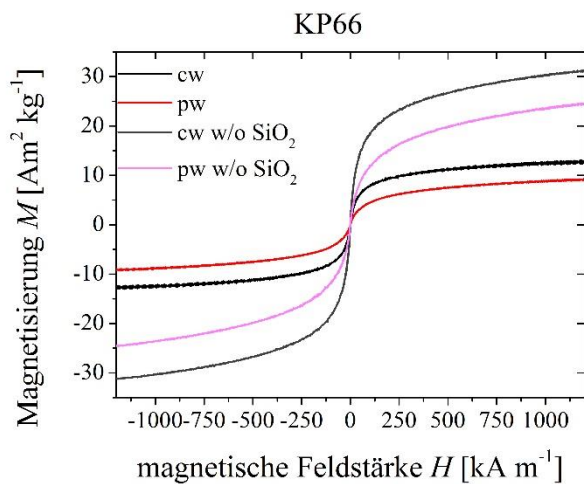
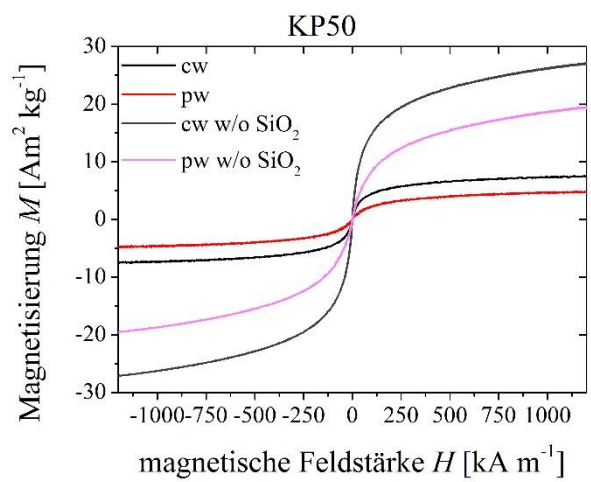
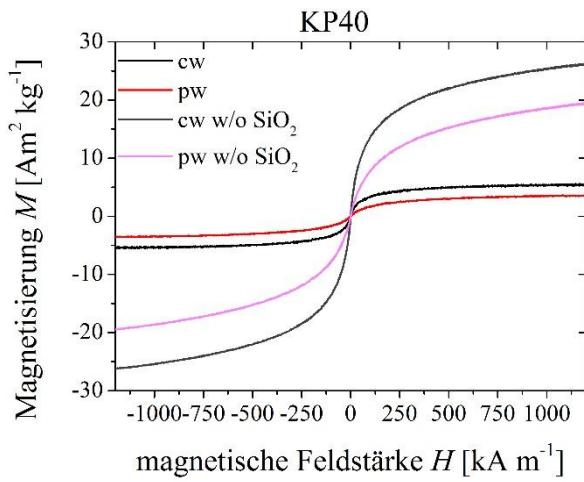
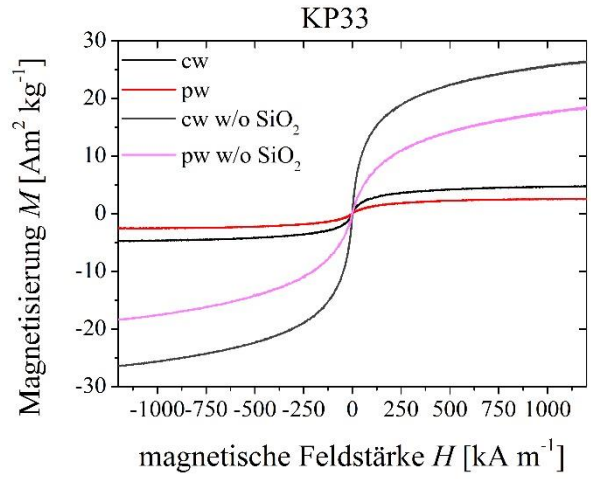
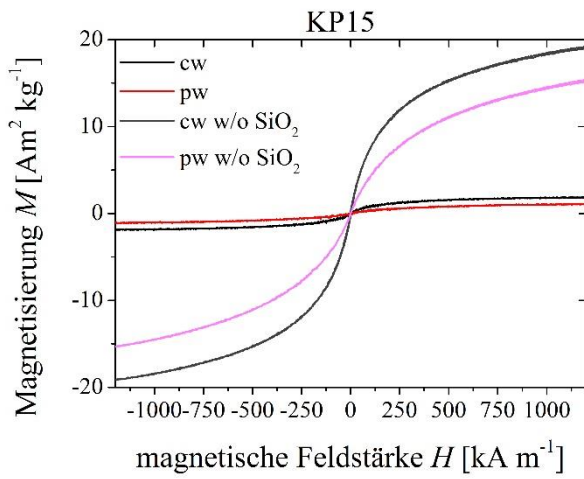


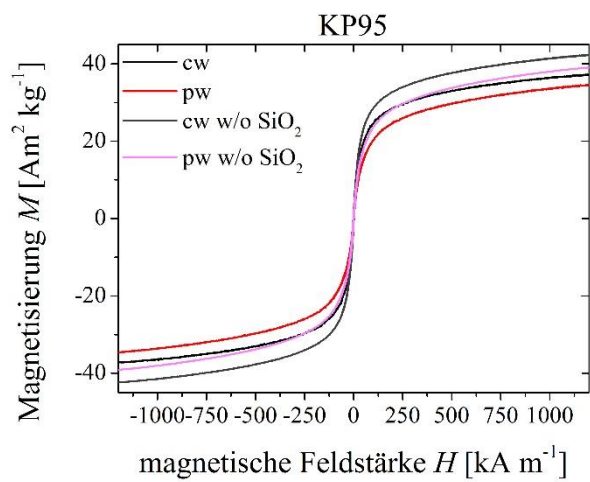


A5 Magnetisierungskurven der Eisenoxid-Nanopulver aus dem LAVA-Verfahren









A7 Morphologische Besonderheiten der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopartikel

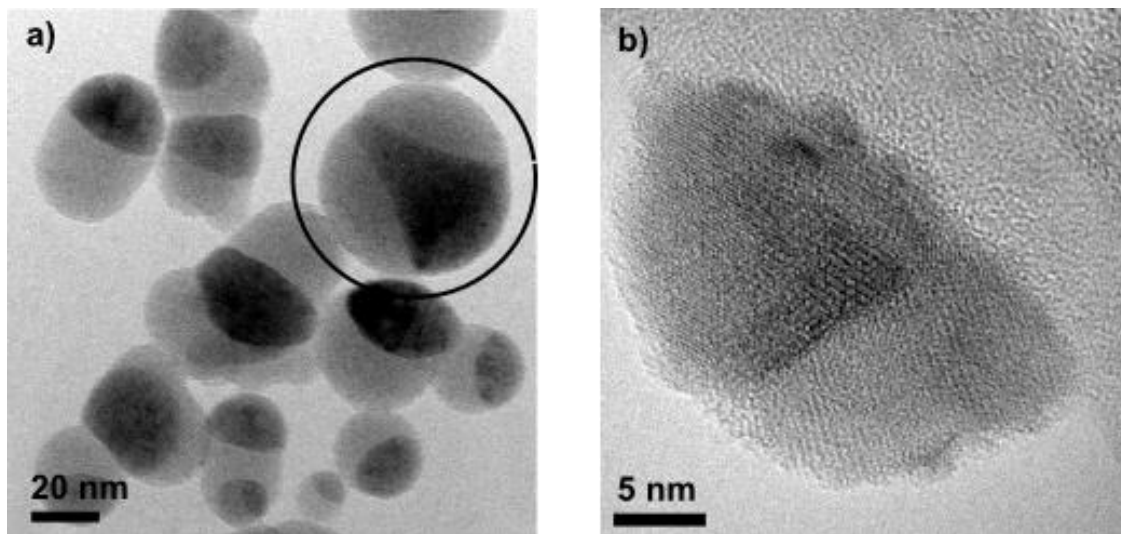
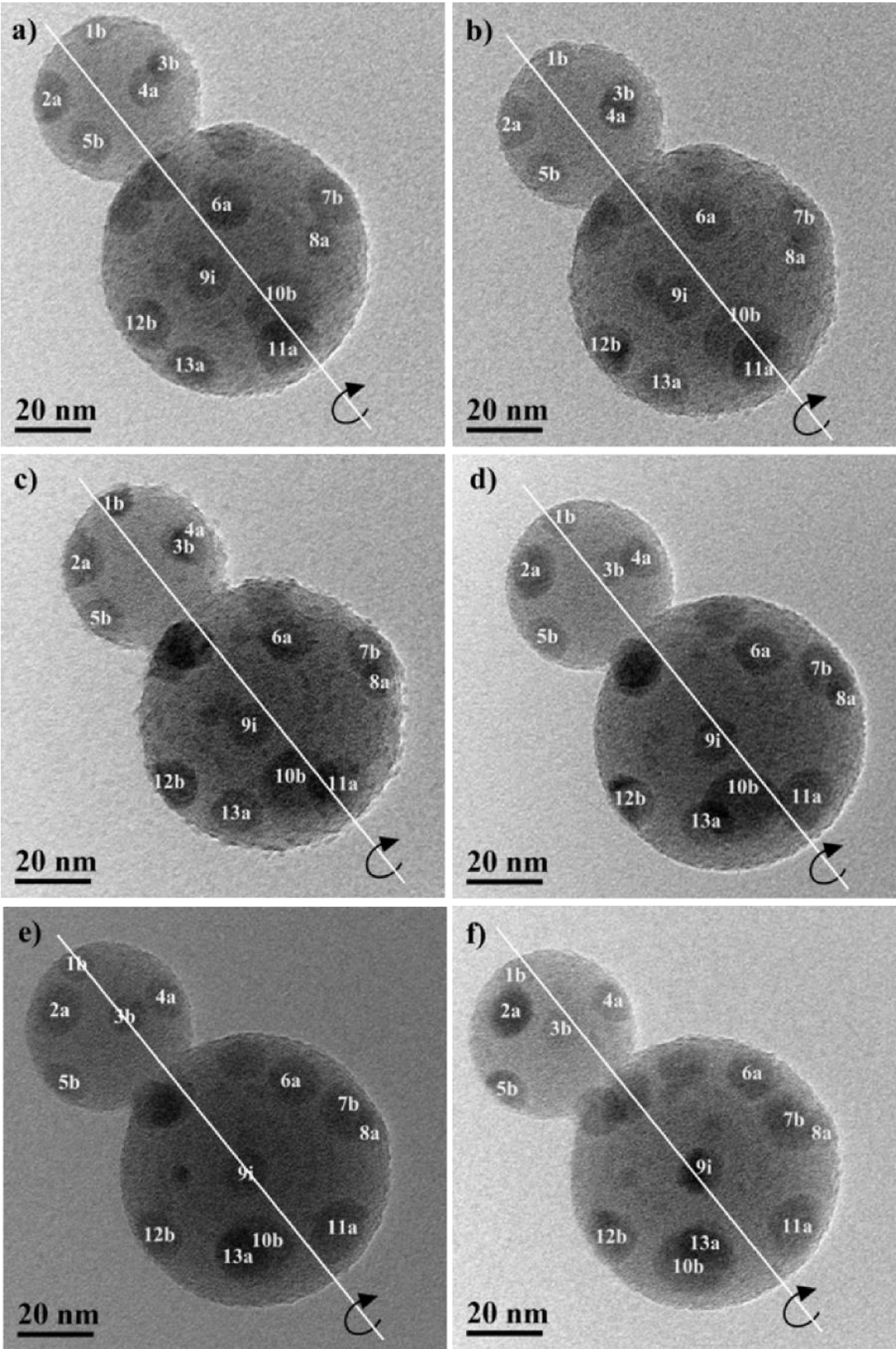
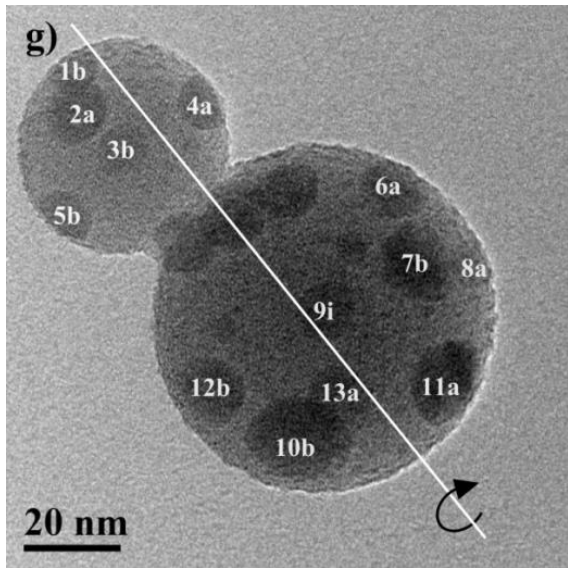


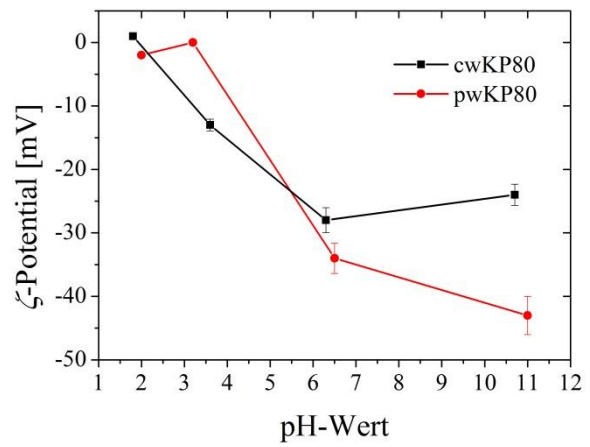
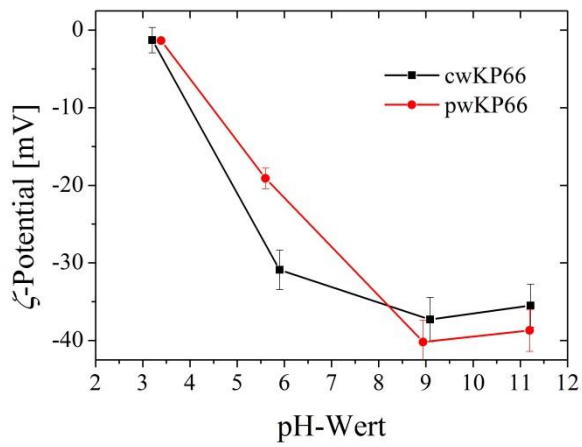
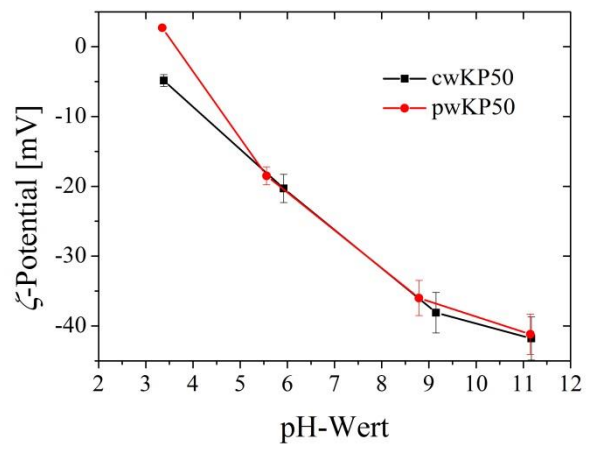
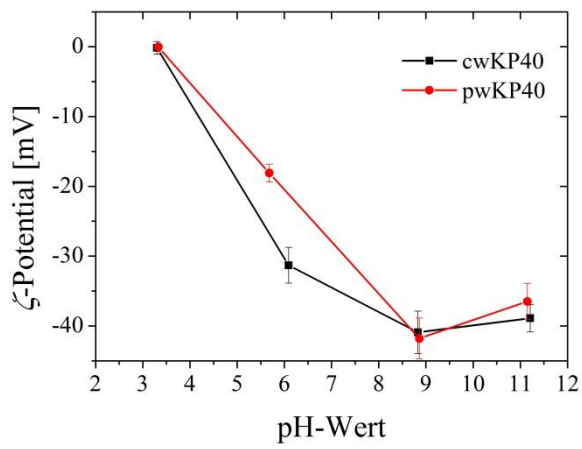
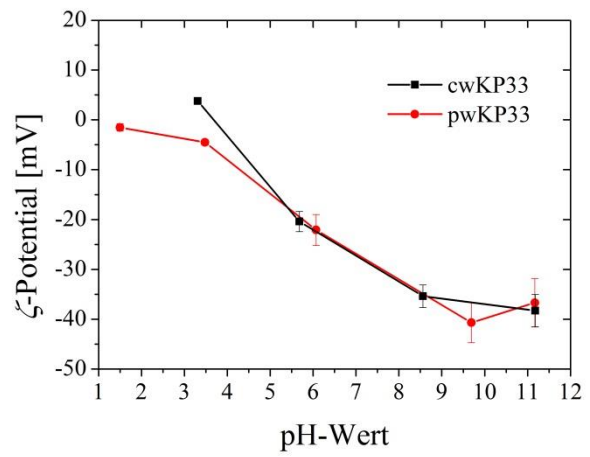
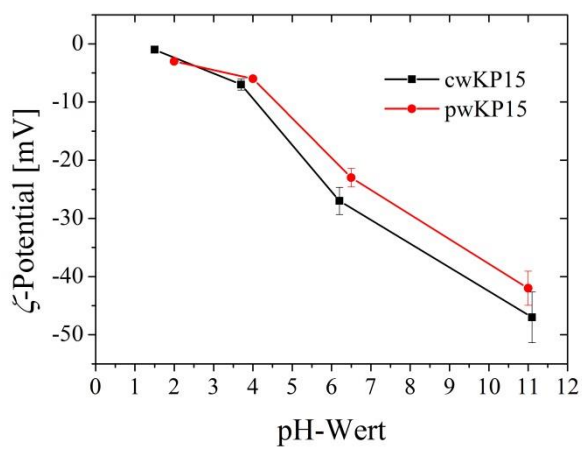
Abbildung 39: Morphologische Besonderheiten von KNP, die bei hohen Eisenoxidgehalten auftreten; a) Probe cwKP80 und b) cwKP95.

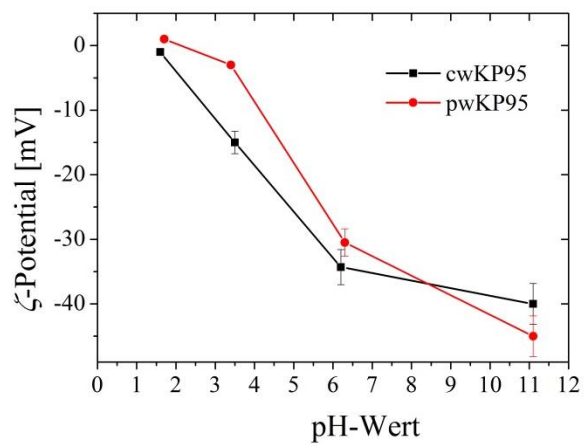
A8 Serie von unter sukzessive geänderten Kippwinkel aufgenommenen TEM-Mikrographien der Kompositnanopartikel pwKP50



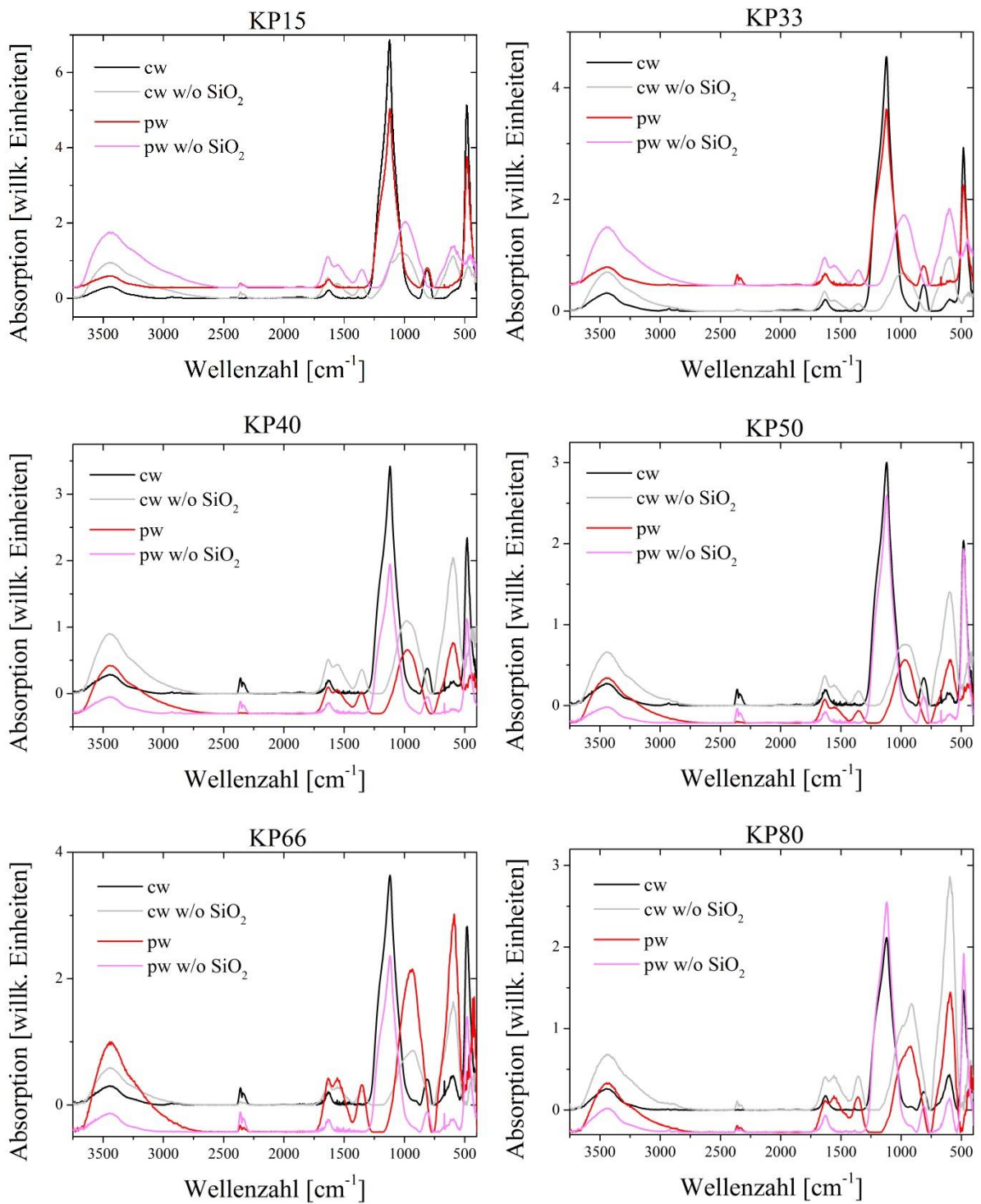


A9 ζ -Potentialverläufe der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver aus dem CoLAVA-Verfahren





A10 IR-Spektren der Eisenoxid-Silica-Kompositnanopulver aus dem CoLAVA-Verfahren



KP95

