



4/2002

Netzwerk Nanomaterialien

Geschäftsstelle

F Forschungszentrum
F Karlsruhe GmbHPostfach 36 40
D-76021 KARLSRUHEGeschäftsführerin
Dr. Regine Hedderich
Telefon: (0 72 47) 82 - 26 30
Telefax: (0 72 47) 82 - 64 20
e-mail: regine.hedderich@int.fzk.de

www.nanomat.de

www.kompetenznetze.de

Gesucht, gefunden

Der Anspruch der Materialica ist hoch. Sie will Nachfrage und Angebot zielsicher zusammenführen, d. h. vor allem Werkstoffanwendungen und Verfahren für Kunden präsentieren, die branchenunabhängig neue Wege und Lösungen suchen. Die Hauptbranchen wie Maschinenbau, Automotive, Aerospace, Sport- und Konsumgüter suchen Materialien, die stabil, leicht und multifunktional sind. Der begleitende Kongress „Materials Week“ unter dem Motto „Heute Forschung – morgen Serie“ hat wohl etwas zu hoch gegriffen, denn die erwarteten 1500 internationalen Teilnehmer wurden leider nicht

erreicht. Durch die Vielzahl der Veranstaltungen mit Fokus „Neue Materialien“ ist die Fantasie gefragt. Ich sammle zur Zeit Vorschläge für das Programm „NanoMat 4. Szene“ am 10. April 2003 und bitte um Eure Unterstützung.

Unser Sprechertreffen findet am 9. April 2003 ab 14.00 Uhr statt. Termine bitte schon in die Kalender 2003 eintragen.

Herzlichst Regine Hedderich

NanoMat Trend Seminar am 29.-30. September im Kloster Bronnbach



Abb. 1: Kloster Bronnbach – nicht nur zur Einkehr geeignet, auch Sitz der Außenstelle des Fraunhofer ISC

Abb. 2: Vor der fachkundigen Führung ...

Abb. 3: ... durch den Gastgeber Prof. Müller, Fraunhofer ISC

Abb. 4: Unterhaltsam und kompetent informiert im Chorgestühl



Zu NanoMat gehören folgende Partner:

Degussa AG;
Forschungszentrum Jülich GmbH;
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH;
Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung;
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe;
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung;
GKSS Forschungszentrum GmbH;
Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden;
Max-Planck-Institut für Metallforschung;
Merck KGaA;
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen;
Robert Bosch GmbH;
SusTech GmbH & Co. KG;
Technische Universität Darmstadt;
Technische Universität Hamburg-Harburg;
Unipress Warschau;
Universität Bremen;
Universität Duisburg;
Universität Gesamthochschule Essen;
Universität Karlsruhe (TH);
Universität Konstanz;
Universität des Saarlandes;
Universität Stuttgart;
Universität Ulm

Materialica und Materials Week 2002

Die diesjährige Materialica, die 5. Internationale Fachmesse für Werkstoffanwendungen, Oberflächen und Product Engineering fand vom 30.9. - 2.10. auf der Neuen Messe München statt. Die Aufteilung in sieben Themenkomplexe, sogenannte Focus Areas, sollte den Besuchern die Orientierung erleichtern. Eine davon: Die Surface & Nano-World. Die trotz anderslautender (Wachstums-) Prognosen im Vorfeld der Messe bequem in nur einer Halle konzentrierte Materialica wurde von knapp 300 Ausstellern als Präsentationsplattform genutzt, davon 66 im Bereich Oberflächen- bzw. Nanotechnologie. Allerdings waren ca. zwei Drittel aller Aussteller nur auf einer der insgesamt 24 Gemeinschaftsstände vor Ort. Insgesamt 6.600 Besucher nutzten die dreitägige Messe zur Informationsbeschaffung.

Von den NanoMat-Partnern waren die Fraunhofer-Institute IKTS, ISC und IFAM am Fraunhofer-Gemeinschaftsstand „Werkstoffe für Ideen“ vertreten, das IFW Dresden am Sachsen-Stand, Forschungszentrum Karlsruhe und GKSS mit eigenen Ständen sowie von den industriellen Partnern allein SusTech GmbH & Co. KG. Zum Teil waren diese Aussteller jedoch, so wie das FZK, schwerpunktmäßig nicht mit nanotechnologischen Entwicklungen präsent.

Parallel zu der Materialica wurde die europäische Konferenz „Materials Week“ ausgerichtet. Auch hier gab es ein spezielles Symposium zum Thema Nanotechnologie. Von den nach dem Zeitplan theoretisch möglichen zehn Präsentationen wurden nur acht in das Programm aufgenommen, von denen wiederum zwei kurzfristig abgesagt werden mussten. Verblieben also sechs. Nicht verschwiegen werden soll hingegen, dass weitere Vorträge mit nano-

technologischem Inhalt verstreut im Veranstaltungsprogramm zu finden waren. Die erste Session wurde vom NanoMat-Mitglied Dr. Markus Pridöhl (Degussa, Hanau) geleitet. Vortragende waren u. a. Prof. Helmut Bönemann vom MPI für Kohleforschung, Mülheim, über seine Arbeiten zur Synthese von metallischen Nanopartikeln und deren potentiellen Einsatzgebieten. Prof. Bönemann wird demnächst auch Forschungstätigkeiten am Forschungszentrum Karlsruhe aufnehmen. Dr. Guido Zimmermann (Degussa) berichtete über Forschungen an superparamagnetischen Nanokompositen. Eine Zusammenfassung seines Beitrages findet sich auf der Rückseite dieser NanoMat-Info.

Mangelndes Interesse an nanotechnologischen Fragestellungen auf der Materials Week zeigte sich insbesondere an der Beteiligung am zweiten Teil des Nano-Symposiums: Zieht man diejenigen Zuhörer ab, die direkt zu den Vortragenden, ihren Instituten oder Partnern zugehörig waren, wurde die Veranstaltung von durchschnittlich ca. fünf Personen besucht. Hier präsentierte mit Dr. Frank E. Kruis von der Arbeitsgruppe um Prof. Heinz Fissan, Universität Duisburg, ein weiterer NanoMat-Partner seine Ergebnisse, und zwar über den Einsatz von SnO₂-Nanopartikeln in der Gassensorik.

Fazit zum Paket Materialica/Materials Week: Für Wissenschaftler und Firmen mit Schwerpunkt Materialwissenschaften allgemein sicherlich eine lohnende Veranstaltung, für rein nanotechnologisch Interessierte existieren weitaus informativere Veranstaltungen (z. B. Namix 2003, Berlin; Nano 2004, Wiesbaden).

Michael Harms

Superparamagnetische Nanokompositmaterialien

Einführung

Im Rahmen des DFG-Gemeinschaftsprojektes „Maßgeschneiderte feinste Partikel-Synthese, Konditionierung und Anwendung“ konnte in Zusammenarbeit mit Prof. Roth (Universität Duisburg) bei der Degussa AG ein neuartiges Produkt entwickelt werden, das die vorteilhaften Eigenschaften pyrogener Kieselsäuren (wie z.B. hohe spez. Oberfläche ohne Porosität, hohe Reinheit) mit schaltbaren magnetischen Eigenschaften kombiniert. In einem Flammenprozess werden nanometergroße, magnetische Eisenoxid-Kristalle isoliert voneinander in einer Siliziumdioxidmatrix eingeschlossen. Aufgrund der Feinheit der magnetischen Kristalle reicht die thermische Energie aus, um eine bleibende Ausrichtung ihrer magnetischen Momente in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes zu verhindern. Im Magnetfeld dagegen lassen sich diese Materialien wirksam magnetisieren, so dass man von einem „schaltbaren“ Magnetismus sprechen kann. Dieser Effekt wird als superparamagnetisches Verhalten bezeichnet. Oberflächenmodifizierte superparamagnetische Partikeln sind seit längerem bekannt und werden bereits in vielen Anwendungen, z. B. in Ferrofluiden, zur magnetischen Kühlung und in biochemischen Anwendungen sowie der Hyperthermie eingesetzt. Weitere anwendungstechnische Potentiale werden derzeit noch evaluiert.

Theorie

Ferromagnetische Materialien zeigen superparamagnetisches Verhalten, wenn das Volumen der magnetischen Kristalle eine kritische Größe unterschreitet.

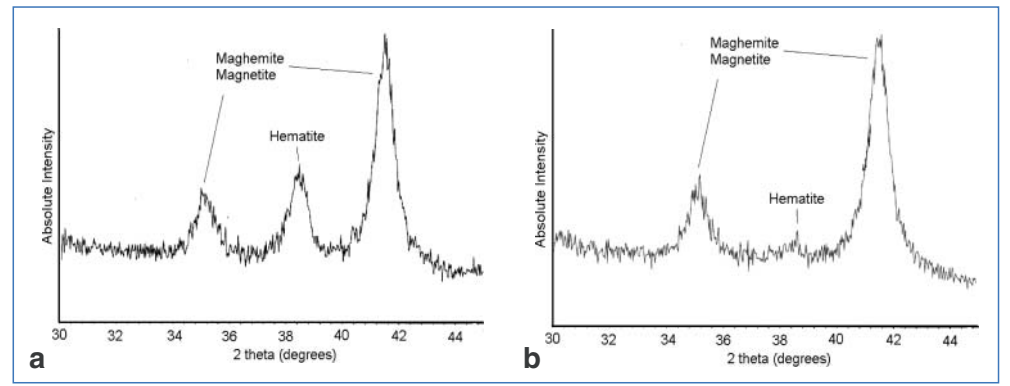
Diese nanoskaligen Partikeln sind in einer fluiden oder festen Matrix fein dispergiert. Das Agglomerieren dieser Kristalle muss dabei verhindert werden, da sonst diese Partikeln ihre besonderen magnetischen Eigenschaften verlieren. Dies kann beispielsweise durch Coating dieser Kristalle mit einer nicht-magnetischen Hülle erfolgen.

In ferromagnetischen Materialien sind die einzelnen magnetischen Momente der Atome gekoppelt und parallel angeordnet und bilden in Summe das makroskopische magnetische Moment. Unterhalb einer kritischen Kristallgröße reicht die thermische Energie aus, um das magnetische Moment aus seiner Orientierung auszulösen. Eine stabile Ausrichtung des magnetischen Moments ist nicht mehr möglich, sondern sie fluktuiert – die Kristalle verhalten sich superparamagnetisch. Die kritische Kristallgröße ist abhängig von der Temperatur. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetitkristalle (Fe_3O_4) kleiner etwa 20 nm zeigen z. B. bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten.

Prozess

Üblicherweise werden superparamagnetische Materialien auf Basis von Eisenoxid durch nasschemische Prozesse hergestellt. Seit einigen Jahren wird die Erzeugung von superparamagnetischen Eisenoxidpartikeln in Flammenprozessen verfolgt. Neben der kontinuierlichen Betriebsweise bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, hochreine Produkte mit hohen Durchsatzraten herzustellen. Häufig werden dabei leicht verdampfbare, organische Precursoren für die Erzeugung von Eisenoxid eingesetzt. Vorzugsweise besteht das Eisenoxid aus den magnetischen Phasen Magnetit (Fe_3O_4) oder Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Um die Bildung von Eisenoxidaggregaten aus den nanoskaligen Eisenoxidkristallen zu unterdrücken, wird der Precursor mit Argon stark verdünnt in die Flamme gegeben. Durch Zugabe eines Siliziumprecursors können die nanoskaligen Eisenoxidkristalle durch Einschließen in eine gasdichte Siliziumdioxidmatrix stabilisiert werden. Innerhalb eines Jahres konnte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Roth bei Degussa ein im Labormaßstab evaluierter Flammenprozess in den technischen Maßstab überführt werden. In diesem Prozess werden Eisenchlorid und Siliziumtetrachlorid mit hohen Durchsatzraten in einer Wasserstoffflamme umgesetzt. Durch geeignete Wahl der Prozessparameter können die Größe der Eisenoxidkristalle in gewissen Grenzen unabhängig von der Siliziummatrix eingestellt und so das Material an die jeweilige Anwendung angepasst werden. Zudem lässt sich dieses Verfahren

Bild 2:
Röntgendiffraktogramme
des Kompositmaterials
(Eisenoxid in Siliziumdioxid)
a) Eisen-Precursor A
b) Eisen-Precursor B



auch auf andere nicht-magnetische Matrices übertragen, wie bereits mit Ceroxid erfolgreich gezeigt werden konnte.

Charakterisierung

Bestimmend für die anwendungstechnischen Eigenschaften dieses Kompositmaterials ist einerseits die Siliziumdioxidmatrix, die die äußere Oberfläche des Materials darstellt und somit für die Grenzflächeneigenschaften verantwortlich ist, andererseits die Eisenoxidkristalle, die dem Kompositmaterial seine magnetischen Eigenschaften verleihen. In der Regel wird eine hohe Magnetisierung des Materials bei bereits moderaten magnetischen Feldstärken gewünscht. Die magnetischen Eigenschaften werden hauptsächlich von dem Eisenoxidgehalt, der Kristallphase und der Kristallgröße bestimmt.

Untersuchungen dieses Kompositmaterials mit dem Transmissionselektronenmikroskop (Bild 1) zeigen die für pyrogene Kieselsäuren typischen Aggregate, die aus nanoskaligen, sphärischen Primärpartikeln aufgebaut sind. Diese Struktur ist umso ausgeprägter, je höher die spezifische Oberfläche des Produktes ist; die Abbildung zeigt eine Probe mit einer spez. Oberfläche von $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Bislang wurde die spez. Oberfläche im Bereich von $40\text{--}215 \text{ m}^2$ variiert. Innerhalb der Siliziumdioxidmatrix lassen sich dunkle Eisenoxidkristallite ausmachen, die isoliert und fein verteilt vorliegen. Die Größe dieser Kristallite liegt im Bereich zwischen $5\text{--}20 \text{ nm}$; eine wichtige Voraussetzung für superparamagnetisches Verhalten. Eine hohe Magnetisierung kann durch entsprechend hohe Gehalte an magnetischem Eisenoxid erreicht werden. Im Nanokompositmaterial wurden bislang Gehalte von bis zu $60 \text{ w}\%$ realisiert, ohne die Matrixstruktur zu invertieren. In Abhängigkeit von Eisengehalt und Kristallgröße konnten Sättigungsmagnetisierungen von $5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und $35 \text{ Am}^2/\text{kg}$ erreicht werden. Bezogen auf den Eisengehalt bedeutet dies eine Sättigungsmagnetisierung von $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ bis $60 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Im Vergleich dazu beträgt der Wert von grobskaligem Magnetit etwa $92\text{--}100 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Die beobachtete Verminderung der spezifischen Magnetisierung ist bei Proben mit kleinen Kristalliten besonders ausgeprägt. Als eine mögliche Erklärung wird die Ausbildung einer magnetischen Tot-schicht um die Kristallite diskutiert. Nimmt man ferner eine vergleichbare Schichtdicke dieser Kristallstörung unabhängig von der Kristallgröße an, so lässt sich die besonders bei kleinsten Kristalliten ausgeprägte Verminderung der spezifischen Magnetisierung erklären.

Um eine hohe Magnetisierung zu erreichen, muss die Bildung von nicht-magnetischen Eisenoxidphasen, wie Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) vermieden werden. Die Bildung von Magnetit (Fe_3O_4) ist dagegen aufgrund seiner hohen Magnetisierbarkeit besonders bevorzugt. Bild 2 zeigt zwei Röntgendiffraktogramme des Kompositmaterials, bei dem unterschiedliche Eisenprecursor eingesetzt worden sind. Bild 2a zeigt neben dem Magnetit (Fe_3O_4) bzw. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) noch deutliche Anteile des nicht-magnetischen Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Durch Wahl eines geeigneten Eisen-Precursors kann jedoch die Bildung von Hämatit unter ansonsten identischen Bedingungen unterdrückt werden (siehe Bild 2b).

Unter der Annahme, dass die Eisenoxidphase ausschließlich aus Maghemit besteht, lässt sich aus dem Röntgendiffraktogramm nach der Debye-Scherrer-Gleichung eine mittlere Kristallgröße von etwa

14 nm bestimmen, was sich recht gut mit den Abschätzungen aus den TEM-Aufnahmen deckt. Eine Aussage über die Kristallgrößenverteilung lässt sich mit dieser Methode allerdings nicht machen. Eine breite Verteilung würde bedeuten, dass ein nennenswerter Anteil der Eisenoxidkristalle größer ist als der für superparamagnetisches Verhalten kritische Durchmesser von 20 nm . Somit würde sich ein Teil der Eisenoxidkristalle ferromagnetisch verhalten und eine bleibende Magnetisierung auch bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes zeigen. Daher ist eine möglichst enge Kristallgrößenverteilung anzustreben.

Ferrofluide

Stabile Dispersionen von magnetischen Nanopartikeln werden als „Ferrofluide“ bezeichnet. Diese Ferrofluide zeigen ebenfalls superparamagnetisches Verhalten. Bei Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes wird die Flüssigkeit magnetisch und physikalische Eigenschaften wie z. B. die Viskosität oder auch die Strömungsrichtung lassen sich beeinflussen. Üblicherweise werden Ferrofluide aus nanoskaligen Magnetitpartikeln hergestellt, die oberflächenmodifiziert werden müssen, um einen Verlust des superparamagnetischen Verhaltens durch Aggregatbildung, insbesondere in starken Magnetfeldern, zu verhindern. Dispersionen aus den beschriebenen Nanokompositpartikeln dagegen benötigen keine Stabilisierung, da die Eisenoxidkristalle in einer Matrix eingeschlossen sind und es nicht zu

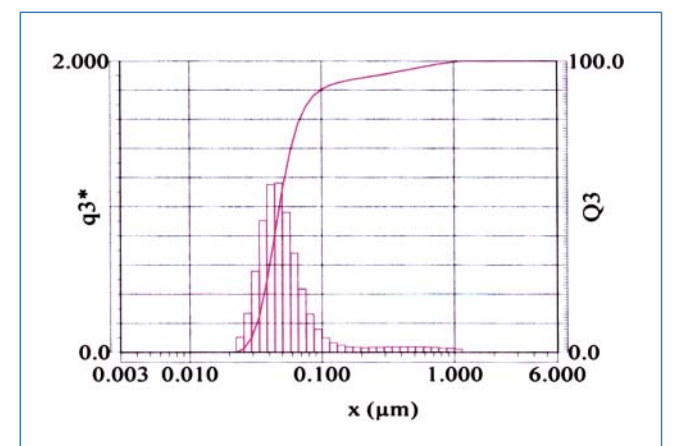


Bild 3: Partikelgrößenverteilung eines in Wasser dispergierten superparamagnetischen Kompositpulvers (Photonenkorrelationspektroskop/Fa. Horiba)

einer Agglomeratbildung der magnetischen Kristallite kommen kann. Im Bild 3 ist die Partikelgrößenverteilung eines wasserbasierten Ferrofluids aus dem Kompositmaterial dargestellt. Der mittlere Durchmesser liegt deutlich unter 100 nm . Diese Ferrofluide sind über Tage hinweg stabil und können durch einfaches Aufschütteln wieder redispersiert werden.

Fazit

Die vorgestellten Nanokomposite aus Eisenoxid in einer Siliziumdioxidmatrix ($\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$) vereinen die Vorteile von pyrogenen Kieselsäuren mit den schaltbaren magnetischen Eigenschaften superparamagnetischer Stoffe. Da der gewählte Flammenprozess skalierbar ist, lassen sich größere Mengen dieses Materials wirtschaftlich herstellen. Die Eigenschaften sowohl der Matrix als auch der magnetischen Kristallite lassen sich in weiten Bereichen unabhängig voneinander einstellen. Dies ist eine wichtige Voraussetzung, um dieses Material für zukünftige Anwendungen maßzuschneidern.

An dieser Stelle möchten wir uns recht herzlich bei Herrn Dr. Rellinghaus und Herrn Hülser (Universität Duisburg) für die magnetische Charakterisierung dieser Materialien und die vielen anregenden Diskussionen bedanken. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Guido Zimmermann, Degussa AG

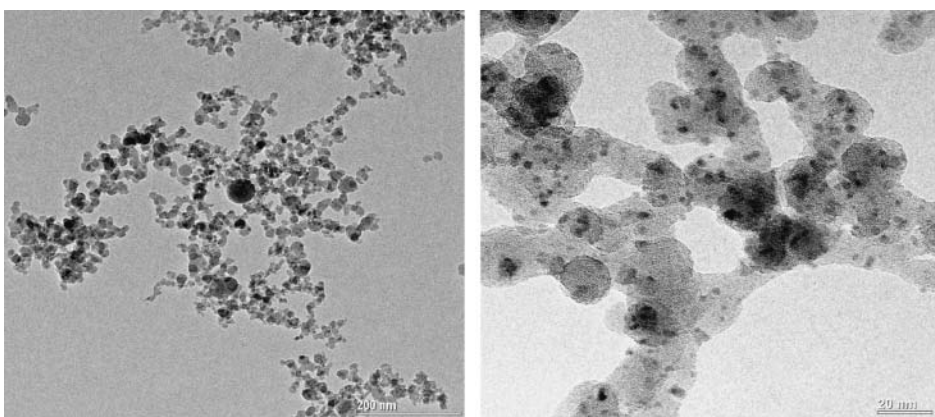


Bild 1: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme des Kompositmaterials

+++ Veranstaltungen +++ Veranstaltungen +++ Veranstaltungen +++ Veranstaltungen +++

21. November 2002
Nanotechnologie – Marktchancen für den Mittelstand
IHK Köln
<http://www.upob.de/deutsch/eventcal/208.htm>

25. November 2002
Nanotechnologies: opportunities and implications
Mailand, Italien
<http://www.airi.it/eventi/NanotecAIRIFAST.pdf>

25. – 26. November 2002
Nanofair 2002
European Nanotechnology Symposium
Straßburg, Frankreich
<http://www.nanofair.com>

9. – 11. Dezember 2002
2nd Cross-Strait Workshop on Nano Science and Technology
Hong Kong, China
<http://www.cityu.edu.hk/cosdaf/cswnst-2/>

11. – 13. Dezember 2002
NNT Conference First International Nanoimprint and Nanoprint
San Francisco, USA
<http://www.davincinetbook.com/nnt/>

17. – 19. Dezember 2002
2002 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2002)
Nagoya, Japan
<http://ssdm.bcasj.or.jp>

6. – 8. Januar 2003
Frontiers in Nanomagnetism
Bad Honnef
<http://www.mpi-halle.mpg.de/~nanomagnetism2003.htm>

16. – 17. Januar 2003
Forum 2003 on Nanoscience and Nanotechnology
- Nanoscale characterization and applications
München
<http://www.phys.chemie.uni-muenchen.de/NanoForum/>