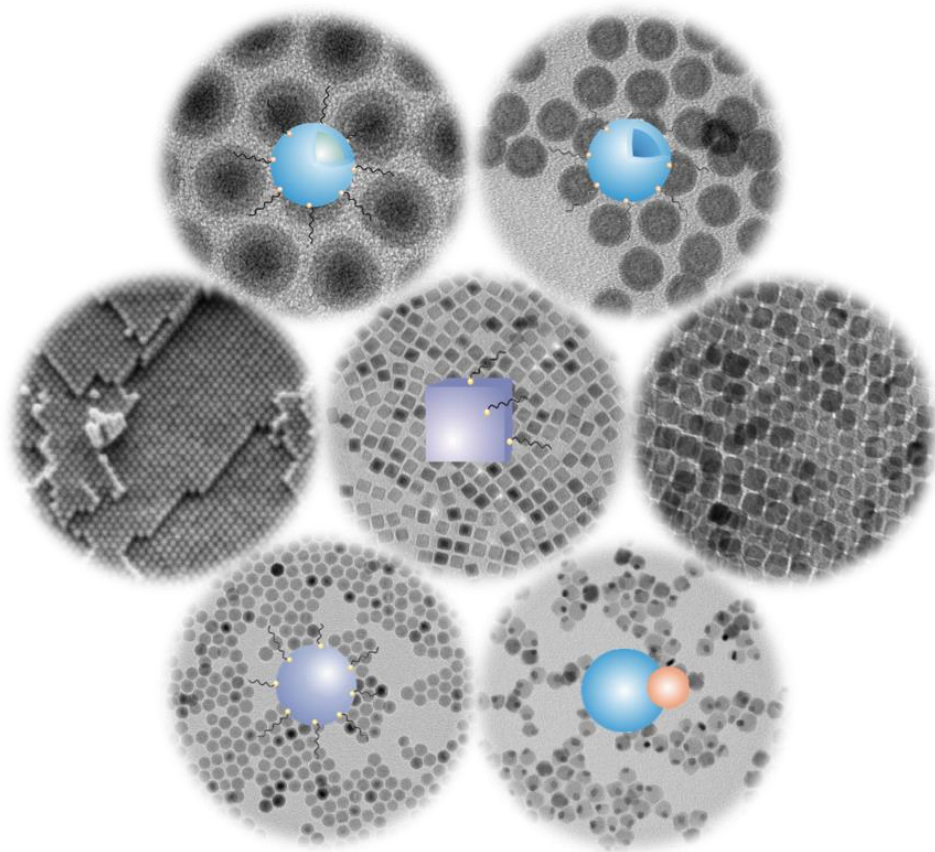


# Synthese, Funktionalisierung und Anwendung von magnetischen Eisenoxidnanopartikeln

---

## Dissertation



von

**Kristina Wichmann**



# Synthese, Funktionalisierung und Anwendung von magnetischen Eisenoxidnanopartikeln

---

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der

**Johannes Gutenberg-Universität Mainz**

vorgelegt von

**Kristina H. Wichmann**

geboren in Landau i. d. Pfalz

Mainz, 2016



Dekan:

Erster Berichterstatter:

Zweiter Berichterstatter:

Datum der mündlichen Prüfung:



## **Danksagung**

## Kurzfassung

Nanoskalierte Materialien haben aufgrund ihrer im Vergleich zum makroskopischen Festkörper besonderen Eigenschaften in den letzten Jahren in den unterschiedlichsten Bereichen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Vor allem magnetische Nanopartikel finden vielseitige Anwendung, zu ihren möglichen Einsatzgebieten gehören z. B. magnetische Speichermedien und (heterogene) Katalyse, vor allem aber die Biomedizin, in der die Partikel als MRT-Kontrastmittel oder „Wirkstofftransporter“ dienen können.

Für die meisten Anwendungsgebiete ist es erforderlich, Nanopartikel stets in der gewünschten Form und mit einer engen Größenverteilung zur Verfügung zu haben. Um dies mit einer hohen Reproduzierbarkeit zu erreichen, müssen zahlreiche Parameter der nasschemischen Herstellungsverfahren gesteuert und die Synthese dadurch gezielt beeinflusst werden können.

Ein Teil dieser Arbeit widmet sich daher der Untersuchung des Wachstumsprozesses von Eisenoxid-basierten Nanopartikeln, um herauszufinden, auf welche Weise einzelne Faktoren wie Lösungsmittel, Temperatur, eingesetzte Ausgangssubstanzen und Art bzw. Verhältnis der Oberflächenliganden Einfluss auf Partikelgröße, -morphologie und -eigenschaften haben. In den nachfolgenden Kapiteln werden verschiedene Eisenoxidpartikelarten vorgestellt, die sich in ihrer Zusammensetzung und Morphologie unterscheiden. Die sphärischen, würfelförmigen und hohlen Partikel bestehen vollständig aus Eisenoxid, wohingegen die Kern-Schale-Partikel ( $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}$ ) sowie die Heterodimere ( $\text{Ag}@/\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{FePt}@/\text{Fe}_x\text{O}$ ) außer  $\text{Fe}_x\text{O}$  noch eine weitere (metallische) Komponente aufweisen. Neben einer umfassenden Charakterisierung ihrer Eigenschaften werden Anwendungsmöglichkeiten der Eisenoxidpartikel aufgezeigt, wie beispielsweise die Bildung von Mesokristallen oder die Beladung mit Wirkstoffen. Durch Funktionalisierung mit einem hydrophilen Liganden wie Catechol-PEG oder Umhüllung mit Silica können die Partikel auch in polaren Lösungsmitteln eingesetzt werden, was sie besonders attraktiv macht für biomedizinische Anwendungen.



## Abstract

Due to their unique properties, nanoscaled materials have become more and more important within the last decade. Especially magnetic nanoparticles can be used in many different fields of application, such as magnetic data storage, (heterogeneous) catalysis or biomedicine, where the particles act as contrast agent in MRI or as drug delivery system.

Most utilizations are only possible with highly monodisperse and uniform nanoparticles, what requires a precise control over the parameters of a wet-chemical synthesis. Therefore, in this work the influence of various reaction parameters, such as solvent, temperature, precursors, or amount of capping agent on size, shape, and properties of the resulting particles is investigated.

In the following chapters several types of iron oxide-based nanoparticles are introduced, which differ in constitution and morphology. The spherical, cubic and hollow particles consist of iron oxide completely, whereas the core-shell particles ( $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}$ ) and heterodimers ( $\text{Ag}@\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{FePt}@\text{Fe}_x\text{O}$ ) contain an additional (metal) component. Besides the thoroughly characterization of the properties possible utilizations of the particles are presented, such as building up mesocrystals or drug load. By functionalizing the particles with hydrophilic ligands like catechol-PEG or by coating with silica shell they can be used in hydrophilic solvents as well, which makes them very attractive for biomedical applications.

## Abkürzungsverzeichnis

AF4	asymmetrische-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
APTS	3-Aminopropyltriethoxysilan
BET(-Methode)	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH(-Methode)	Methode nach Barrett, Joyner und Halenda
BLS	<i>Brillouin light scattering</i> , dt.: Brillouin-Streuung (Spektroskopie)
$c$	Konzentration
CEMS	<i>conversion electron Mössbauer spectroscopy</i> , dt.: Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
$\bar{d}$	durchschnittlicher Durchmesser
DOTA	1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraessigsäure
DBCO	Dibenzocyclooctinamin, 3-Amino-1-(11,12-didehydrodibenzo[b,f]-azocin-5(6H)-yl)-1-propanon
EtOAc	Essigsäureethylester
$F$	Kraft
FC	<i>(magnetic) field-cooled</i> , dt.: im (magnetischen) Nullfeld abgekühlt
fcc	<i>face-centered cubic</i> , dt.: kubisch-flächenzentriert
Fe <sub>x</sub> O	Eisenoxidnanopartikel, bei denen das genaue Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff nicht genau bekannt ist; $\frac{2}{3} \leq x \leq \frac{3}{4}$
FFT	<i>fast Fourier transformation</i> , dt.: schnelle Fourier-Transformation
GISAXS	<i>grazing-incidence small-angle X-ray scattering</i> , dt.: Kleinwinkel-Röntgenstreuung mit streifendem Einfall
$H$	magnetische Feldstärke
HF	Hochfrequenz
h-Fe <sub>x</sub> O	hohle Eisenoxidpartikel
HRTEM	<i>high resolution TEM</i> , dt.: hochauflösendes TEM
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i> , dt.: (Konzept der) harte(n) und weiche(n) Säuren und Basen
$I$	Intensität
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

$K$	Anisotropiekonstante
$k_B$	Boltzmannkonstante ( $= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ )
$\bar{l}$	durchschnittliche Länge
$M$	Magnetisierung
MRI/MRT	<i>magnetic resonance imaging</i> , dt.: Magnetresonanztomographie
mSiO <sub>2</sub>	mesoporöses Silica
NP	Nanopartikel
ODE	Octadecen
OL	Oleat
OLAC	<i>oleic acid</i> , dt.: Ölsäure
OLAM	Oleylamin
Ox.	Oxidation
PBS	<i>phosphate buffered saline</i> , dt.: phosphatgepufferte Salzlösung
PEG	Polyethylenglycol
PEG-TES	2-[Methoxy(polyethylenglycol)-propyl]trimethoxysilan
PET	Positronen-Emissions-Tomographie
PMMA	Polymethylmethacrylat
$r_c$	kritischer Radius
REM	Rasterelektronenmikroskop
P-XRD	<i>powder X-ray diffraction (pattern)</i> , dt.: Pulverröntgenbeugung (-saufnahme)
$Q$	Streuvektor
rpm	<i>revolutions per minute</i> , dt.: Umdrehungen pro Minute
SAXS	<i>small-angle X-ray scattering</i> , dt.: Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SEM	<i>scanning electron microscope</i> , dt.: Rasterelektronenmikroskop
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i> , dt.: supraleitende Quanteninterferenzeinheit
$\tau$	Zeit zwischen zwei Pulsen (bei der Messung von Relaxationszeiten)
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_B$	Blockierungstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TOA	Trioctylamin

$v$	Geschwindigkeit
$V$	Volumen
WPPM	<i>whole powder pattern modeling</i>
XRD	<i>X-ray diffraction (pattern)</i> , dt.: Röntgenbeugung (-saufnahme)
ZFC	<i>zero-field-cooled</i> , dt.: Abkühlen (der Probe) ohne (äußeres magnetisches) Feld

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1	Einflussfaktoren auf den Wachstumsprozess und die Formentstehung von Nanopartikeln während der Synthese .....	5
2.1.1	Thermodynamische Faktoren .....	5
2.1.2	Kinetische Faktoren .....	6
2.1.3	Einfluss von Oberflächenliganden .....	8
2.1.4	Weitere Aspekte .....	10
2.2	Umfunktionalisierung von Nanopartikeln .....	13
2.3	Magnetismus bei Nanopartikeln .....	17
2.3.1	Kooperativer Magnetismus .....	17
2.3.2	Superparamagnetismus .....	19
2.4	Eisenoxide .....	23
<b>3</b>	<b>Präparativer Teil .....</b>	<b>27</b>
3.1	Verwendete Chemikalien .....	27
3.2	Synthesen .....	28
3.2.1	Eisenoleat .....	29
3.2.2	Lithiumoleat .....	29
3.2.3	Würfelförmige Eisenoxidpartikel .....	30
3.2.4	Elongierte Eisenoxidwürfel .....	30
3.2.5	Sphärische Eisenoxidpartikel .....	30
3.2.6	Vergrößerung der sphärischen Fe <sub>x</sub> O-Partikel .....	31
3.2.7	Fe- und Fe/Fe <sub>x</sub> O-Kern-Schale-Nanopartikel .....	31
3.2.8	Hohle Fe <sub>x</sub> O-Nanopartikel (h-Fe <sub>x</sub> O) .....	32
3.2.9	FePt@Fe <sub>x</sub> O-Dimere (Eintopfsynthese) .....	32
3.2.10	FePt-Nanopartikel .....	32
3.2.11	FePt@Fe <sub>x</sub> O-Dimere (zweistufige Synthese) .....	33
3.2.12	FePt@ <sup>57</sup> Fe <sub>x</sub> O-Dimere ausgehend von <sup>57</sup> Fe .....	33
3.2.13	Pt@ Fe <sub>x</sub> O-Dimere .....	33

3.2.14	Ag@Fe <sub>x</sub> O-Dimere.....	34
3.2.15	Synthese der Ag@h-Fe <sub>x</sub> O-Dimere im Ultraschallbad .....	34
3.2.16	Mesokristalle aus Eisenoxidpartikeln mittels Selbstanordnung.....	34
3.2.17	Funktionalisierung von Nanopartikeln mit SiO <sub>2</sub> .....	35
3.2.18	Synthese von mSiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /h-Fe <sub>x</sub> O-Kern-Schale-Nanopartikeln .....	35
3.2.19	Funktionalisierung von Nanopartikeln mit Catechol-PEG .....	36
3.2.20	Funktionalisierung von Nanopartikeln mit Dopa-Polysarkosin.....	36
3.3	Instrumente zur Charakterisierung.....	37
3.3.1	Transmissionselektronenmikroskop (TEM).....	37
3.3.2	Hochauflösendes TEM (HRTEM) .....	37
3.3.3	Rasterelektronenmikroskop (REM) .....	38
3.3.4	Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD) .....	38
3.3.5	Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung.....	38
3.3.6	Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) .....	39
3.3.7	<sup>57</sup> Fe-Mößbauerspektroskopie .....	39
3.3.8	UV/VIS-Spektroskopie .....	39
3.3.9	Oberflächenbestimmung und Porengrößenverteilung mit Gasadsorption .	40
3.3.10	Messung der Relaxationszeiten.....	40
3.3.11	Nanoindentierung .....	40
3.3.12	GISAXS-Messungen.....	41
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>43</b>
4.1	Würfelförmige Eisenoxidnanopartikel.....	43
4.1.1	Synthese und Charakterisierung.....	43
4.1.2	Einfluss von Alkaliolenaten auf die Morphologie von Eisenoxidpartikeln .	51
4.1.3	Funktionalisierung der Eisenoxidwürfel mit SiO <sub>2</sub> .....	55
4.1.4	Anwendung der Eisenoxidwürfel: Entstehung von dreidimensionalen Meso- kristallen durch einen Selbstanordnungsprozess.....	61
4.2	Elongierte Eisenoxidnanowürfel.....	72
4.2.1	Synthese und Charakterisierung.....	72
4.2.2	Einfluss verschiedener Alkalimetalle auf die Morphologie der Eisenoxidwürfel .....	77
4.3	Sphärische Eisenoxidpartikel.....	80

4.3.1	Synthese und Charakterisierung.....	80
4.3.2	Variation der Syntheseparameter und deren Auswirkung auf die Morphologie der Partikel .....	84
4.3.3	Anwendungen der sphärischen Eisenoxidpartikel .....	87
4.4	Kern-Schale-Partikel.....	93
4.4.1	Synthese und Charakterisierung.....	93
4.4.2	Funktionalisierung der Kern-Schale-Partikel mit SiO <sub>2</sub> .....	97
4.5	Hohle Eisenoxidnanopartikel.....	99
4.5.1	Synthese und Charakterisierung.....	99
4.5.2	Wirkstoffbeladung und -freisetzung.....	105
4.6	Heterodimere.....	108
4.6.1	Silber-Eisenoxid-Heterodimere.....	108
4.6.2	FePt@Fe <sub>x</sub> O und Pt@Fe <sub>x</sub> O.....	113
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>117</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>127</b>
<b>8</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>137</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>139</b>
9.1	Bestimmung der $T_1$ - und $T_2$ -Zeiten für SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>x</sub> O-Würfel .....	139
9.2	XRD-Anpassungen mit Mess- und Verfeinerungsparameter .....	142





# 1 Einleitung und Motivation

Nanoskalierte Materialien haben aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in den letzten Jahren in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Denn Nanopartikel haben im Vergleich zum makroskopischen Festkörper ein deutlich größeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, was bedeutet, dass sich ein Großteil der Atome an der Partikeloberfläche befindet, wohingegen die Zahl der Oberflächenatome im kristallinen Bulkmaterial gegenüber der Zahl der Atome im Volumen vernachlässigbar klein ist. Atome an der Oberfläche sind von weniger Nachbaratomen umgeben und dadurch weniger stark gebunden, was sich auf die Reaktivität auswirkt und so zu einem veränderten chemischen und physikalischen Verhalten führt.

Gerade im Größenbereich bis etwa 10 nm ändert sich das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis sehr stark, wodurch eine enorme Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von Nanopartikeln besteht.<sup>[1]</sup> Neben der Größe haben auch die Zusammensetzung, die Struktur und vor allem die Form eines Nanopartikels Auswirkungen auf seine Eigenschaften und somit auf die Funktionsweise in einer gegebenen Anwendung. So werden beispielsweise magnetische Eigenschaften wie die Koerzitivfeldstärke aufgrund anisotroper Effekte von der Partikelform beeinflusst,<sup>[2]</sup> wohingegen sich Blockierungstemperatur, magnetische Sättigung oder permanente Magnetisierung mit dem Partikelvolumen verändern. Die Größenabhängigkeit stellt bei der Anwendung magnetischer Nanoteilchen teilweise ein Problem dar, da unterhalb eines gewissen Radius (superparamagnetisches Limit) die energetische Barriere für eine Umkehr der magnetischen Momente so niedrig wird, dass z. B. eine Verwendung in magnetischen Speichermedien bereits bei Raumtemperatur für die meisten Materialien unmöglich ist.<sup>[3]</sup>

Änderungen der Partikelmorphologie wirken sich auch auf optische Eigenschaften wie die Plasmonenresonanz aus. So unterscheidet sich der Verlauf der UV/Vis-Spektren von Kugel, Würfel und Tetraeder, da die Anzahl der Banden mit den Polarisierungsmöglichkeiten der Elektronendichte korreliert, die sich wiederum mit abnehmender Symmetrie des Kristalls erhöhen.<sup>[3]</sup>

Katalysatoren aus Edelmetallnanopartikeln sind sehr gefragt, weil sie im Vergleich zum Bulkmaterial bei gleichbleibender Oberfläche einen geringeren Materialaufwand erfordern und somit kostengünstiger sind. Abhängig von der Art der Katalysereaktion können bestimmte Facetten eines Kristalls unterschiedlich hohe Aktivitäten zeigen. Da sich je nach Morphologie andere Facetten auf der Oberfläche befinden, ändert sich folglich mit der Partikelform die katalytische Reaktivität für ein gegebenes Material und Reaktion. Sowohl die Reaktivität als auch die Selektivität eines Katalysators lassen sich durch die Kontrolle der Nanopartikelform verbessern.<sup>[3]</sup>

Magnetische Nanopartikel finden auf vielfältige Weise Anwendung. Neben den bereits genannten Beispielen gehört vor allem die sogenannte *Theranostik* dazu, bei der es sich um einen Bereich in der Biomedizin handelt, der sich sowohl mit der *Therapie* als auch mit der *Diagnostik* von z. B. Tumorerkrankungen befasst.<sup>[4]</sup> Ein Einsatzgebiet für die Partikel ist die Magnetresonanztomographie (MRT), in der sie als Kontrastmittel verwendet werden. Speziell Eisenoxidpartikel eignen sich sehr gut hierfür, da sie nicht nur magnetisch, sondern vor allem auch biokompatibel sind.<sup>[5]</sup>

Hohle magnetische Nanopartikel bieten einen zusätzlichen Vorteil, denn aufgrund des Leerraums in ihrer Mitte sind sie in der Lage, kleine Moleküle aufzunehmen und können auf diese Weise als „Transporter“ eingesetzt werden, um Wirkstoffe zielgerichtet an bestimmte Orte im Körper zu bringen. Grundvoraussetzung für die Verwendung der Partikel in der Biomedizin ist die stabile Löslichkeit im physiologischen (wässrigen) Medium, da sie sonst nicht von den Körperzellen aufgenommen werden könnten, sondern agglomerieren und ausfallen würden. Um dadurch entstehende gesundheitliche Schäden zu vermeiden, müssen die langkettigen Kohlenwasserstoffe, die sich synthesebedingt meist auf der Oberfläche der Nanopartikel befinden, durch hydrophile Liganden ausgetauscht werden. Übliche Verbindungstypen hierfür stellen amphiphile Polyethylenglycole (PEG) dar, alternativ bietet sich eine Umhüllung der Partikel mit einer Silicaschicht an.

Hochgeordnete mehrdimensionale Ansammlungen magnetischer Nanopartikeln mit kontrollierter magnetischer Ausrichtung sind wichtig für Informationsspeicherungsmedien mit einer hoher Speicherdichte und die Herstellung von Permanentmagneten.<sup>[6]</sup> Hierzu eignen sich würfelförmige Nanopartikel aufgrund ihrer Morphologie besonders gut, da sie sich nach dem „Backsteinprinzip“ aneinander reihen können. Voraussetzung für die Herstellung von Materialien mittels Selbstorganisation sind stabile Lösungen aus hochmonodispersen Nanopartikeln.

In Anbetracht der hier aufgeführten Punkte ist es für sehr viele Anwendungsgebiete erforderlich, Nanopartikel stets in der gewünschten Form und mit einer engen Größenverteilung zu Verfügung zu haben. Um dies mit einer hohen Reproduzierbarkeit zu erreichen, müssen zahlreiche Parameter der nasschemischen Herstellungsverfahren gesteuert und die Synthese dadurch gezielt beeinflusst werden können. Durch die Untersuchung des Wachstumsprozesses der Partikel kann herausgefunden werden, auf welche Weise einzelne Faktoren wie Lösungsmittel, Temperatur, eingesetzte Ausgangssubstanzen und Art bzw. Verhältnis der Oberflächenliganden die Reaktion verändern.

Unabhängig davon, in welchem Bereich Nanopartikel zur Anwendung kommen sollen, ist es unerlässlich, sie zunächst umfassend zu charakterisieren und zu „verstehen“, insbesondere auch um ihr Gefährdungspotential einschätzen zu können.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Optimierung der Reaktionsparameter bei der Synthese von Eisenoxidnanopartikeln<sup>1</sup> hinsichtlich bestimmter Morphologien und Größenverteilungen. Die auf diese Weise hergestellten Partikel werden u. a. mittels Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und SQUID-Magnetometer charakterisiert. Schließlich werden Methoden der Funktionalisierung vorgestellt, um die Fe<sub>x</sub>O-Nanopartikel in ausgewählten Anwendungsgebieten einsetzen zu können.

---

<sup>1</sup> An dieser Stelle sei angemerkt, dass in der gesamten Arbeit die Eisenoxidkomponenten der Nanopartikel allgemein als Fe<sub>x</sub>O bezeichnet werden, wobei das x einen Wert zwischen  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{3}{4}$  annehmen kann. Das liegt darin begründet, dass bei Nanomaterialien eine Unterscheidung der Oxide Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mit Hilfe der Pulverröntgendiffraktometrie sehr schwierig ist. Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit lassen sich die Reflexen im Diffraktogramm meist beiden Strukturtypen des Eisenoxids zuordnen. Details zu dieser Problematik finden sich in Kapitel 2.4.



# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Einflussfaktoren auf den Wachstumsprozess und die Formentstehung von Nanopartikeln während der Synthese

Um zu verstehen, wie Größe, Form und Struktur von Nanopartikeln durch unterschiedliche Bedingungen beeinflusst werden, ist es notwendig, die thermodynamischen und kinetischen Prozesse, die während einer Nanopartikelsynthese ablaufen, detaillierter zu betrachten.

### 2.1.1 Thermodynamische Faktoren

Wie bei anderen chemischen Reaktionen existiert auch in der Nanopartikelsynthese eine Konkurrenz zwischen der thermodynamischen Triebkraft, die zur Bildung des stabilsten Endproduktes führt, und der kinetischen Kontrolle, die mit einem Energieaufwand im Übergangszustand verbunden ist.

Die Stabilität eines Moleküls wird üblicherweise anhand der Bindungsenergien bestimmt. Da Nanopartikel aber aus einer großen Anzahl von Atomen bestehen, wäre diese Vorgehensweise sehr aufwändig, weshalb andere Faktoren zur Beurteilung der Stabilität von Nanostrukturen herangezogen werden müssen. Ein entscheidendes Kriterium hierbei sind die kohäsiven Wechselwirkungen innerhalb eines Partikels, die u. a. kovalent, ionisch oder metallisch sein können, außerdem gehören Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen dazu. Hinzu kommen die Kräfte, die zwischen den Oberflächenatomen des Nanopartikels und der Umgebung, also dem Lösungsmittel, den Liganden oder anderen Nanopartikeln wirken.

Ein weiterer entscheidender Beitrag für die Beurteilung der Stabilität von Nanostrukturen ist die Oberflächenenergie. Sie wird definiert als die Energie, die nötig ist, um eine neue Oberfläche zu erzeugen, und wird durch Wechselwirkungen mit anderen Nanopartikeln, Liganden oder Lösungsmittelmolekülen an der Grenzfläche verringert. Allgemein gilt, dass Oberflächenatome weniger (d. h. ungünstigere) Wechselwirkungen und somit eine höhere Energie aufweisen als Atome, die sich im Inneren eines Partikels befinden. Um die Gesamtenergie eines Partikels zu minimieren, ist daher ein möglichst kleines Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis erstrebenswert, das für einen Partikel am besten in Form einer Kugel erreicht werden kann.

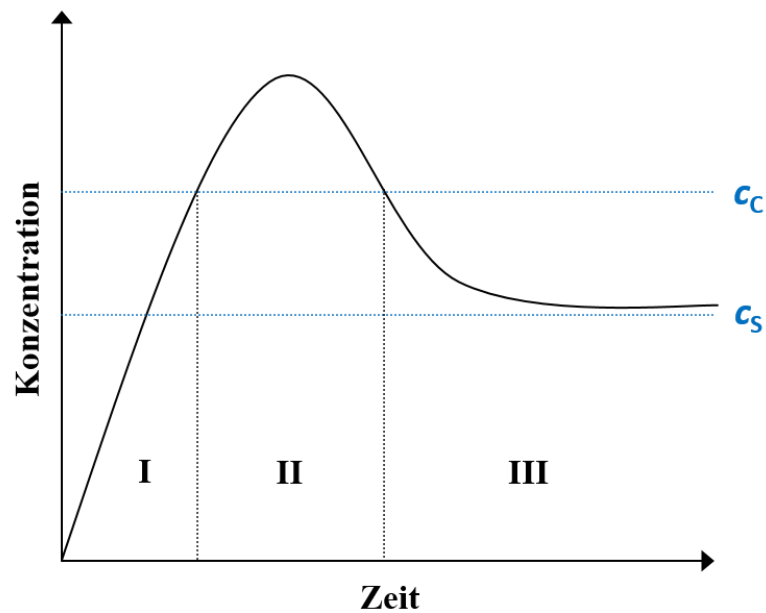
Letztendlich wird die Entstehung unterschiedlicher Formen von Nanopartikeln im Wesentlichen durch das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis sowie auftretende Wechselwirkungen beeinflusst.<sup>[7]</sup>

### **2.1.2 Kinetische Faktoren**

Eine Möglichkeit, das Nanopartikelwachstum mit Hilfe eines kinetischen Ansatzes qualitativ zu beschreiben, bietet das LaMer-Modell. Es wurde bereits zu Beginn der 1950er von dem amerikanischen Chemiker Victor LaMer entwickelt und diente ursprünglich zur Beschreibung der Entstehung von Schwefelhydrosolen, kann aber in den Grundzügen auf die Nanopartikelsynthese übertragen werden. Es ist prinzipiell gültig für Synthesen, bei denen die Monomere durch Zersetzung des Präkursors generiert werden.

Der Mechanismus des LaMer-Modells kann in drei Phasen unterteilt werden (vgl. Abbildung 1):

- I) Generierung der Monomere
- II) Nukleation
- III) Wachstumsphase



**Abbildung 1:** LaMer-Modell zur Beschreibung des Wachstumsprozesses von Nanopartikeln mit  $c_S$  = Übersättigung,  $c_C$  = kritische Übersättigung. Basierend auf LaMer *et al.*<sup>[8]</sup>

In der ersten Phase werden die Monomere, also die Atome, aus denen die Nanopartikel aufgebaut werden, gebildet. Bei der *Hot-Injection*-Methode beispielsweise steigt durch die Zersetzung des Vorläufermoleküls die Monomerkonzentration rasch an, sodass es zur Übersättigung der Lösung ( $c_S$ ) und infolgedessen zur homogenen Keimbildung (Nukleation) kommt. Bei der homogenen Nukleation formen sich die Keime einheitlich aus der bestehenden Phase, ohne dass sie durch strukturelle Inhomogenitäten, z. B. durch Verunreinigungen in der Lösung oder durch die Oberfläche des Reaktionsgefäßes (heterogene Nukleation) verursacht, beeinflusst wird. Es bilden sich zunächst sehr kleine kugelförmige Keime, die schlecht solvatisiert und somit wenig stabilisiert sind. Dadurch entsteht eine kinetische Barriere, die dazu führt, dass sich die kleinen Keime permanent auflösen und wieder neu bilden. In dieser ersten Phase wird somit Wachstumsmaterial angehäuft und die Lösung mit Keimen übersättigt.

Überschreitet die Monomerkonzentration eine gewisse Grenze ( $c_C$ ), kommt es zu heftigen (zufälligen) Kollisionen der Monomere, sodass ausreichend große und somit stabile Keime entstehen. Dies ist der Beginn der zweiten Phase, dem sogenannten Keimbildungsstadium. Es entstehen nun schlagartig zahlreiche Keime (*burst nucleation*), wodurch die Konzentration des in der Lösung befindlichen Wachstumsmaterials so weit herabgesetzt

wird, dass keine ausreichende Übersättigung mehr existiert und die Bildung neuer Keime verhindert wird.

In der dritten Phase (Wachstumsstadium) lagern sich die Monomere infolge von Diffusion an bereits vorhandene Keime an, es kommt zum Wachstum der Partikel.<sup>[3],[8],[9]</sup>

Die Größenverteilung von Nanopartikeln ist abhängig von der Art der Überschreitung der Keimbildungsbarriere. Um monodisperse Proben zu erhalten, darf die Konzentration des Wachstumsmaterials nicht zu groß sein, alle Keime müssen sich ungefähr zum selben Zeitpunkt bilden und mit der gleichen Geschwindigkeit wachsen. Eine kontinuierliche homogene Keimbildung, die bei zu großen Monomerkonzentrationen auftritt, würde zu polydispersen Partikeln führen. Daher ist es für den Erhalt monodisperser Proben entscheidend, dass nicht mehr Wachstumsmaterial produziert als verbraucht wird.

Die homogene Keimbildung reagiert sehr empfindlich auf Faktoren wie Schwankungen der Monomerkonzentration oder der Temperatur, Inhomogenität der Lösung (Rühren) und Verunreinigungen, was die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit einer Nanopartikelsynthese erschwert.<sup>[7]</sup>

Eine Fokussierung der Größenverteilung kann mithilfe der Ostwaldreifung erreicht werden, sofern eine ausreichend lange Reaktionszeit gegeben ist. Die Ostwaldreifung wird verursacht durch die unterschiedliche Löslichkeit der Nanopartikel in Abhängigkeit von ihrer Größe, denn kleine Partikel haben eine größere Oberflächenenergie und lösen sich zur Minimierung der Energie des Gesamtsystems zugunsten der Bildung größerer Partikeln auf.<sup>[9]</sup>

### 2.1.3 Einfluss von Oberflächenliganden

Neben den thermodynamischen und kinetischen Faktoren üben auch die Oberflächenliganden einen nicht zu vernachlässigender Einfluss auf das Kristallwachstum eines Nanopartikels aus.

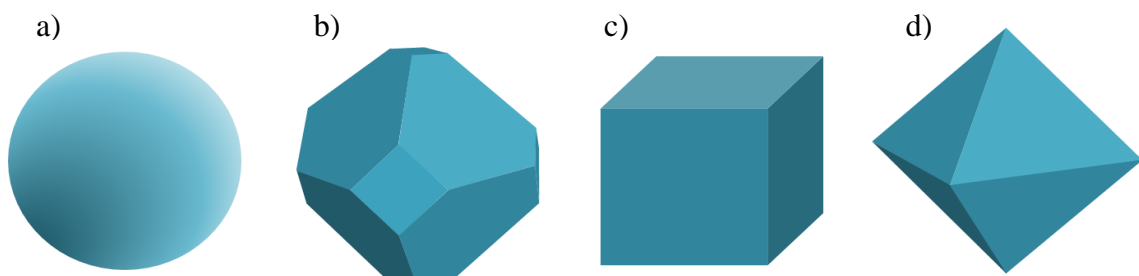
Bei der Koordination an die Nanopartikeloberfläche sind neben der chemischen Bindung zwischen der Ankergruppe des Liganden und dem Partikel auch die Ligand-Ligand-Wechselwirkungen wichtig, die bei der Bildung einer Packung aus Oberflächenmolekülen um die Partikel auftreten. Da diese Kräfte mit einer höheren Packungsdichte zunehmen, sind auch Größe, Struktur und das Maß der Ordnung der Liganden entscheidend.



In Lösung besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Liganden und Partikel, was bedeutet, dass sich Liganden fortwährend an die Partikeloberfläche binden und wieder davon lösen. Das Wachstum eines Partikels findet nur dann statt, wenn das Wachstumsmaterial direkt an die Partikeloberfläche gelangen kann, d. h. nur in dem Moment, in dem sich gerade ein Ligandmolekül von der Oberfläche löst.<sup>[7]</sup>

Die Bindungsaffinität eines Oberflächenliganden kann von Facette zu Facette eines Kristalls unterschiedlich sein. Die Fläche, die von den Liganden (vermehrt) besetzt wird, ist in ihrem Wachstum eingeschränkt, da das Wachstumsmaterial (Monomere, Atome) sich nur schwer an den Kristall anlagern kann, woraus wiederum eine geringere Wachstumsrate resultiert. Welche Fläche von den Liganden stärker bevorzugt wird, ist abhängig von unterschiedlichen Faktoren wie Ladung und Größe der Ankergruppe. Durch die Chemisorption der Liganden an die Kristalloberfläche wird die freie Oberflächenenergie herabgesetzt und die Besetzung dieser Fläche dadurch thermodynamisch begünstigt. Bei fortwährendem Kristallwachstum werden folglich die langsam wachsenden Flächen (Kanten im zweidimensionalen Fall) auf Kosten der schnell wachsenden elongiert, der resultierende Kristall wird von den langsam wachsenden Flächen umschlossen. Im Extremfall kann es dazu kommen, dass sich z. B. aus einem Silberwürfel durch permanentes Anlagern von Ag-Atomen an die  $\{111\}$ -Fläche zunächst ein Kuboktaeder und daraus schließlich ein Oktaeder entwickeln. Dieses Phänomen der Umwandlung wird auch als Überwachsen bezeichnet.<sup>[3]</sup>

Der Ligand trägt also entscheidend zur Stabilisierung bestimmter Facetten bei. In Abbildung 2 sind die Auswirkungen der unterschiedlichen Formstabilität auf die resultierende Partikelmorphologie dargestellt.



**Abbildung 2:** Unterschiedliche Stabilität der Facetten führt zu unterschiedlicher Morphologie der Nanopartikel. a) Alle Facetten gleich stabil, b) zwei Facetten stabil, c)+d) jeweils nur eine Facette stabil. Basierend auf Wang *et al.*<sup>[7]</sup>

Wenn jede Facette gleichermaßen stabil ist, also alle Facetten die gleiche Dichte an Oberflächenatomen, Ladungen und Liganden besitzen, wird die Form einer Kugel aufgrund des geringsten Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses bevorzugt (Abbildung 2a). Ist hingegen (nur) eine Facette begünstigt, wird ein Polyeder mit scharfen Ecken und Kanten ausgebildet. Das kann z. B. ein Würfel mit einer (100)- oder ein Oktaeder mit einer (111)-Facette sein (Abbildung 2c+d). Zwischen diesen Extremen treten noch zahlreiche Zwischenformen auf, wie beispielsweise in Abbildung 2b gezeigt. Das System Nanopartikel strebt nach einer Minimierung der Gesamtenergie, die sich aus den einzelnen Beiträgen der verschiedenen Facetten, gewichtet mit ihrer Oberflächenenergie, zusammensetzt (Wulff-Konstruktion).<sup>[7]</sup>

Nicht-sphärische Formen von Nanopartikeln wie Stäbchen oder Drähte sind zwar thermodynamisch nicht begünstigt, können aber durch kinetische Prozesse ermöglicht werden. Bestimmte Liganden oder Defektstellen führen zu einem Bruch des ursprünglich symmetrischen Kristallkeims und somit zu einem anisotropen Wachstum. Ursache hierfür kann z. B. sein, dass Liganden bestimmte Facetten bevorzugt besetzen und diese somit passivieren. Amphiphile Liganden wie Oleylamin oder CTAB bilden Micellen aus und stellen so ein Templat für das Wachstum von Stäbchen oder Nanodrähten dar. Oberflächenliganden können bewusst zur Synthese dazugegeben werden, wie es bei den im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Eisenoxidpartikelsynthesen der Fall ist, aber auch während der Reaktion als Nebenprodukt entstehen, so z. B. CO bei der Zersetzung von Eisenpentacarbonyl.<sup>[3],[7]</sup>

### 2.1.4 Weitere Aspekte

**Formstabilität.** Die freie Energie an der Grenzfläche eines Nanokristalls ist stark abhängig von der Temperatur und der Adsorption der Moleküle bzw. Atome an der Kristalloberfläche, d. h. dass sich jede Variation dieser Parameter auf die (Um-)Strukturierung der Facetten des Kristalls und somit auf die spätere Form des Nanopartikels auswirken kann. Die Oberflächenliganden spielen hierbei eine wichtige Rolle, da sie die Form des Kristalls stabilisieren und den Kristall z. B. vor Oxidation schützen. Demzufolge kann die Entfernung, eine Verringerung der Anzahl oder ein Austausch dieser Liganden zu einer Veränderung der Form (Alterungsprozess) führen. So konnte für Silber- und Palladium-

partikel gezeigt werden, dass sich die anisotropen Kristalle langfristig in die thermodynamisch stabile Form umlagern, auch wenn sie zunächst unter bestimmten Synthesebedingungen hergestellt werden konnten. Dieser Prozess kann als spezielle Form der Ostwaldreifung betrachtet werden, deren Triebkraft die Minimierung der Oberflächenenergie bei gleichbleibendem Volumen ist.<sup>[3]</sup>

**Hybride Nanostrukturen.** Bei der Betrachtung des Wachstumsprozesses von hybriden Nanopartikeln (Heterodimere, Kern-Schale-Partikel) aus zwei (oder mehr) Materialien muss neben Lösungsmittel und Oberflächenstabilisator mit der zusätzlichen Komponenten ein weiterer Faktor berücksichtigt werden, der sich auf die Grenzfläche und somit auf die Oberflächenenergie des Partikels auswirkt. Wenn zwischen zwei Materialien starke Wechselwirkungen herrschen und die Grenzflächenenergie dadurch verringert werden kann, bilden sich Kern-Schale-Partikel. Dies ist der Fall, wenn z. B. beide Komponenten ähnliche Gitterkonstanten besitzen, wodurch ein epitaktisches Aufwachsen ermöglicht wird. Bestimmte Liganden sind in der Lage, durch Wechselwirkungen mit dem Kern und/oder der Schale die Grenzflächenenergie herabzusetzen und so ein Aufwachsen zu erleichtern. Dimere stellen ein Zwischenprodukt auf dem Weg von der vollständigen Nichtbenetzung einer Domäne mit der zweiten Komponente einerseits zu Kern-Schale-Partikeln andererseits dar.<sup>[7]</sup>

**Zwillingsdefekte und Stapelfehler.** Nicht alle Formen von Nanopartikeln können mit dem Einfluss von Liganden (Besetzung bestimmter Facetten, Micellenbildung bei amphiphilen Liganden) erklärt werden. Damit sich aus Keimen von fcc-Metallen mit einer kubischen Struktur ein- oder zweidimensionale Strukturen wie Nanodrähte oder Plättchen entwickeln, muss die Symmetrie gebrochen werden. Dies kann durch planare Defekte wie Zwillingsbildung oder Stapelfehler geschehen. So werden Nanostäbchen und -drähte aufgrund von fünffacher Verzwilligung gebildet, dreieckige Plättchen entstehen aufgrund von Stapelfehlern.

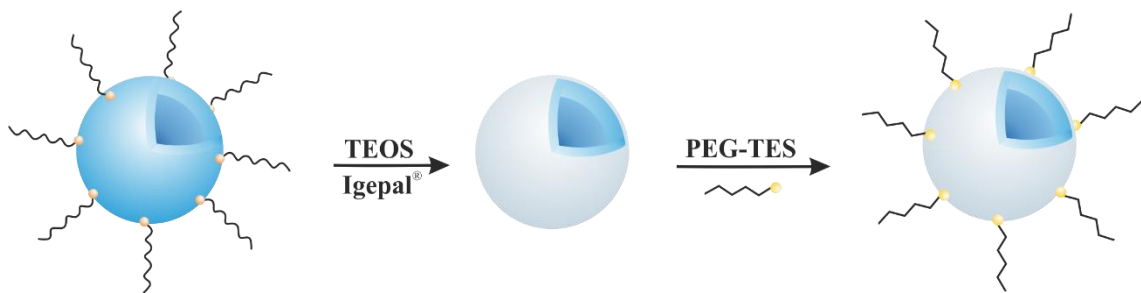
Die Schwierigkeit, den Entwicklungsprozess von der Entstehung erster kleiner Kristallisationskeime bis hin zu dem Wachstum der Nanopartikel zu untersuchen, liegt in Ermangelung geeigneter Messinstrumente. Bis ein Keim z. B. unter dem Elektronenmikroskop sichtbar ist, hat er den Nukleationsstatus bereits hinter sich gelassen.

Analysen der Synthesen von Au-, Ag- und Pd-Nanopartikeln haben gezeigt, dass die Festlegung der finalen Form der Nanopartikel bereits in einem sehr frühen Stadium der Entstehungsphase erfolgt, da sie durch die interne Struktur des Keims beeinflusst wird. Abhängig davon, ob diese einkristallin, einfach oder mehrfach verzwilligt ist, bilden sich Partikel unterschiedlicher Formen aus. Ziel bei der Wahl der Synthesebedingungen ist es daher, diese so zu wählen, dass möglichst nur eine interne Struktur in den Keimen existiert und einheitliche Nanopartikel entstehen können. Von der Keimstruktur abweichende Formen können unter Einfluss von Oberflächenliganden, Defekten oder Überwachsen von Kristallen entstehen.<sup>[3]</sup>

## 2.2 Umfunktionalisierung von Nanopartikeln

Wie bereits beschrieben, finden sich viele Anwendungen magnetischer Nanopartikel in der Biomedizin, wo sie u. a. als MRT-Kontrastmittel oder für den Wirkstofftransport eingesetzt werden.<sup>[10]</sup> Hierfür ist es notwendig, dass die Partikel gut und stabil im wässrigen Medium löslich sind ohne dabei zu agglomerieren. Da die Oberfläche der in dieser Arbeit vorgestellten Eisenoxidpartikel synthesebedingt typischerweise von langkettigen Kohlenwasserstoffen wie Ölsäure bedeckt ist, sind sie zunächst nur in unpolaren Lösungsmitteln löslich. Um die Partikel in ein wässriges bzw. polares Medium zu überführen, ist folglich eine Umfunktionalisierung notwendig. Eine Möglichkeit hierfür ist die Umhüllung der Partikel mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Silica eignet sich hervorragend, weil es sehr stabil in wässriger Lösung, chemisch inert, biokompatibel und auch preisgünstig ist.<sup>[11]</sup> Eine Alternative zur Silicahülle stellen amphiphile Polyethylenglycole (PEG) mit den unterschiedlichsten Anker- und Endgruppen dar. PEG zeichnet sich dadurch aus, dass es ebenfalls biokompatibel, sehr stabil und sehr gut wasserlöslich ist.<sup>[4]</sup> Diese beiden Möglichkeiten der Umfunktionalisierung sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Die Aufbringung einer (amorphen) Silicaschicht auf (Eisenoxid-)Partikel erfolgt mit Hilfe einer reversen Mikroemulsionreaktion,<sup>[12]</sup> die in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist.

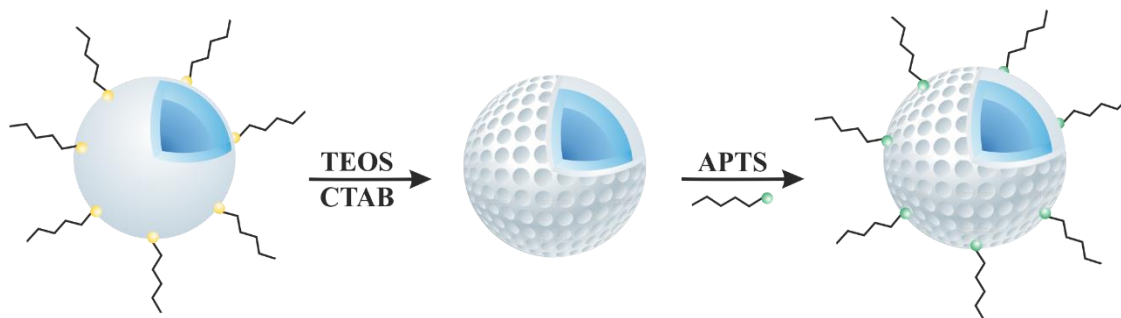


**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der Umhüllung von (Eisenoxid-)Nanopartikeln mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht via reverser Mikroemulsionsreaktion.

Für die Synthese werden zunächst die mit Ölsäure funktionalisierten Eisenoxidpartikel in Cyclohexan gelöst, sie stellen somit die organische Phase der Emulsion dar. Der wässrige Teil der Emulsion besteht aus einer Ammoniumhydroxidlösung, die in kleinen Tröpfchen in der organischen Phase vorliegt und von dem nicht-ionischen Tensid Igepal® CO-520 stabilisiert wird. Dadurch entstehen Micellen, in deren Innern idealerweise jeweils genau

ein Nanopartikel „gefangen“ ist, sodass später jedes einzelne Partikel eine eigene Silicaschicht erhält. Das  $\text{SiO}_2$  für die Umhüllung der Nanopartikel wird aus TEOS, einem Ethylester der Orthokieselsäure, gebildet. Aufgrund des hohen pH-Wertes in den Micellen kommt es zur Hydrolyse und anschließender Polykondensation des TEOS. Am Ende der Reaktion wird zur verbesserten Löslichkeit der Partikel in polaren Lösungsmitteln sowie aufgrund der guten Biokompatibilität ein PEG-Silan (PEG-TES) hinzugegeben. Dies führt dazu, dass die nun hydrophilen Nanopartikel nicht mehr in dem unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan löslich sind und ausfallen.

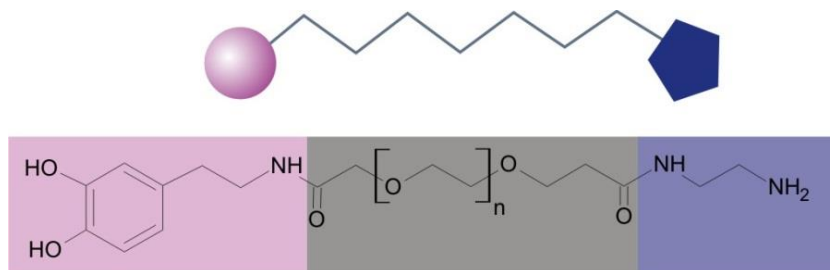
Ausgehend von den  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Kern-Schale-Nanopartikeln können die Partikel mit einer Silicahülle ausgestattet werden, die Mesoporen enthält. Diese Poren bieten den Vorteil, dass dort zusätzliche Moleküle wie z. B. Wirkstoffe eingebracht werden können. In Abbildung 4 ist der Syntheseweg der Nanopartikel mit mesoporöser Silicahülle ( $m\text{SiO}_2$ ) schematisch dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Synthese von Eisenoxidpartikeln mit mesoporöser Silicahülle.

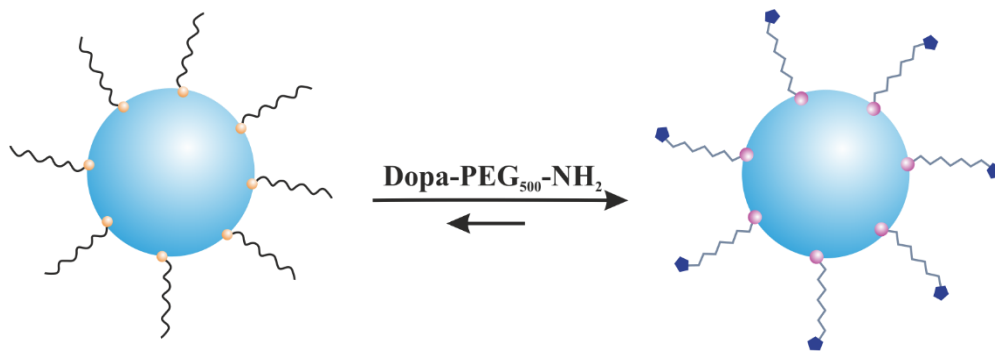
Für die Herstellung der Poren wird ein „Platzhalter“ benötigt, der nach Beendigung der Reaktion aus der  $\text{SiO}_2$ -Hülle herausgelöst werden kann und so einen Hohlraum hinterlässt. Im vorliegenden Fall wird hierzu CTAB verwendet, das zusammen mit den  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Partikeln in Wasser gelöst wird. Als  $\text{SiO}_2$ -Quelle dient auch hier TEOS, NaOH sorgt wie zuvor für das zur Hydrolyse und die nachfolgende Polykondensation benötigte alkalische Milieu. Um die Löslichkeit der Partikel in polaren Lösungsmitteln zu gewährleisten, werden sie mit APTS funktionalisiert. Dabei handelt es sich um ein Aminosilan, das durch seine nach außen zeigenden Aminogruppen für eine hydrophile Oberfläche der Partikel sorgt. Das CTAB kann durch Erhitzen in einer Lösung aus Ammoniumnitrat in Ethanol entfernt werden.

Wie bereits erwähnt, gibt es neben der Silicahülle noch weitere Möglichkeiten, um die hydrophoben (Eisenoxid-)Nanopartikel in ein wässriges Medium zu überführen. Hierfür bietet sich die Funktionalisierung mit einem amphiphilen, wasserlöslichen Polymer an, dessen Struktur üblicherweise in drei Teile gegliedert werden kann: An einem Ende des Polymers befindet sich die Ankergruppe, die kovalent an die Nanopartikeloberfläche binden soll. Die Auswahl dieser Endgruppe erfolgt nach dem HSAB-Konzept. So eignen sich für Partikel aus Metalloxiden wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sauerstoffhaltige Liganden wie z. B. das Catechol Dopamin. Für Nanopartikel aus Gold würde die Wahl eher auf eine schwefelhaltige Endgruppe wie Thiol fallen. Der Mittelteil des Polymers ist im Wesentlichen für die Wasserlöslichkeit verantwortlich. Häufig wird hier ein PEG eingesetzt, es eignen sich aber auch andere hydrophile Polymere wie z. B. Polysarkosine (vgl. Kapitel 4.3.3). Am anderen Ende des Polymers befindet sich eine funktionelle Endgruppe, die je nach Bedarf so gewählt wird, dass weitere Moleküle (Fluoreszenzfarbstoffe etc.) angebunden werden können, oder lediglich die Polarität und somit die Wasserlöslichkeit des Polymers zusätzlich erhöht wird. In Abbildung 5 ist der typische dreiteilige Aufbau exemplarisch anhand eines Dopa-PEG-Amins gezeigt.



**Abbildung 5:** Struktur eines Dopa-PEG-Amins als typischer Vertreter eines amphiphilen, wasserlöslichen Polymers zur Überführung von Nanopartikeln in ein polares Medium. Pink: Ankergruppe, grau: wasserlöslicher Teil, violett: funktionelle Endgruppe.

Die Funktionalisierung der Partikel erfolgt mittels Gleichgewichtsverschiebung (vgl. Abbildung 6), d. h. es wird ein deutlicher Überschuss des Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und zu einer Lösung der Nanopartikel gegeben. Durch Rühren bei Raumtemperatur über mehrere Stunden hinweg werden die Ölsäuremoleküle auf der Oberfläche des Nanopartikels durch das Polymer verdrängt. Es ist hierbei nicht zwingend notwendig, dass beide Komponenten, Polymer und Partikel, in demselben Lösungsmittel löslich sind, da der Ligandenaustausch auch an der Grenzflächen zwischen zwei nicht-mischbaren Lösungsmitteln stattfinden kann.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Funktionalisierung von (Eisenoxid-)Nanopartikeln mit einem wasserlöslichen, amphiphilen Polymer via Gleichgewichtsreaktion.



## 2.3 Magnetismus bei Nanopartikeln

### 2.3.1 Kooperativer Magnetismus

Die magnetischen Eigenschaften von Materie lassen sich entsprechend ihres Verhaltens in einem angelegten äußeren Feld kategorisieren. Dabei wird grundsätzlich zwischen kooperativem und nicht kooperativem Magnetismus unterschieden: Bei dia- und paramagnetischen Materialien bricht die durch das angelegte Feld induzierte magnetische Ordnung zusammen, sobald das Feld abgeschaltet wird. Nach außen hin ist dann keine (makroskopische) Magnetisierung mehr erkennbar. Ferro- bzw. Ferrimagneten hingegen behalten auch in Abwesenheit des externen Feldes eine gewisse magnetische Ordnung bei und besitzen somit eine Restmagnetisierung, was sich in einem Hystereseverhalten äußert. Sie werden dem kooperativen Magnetismus zugeordnet, d. h. die Spins der einzelnen Teilchen wechselwirken miteinander.

Die kooperativen Wechselwirkungen in magnetischen Materialien werden durch interatomare Austauschwechselwirkungen bestimmt. Hierzu zählen

- die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die anisotrop wirken, weitreichend und abstandsabhängig sind, aber zu schwach, um eine magnetische Ordnung hervorzurufen.
- der Superaustausch, der die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen via vermittelnder Atome/Ionen (z. B. Sauerstoff) beschreibt. Die Reichweite ist abhängig von dem Material bzw. der umgebenden Matrix.
- die Austauschwechselwirkung, ein quantenmechanischer Effekt, bei dem ein Austausch zwischen zwei benachbarten Atomen stattfindet. Der direkte Austausch ist wichtig für Nanopartikel, da deren Oberflächen sehr nahe beieinander sind.

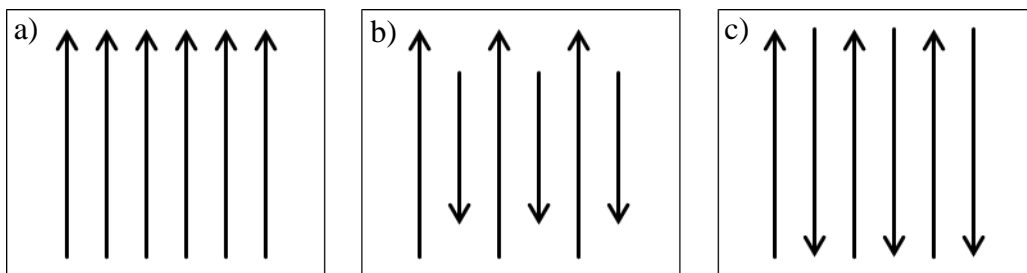
In Ferromagneten sind innerhalb bestimmter Bereiche, den sogenannten Weiss'schen Bezirken, alle Spins parallel ausgerichtet (vgl. Abbildung 7a). Mit zunehmender Temperatur nimmt die Kopplung der Spins jedoch sukzessive ab, bis sie schließlich vollständig verschwindet. Oberhalb dieser sogenannten Curie-Temperatur  $T_C$  verhalten sich ferromagnetische Materialien wie ein Paramagnet. Auch unterhalb von  $T_C$  ist nach außen hin keine Magnetisierung zu beobachten, da die Ausrichtung der Weiss'schen Bezirke statistisch

verteilt ist, sodass sich die Spins gegenseitig kompensieren. Anders verhält es sich, wenn ein externes Feld angelegt wird, da in diesem Fall die Spins aller Domänen beginnen, sich parallel anzuordnen und die Magnetisierung maximal wird. Auch nach dem Abschalten des Feldes bleibt eine Restmagnetisierung erhalten, was auf das Vorhandensein der Domänen zurückzuführen ist. Erst beim Anlegen eines Feldes entgegengesetzter Stärke (Koerzitivfeldstärke) wird die Magnetisierung wieder aufgehoben.

Ferrimagneten verhalten sich bezüglich der Temperatur- und Feldabhängigkeit ähnlich wie Ferromagneten. Jedoch besitzen sie strukturell bedingt antiparallel ausgerichtete Spins (vgl. Kapitel 2.4), die sich aufgrund unterschiedlich großer Spinmomente aber nur teilweise kompensieren, sodass insgesamt ein magnetisches Moment resultiert.

Bei antiferromagnetischen Materialien sind gleich große Spinmomente innerhalb einer Domäne antiparallel ausgerichtet, weshalb sie sich gegenseitig kompensieren und somit keine Magnetisierung nach außen hin resultiert. Bei 0 K gleicht ein Antiferromagnet einem perfekten Diamagneten. Oberhalb einer gewissen Temperatur, die als Néel-Temperatur  $T_N$  bezeichnet wird, bricht die magnetische Ordnung zusammen und Antiferromagneten zeigen paramagnetisches Verhalten.

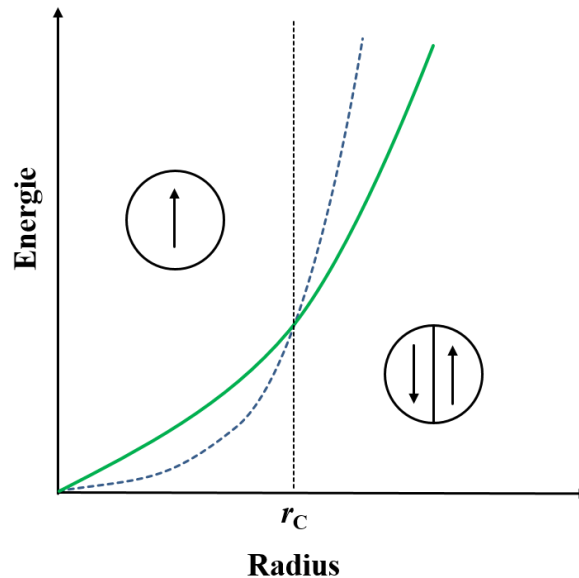
In Abbildung 7 ist die Anordnung der Spins bei ferro-, ferri- und antiferromagnetischen Materialien schematisch dargestellt.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Spinanordnung bei unterschiedlichen Typen des kooperativen Magnetismus. a) Ferromagnetismus, b) Ferrimagnetismus, c) Antiferromagnetismus.

Wie bereits beschrieben existieren im Bulkmaterial Weiss'sche Bezirke, innerhalb derer die Spins linear ausgerichtet sind. Die einzelnen Bereiche sind durch Domänenwände getrennt, für deren Ausbildung der energetische Aufwand proportional mit der Oberfläche ansteigt ( $\sim r^2$ ). Die magnetostatische Energie dagegen nimmt mit zunehmendem Volumen ab ( $\sim r^{-3}$ ), was zu einer gewissen Konkurrenz zwischen diesen beiden Energien führt (vgl. Abbildung 8). Unterhalb einer bestimmten Größe, dem kritischen Radius  $r_c$

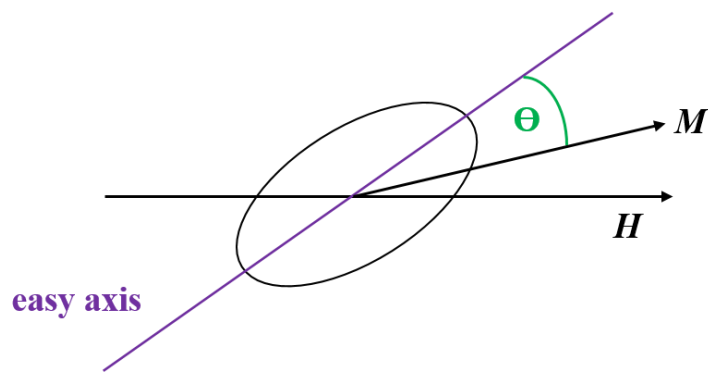
bestehen kleine Partikel daher nur noch aus einer einzelnen Domäne, d. h. alle Spins innerhalb des Partikels sind parallel ausgerichtet, um die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Der kritische Radius ist eine materialabhängige Größe, liegt aber allgemein im Bereich von etwa 100 nm.



**Abbildung 8:** Relative Stabilität von Ein- und Mehrdomänenpartikel in Abhängigkeit vom Radius. Grün: Mehrdomänenpartikel, blau: Eindomänenpartikel,  $r_c$ : kritischer Radius. Basierend auf Spaldin.<sup>[13]</sup>

### 2.3.2 Superparamagnetismus

Aufgrund der magnetischen Anisotropie gibt es in jedem uniaxialen (einachsigen) magnetischen Partikel eine Vorzugsrichtung, die auch als *easy axis* bezeichnet wird. Für ein Nanopartikel, das modellhaft als Ellipse angenähert werden kann, verläuft die Vorzugsrichtung entlang der Hauptachse. In Abbildung 9 ist der Zusammenhang zwischen der *easy axis* und der Magnetisierung des Partikels über den Winkel dargestellt.

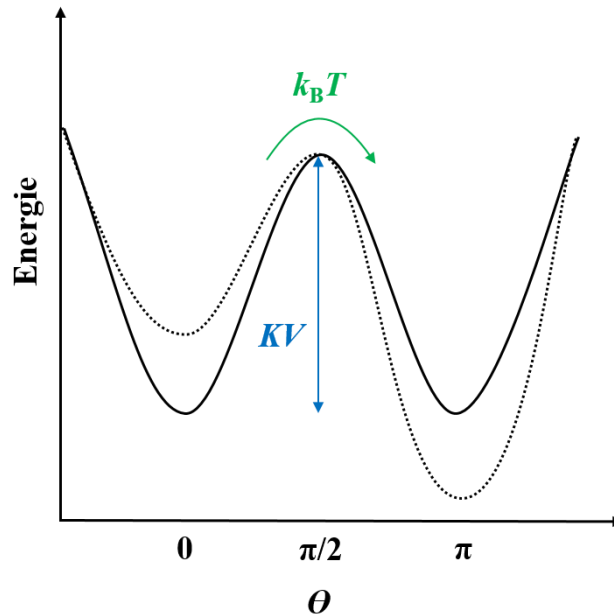


**Abbildung 9:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Vorzugsrichtung (*easy axis*) eines anisotropen magnetischen Partikels und der Magnetisierung  $M$  über den Winkel  $\Theta$  in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes  $H$ . Basierend auf Papaefthymiou.<sup>[14]</sup>

Die magnetische Anisotropieenergie ist ein Maß für die Energie, die benötigt wird, um die Magnetisierung aus der Vorzugsrichtung herauszudrehen. Sie ist abhängig vom Winkel  $\Theta$ , der die relative Lage zwischen der Magnetisierung und der *easy axis* beschreibt, dem Volumen  $V$  des Partikels sowie der magnetischen Anisotropiekonstanten  $K$ .

Die Ursachen für magnetische Anisotropie sind vielfältig, sie kann durch intrinsische Eigenschaften des Materials bedingt sein oder z. B. durch thermische Behandlung (Tempern) induziert werden. Zu der ersten Gruppe gehören die Form- und die magnetokristalline Anisotropie. Außer sphärischen Substanzen haben alle Formen eine Vorzugsrichtung für die Magnetisierung, die meist einer langen (Haupt-)Achse entspricht. Die kristalline Anisotropie basiert auf der Tendenz der Magnetisierung, sich entlang einer kristallographischen Richtung auszurichten, was wiederum mit der Kopplung der Spins mit den Orbitalen und dem Kristallgitter zusammenhängt.

Die Potentialkurve eines uniaxialen magnetischen Partikels weist zwei energetisch gleiche Minima auf, die durch eine Energiebarriere ( $KV$ ) voneinander getrennt sind (vgl. Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Abhängigkeit der potentiellen Energie eines uniaxialen Partikels vom Winkel  $\theta$  zwischen Magnetisierung und *easy axis* in Abwesenheit (durchgezogene Linie) und Anwesenheit (gestrichelte Linie) eines externen magnetischen Feldes.  $KV$ : Energiebarriere,  $k_B T$ : thermische Energie. Basierend auf Papaefthymiou.<sup>[14]</sup>

Die Minima stellen jeweils eine Spinausrichtung dar, parallel und antiparallel zu der Vorzugsrichtung im Partikel. Liegt ein externes magnetisches Feld ausreichender Stärke entlang der anisotropen Achse an, wird die Ausrichtung der magnetischen Momente entlang dieses äußeren Feldes bevorzugt. Als Folge wird das zugehörige Minimum energetisch abgesenkt, während das Minimum, das zu den antiparallel ausgerichteten Spins gehört, um denselben Betrag angehoben wird.

Eine Spinumkehr, also das Gelangen von einem zum anderen energetischen Minimum, ist nur dann möglich, wenn die dazwischenliegende Energiebarriere überwunden wird. Dies kann mit Hilfe der thermischen Energie ( $k_B T$ ) geschehen, also wenn  $k_B T > KV$  ist. Ist die thermische Energie deutlich größer als die Energiebarriere ( $k_B T \gg KV$ ), liegt (isotroper) Superparamagnetismus vor, folglich ist eine freie und vor allem sehr schnelle Fluktuation der Magnetisierung des Partikels möglich. Die Temperatur, die die Grenze für dieses Verhalten darstellt, wird als Blockierungstemperatur  $T_B$  bezeichnet. Oberhalb

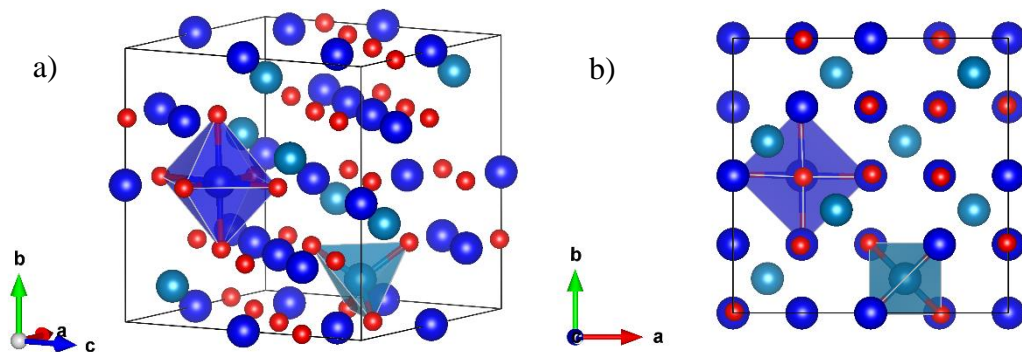
dieser Temperatur verhalten sich ferro- und ferrimagnetische Nanopartikel wie Paramagneten, d. h. sie zeigen kein Hystereseverhalten, weisen jedoch eine deutlich höhere Magnetisierung auf, was zu der Bezeichnung *Superparamagnetismus* führt.

Experimentell kann die Blockierungstemperatur bestimmt werden, indem die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird. Die Probe wird zunächst abgekühlt und anschließend in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes wieder erwärmt, wobei die Spins aufgrund der Temperaturerhöhung die nötige thermische Energie erhalten, um sich entlang des Feldes auszurichten. Das Maximum dieser sogenannten *Zero-Field-Cooled-Kurve* (ZFC-Kurve) entspricht der Blockierungstemperatur, d. h. bei anhaltender Temperaturerhöhung beginnt die oben beschriebene freie Fluktuation der Magnetisierung. Mit zunehmender Partikelgröße verschiebt sich die Lage der Blockierungstemperatur zu höheren Temperaturen, weshalb eine breite Größenverteilung der Partikel sowie strukturelle Defekte zu einer Verbreiterung des Maximums führen, wodurch  $T_B$  weniger präzise zu bestimmen ist.<sup>[1],[13],[14],[15]</sup>

## 2.4 Eisenoxide

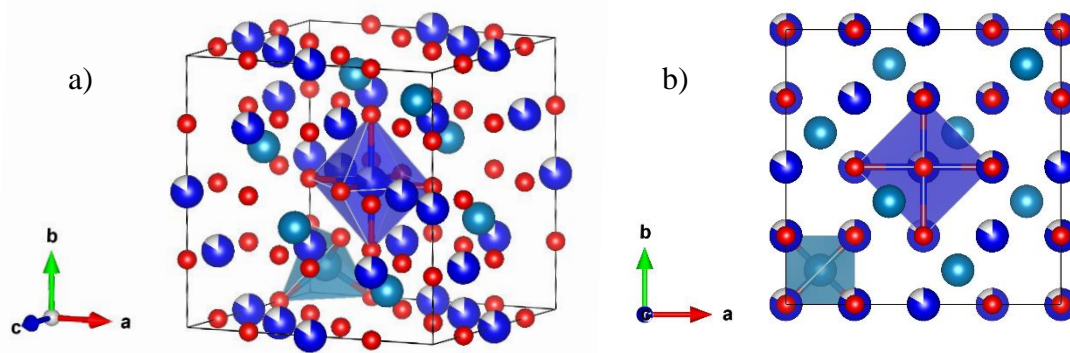
Wie zu Beginn dieser Arbeit bereits angemerkt, ist es schwer, die beiden Eisenoxide Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) anhand röntgenkristallographischer Daten zu unterscheiden, da sie strukturell sehr ähnlich sind und sich nur in wenigen Bragg-Reflexen unterscheiden. Bei Nanomaterialien kommt erschwerend hinzu, dass die Reflexe im Vergleich zu den entsprechenden Bulkmaterialien aufgrund der unterschiedlichen Kristallitgrößen verbreitert sind. Nachfolgend werden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften dieser beiden Oxide sowie die von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Wüstit („FeO“) kurz erläutert.

Bei **Magnetit** ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) handelt es sich um einen inversen Spinell, der in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  kristallisiert. Die  $\text{O}^{2-}$ -Anionen bilden eine kubisch-dichteste Packung, in der die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert sind. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen befinden sich zur Hälfte in den Tetraeder- und zur Hälfte in den Oktaederlücken. In Abbildung 11 ist die Kristallstruktur von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gezeigt.



**Abbildung 11:** Kristallstruktur von Magnetit. a) Elementarzelle des inversen Spinells, b) Blick entlang der  $c$ -Achse. Rot: Sauerstoff, dunkelblau: Eisen in den Oktaederlücken, hellblau: Eisen in den Tetraederlücken.<sup>[VESTA]</sup>

**Maghemit** ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) kristallisiert in einer Defektvariante des Magnetittyps, in der ausschließlich dreiwertiges Eisen vorliegt und die oktaedrischen Kationenpositionen statistisch unterbesetzt sind. Leichte strukturelle Verzerrungen führen zu einer Symmetrierniedrigung von  $Fd\bar{3}m$  zur Raumgruppe  $P4132$ . In Abbildung 12 ist die Elementarzelle von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dargestellt.



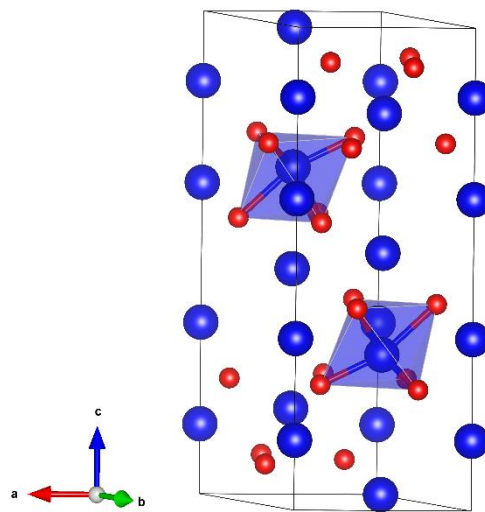
**Abbildung 12:** Kristallstruktur von Maghemit. a) Elementarzelle und b) Blick entlang der c-Achse. Rot: Sauerstoff, dunkelblau: Eisen in den Oktaederlücken, hellblau: Eisen in den Tetraederlücken.<sup>[VESTA]</sup>

Aufgrund ihrer engen strukturellen Verwandtschaft unterscheiden sich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kristallographisch nur anhand weniger zusätzlicher, meist schwach ausgeprägter Reflexe im Fall von Maghemit, von denen die stärksten im  $2\Theta$ -Bereich von  $11$  bis  $14^\circ$  zu erwarten sind. Wenn es, wie bei nanostrukturierten Materialien üblich, zusätzlich zu Reflexverbreiterungen kommt, ist es oft nicht möglich, diese beiden Eisenoxide auf Basis der Daten eines üblichen Labor-(Pulver-)Röntgendiffraktometers zu unterscheiden, weshalb die Proben in dieser Arbeit allgemein als  $\text{Fe}_x\text{O}$  bezeichnet werden.

Sowohl in Magnetit, als auch in Maghemit existieren durch die Kristallstruktur des inversen Spinells bedingt zwei Teilgitter (Oktaeder- bzw. Tetraederlücken). Innerhalb eines Teilgitters sind die magnetischen Momente der Atome parallel angeordnet. Zwischen den Untergittern ist die Orientierung der Spins jedoch antiparallel, wodurch sie sich teilweise kompensieren und das ferrimagnetische Verhalten dieser Eisenoxide verursachen. Die antiferromagnetische Kopplung der Untergitter wird als Superaustausch bezeichnet. Die Curie-Temperatur beträgt  $850\text{ K}$  für Magnetit und  $950\text{ K}$  für Maghemit.

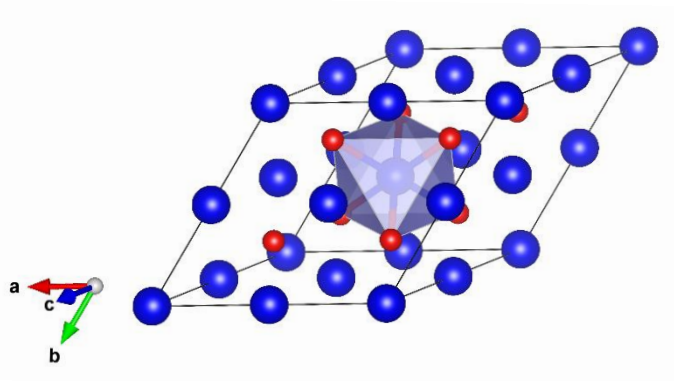
**Hämatit** ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) hat zwar die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie Maghemit, unterscheidet sich aber strukturell deutlich davon. Es kristallisiert in der Korundstruktur ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vgl. Abbildung 13) und wird daher der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  zugeordnet. In diesem Strukturtyp bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal-dichteste Packung. Zwischen je zwei Sauerstoffschichten befindet sich die Eisenschicht, in der die Eisenionen Sechseringe bilden, in deren Mitte sich eine Leerstelle befindet. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Hämatit ist ein Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von  $955\text{ K}$ .





**Abbildung 13:** Kristallstruktur von Hämatit. Rot: Sauerstoff, Blau: Eisen.<sup>[VESTA]</sup>

Das Eisen(II)oxid **Wüstit** kristallisiert im NaCl-Typ (vgl. Abbildung 14) und besitzt die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Unter Normalbedingungen existiert allerdings nur eine Defektvariante mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Leerstellen, woraus ein Anionenüberschuss resultiert. Der Ladungsausgleich erfolgt durch partielle Oxidation des zweiwertigen Eisens zu  $\text{Fe}^{3+}$ , daher lautet die korrekte Schreibweise dieses nicht-stöchiometrischen Oxides  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Bei Wüstit handelt es sich um einen Antiferromagneten mit einer Néel-Temperatur von 198 K. Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit des zweiwertigen Eisens wird bei  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -Nanopartikeln in der Regel das ursprünglich zweiwertige Eisen an der Oberfläche (teilweise) zu  $\text{Fe}^{3+}$ . Auf diese Weise entstehen Kern-Schale-Partikel mit einem  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -Kern und einer Hülle aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>[1],[16],[17]</sup>



**Abbildung 14:** Kristallstruktur von Wüstit. Rot: Sauerstoff, blau: (oktaedrisch koordiniertes) Eisen.<sup>[VESTA]</sup>



# 3 Präparativer Teil

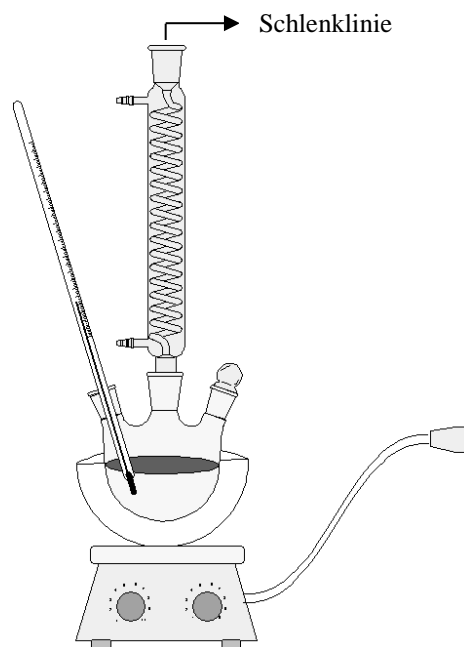
## 3.1 Verwendete Chemikalien

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden nachfolgend genannte Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet.

1-Amino-9-octadecen (Oleylamin, OLAM, Fisher, 80-90 %), 1-Octadecen (ODE, Sigma-Aldrich, 90 %), 2-[Methoxy(polyethylenglycol)-propyl]trimethoxysilan (PEG-TES, abcr, 90 %), 2-Propanol (VWR, 99,9 %), 3-Amino-propyltriethoxysilan (APTS, Aldrich, 99 %), Aceton (technisch), Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Sigma-Aldrich, Konzentration: 25 %), Benzylether (Acros, 99 %), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, Acros, 99 %), Chloroform (VWR, 99,4 %, stabilisiert mit 0,6 % Ethanol), Cyclohexan (Sigma-Aldrich, p.a.), Eisen(III)-chlorid Hexahydrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Chempur, 97 %), Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , Acros, 99,5 %), Ethanol (VWR, p.a.), Igepal<sup>®</sup> CO-520 (Aldrich,  $M_n = 441 \text{ g/mol}$ ), Kaliumoleat (Aldrich, techn.  $\geq 87 \%$ ), Lithiumhydroxid Monohydrat ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Acros, 56 %), Natriumcitrat Monohydrat (Sigma, ACS reagent  $\geq 99 \%$ ), Natriumhydroxid-Plätzchen ( $\text{NaOH}$ , Sigma-Aldrich, 97%), Natriumoleat (Sigma,  $\geq 82 \%$ ), n-Hexan (VWR, 98,3 %), Platin(II)acetylacetonat (abcr, 98 %), Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sigma, p.a. 95-97 %), Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ , Acros, p.a.), Toluol (Sigma, p.a.), Tetraethoxysilan (TEOS, Aldrich,  $\geq 99,0 \%$ ), Trimethyl-N-oxid ( $\text{Me}_3\text{NO}$ , Aldrich, 98 %), Trioctylamin (TOA, Acros, 97 %), Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sigma, p.a.  $\geq 35 \%$ ), (Z)-9-Octadecensäure (Ölsäure, OLAC, Aldrich, techn. 90 %).

### 3.2 Synthesen

Alle Nanopartikel, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden nasschemisch hergestellt. Dabei liefen die meisten Synthesen unter Schlenkbedingungen und Schutzgasatmosphäre (Argon) ab, um unter Ausschluss von Luft(-Sauerstoff) und Wasser zu arbeiten. Als Heizmedium diente eine Heizhaube KM-G2 von LabHeat, die Temperatureinstellungen und Heizraten wurden mit Hilfe eines Reglers KS 40 von Philips kontrolliert. In Abbildung 15 ist ein typischer Versuchsaufbau dargestellt.



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung eines typischen Versuchsaufbaus zur nasschemischen Synthese von Nanopartikeln unter Schlenkbedingungen.

Bei Synthesen, bei denen während des Heizvorgangs eine weitere chemische Komponente zugegeben werden musste (*hot injection*), wurde der Stopfen des Kolbens durch ein Septum ersetzt, was die Zugabe bzw. Entnahme von Flüssigkeiten mittels Spritze ermöglichte.

Zur Aufreinigung der Nanopartikel wurde die Reaktionslösung nach beendeter Reaktion in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Das Abtrennen der Partikel von der Reaktionslösung erfolgte durch Fällen mittels Zugabe eines Lösungsmittels entgegengesetzter Polarität und anschließendem Zentrifugieren. Sofern nicht anders angegeben, wurde immer für 10 min bei 9000 rpm zentrifugiert. Nach dem Verwerfen des Überstands wurde der Rückstand redispergiert, erneut gefällt und zentrifugiert. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorgangs wurden die Nanopartikel gewaschen und so von überschüssigen Reaktionsbestandteilen befreit.

Eine der wenigen Synthesen, die nicht unter Schlenkbedingungen ablief, war die der Ag@h-Fe<sub>x</sub>O-Dimere (vgl. Kapitel 4.6.1). Deren Herstellung erfolgte über eine Emulsionsreaktion, wofür ein Ultraschallbad des Typs Elmasonic S 30 H (37 kHz, 280 W) von Elma im *sweep*-Modus verwendet wurde.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die verschiedenen (Nanopartikel-)Synthesen im Detail beschrieben, die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse folgt in Kapitel 4.

### 3.2.1 Eisenoleat

Die Synthese des Eisenoleats erfolgte in etwas abgewandelter Form nach Hyeon *et al.*<sup>[18]</sup> 36,5 g Natriumoleat (120 mmol) und 10,8 g Eisen(III)chlorid (40 mmol) wurden in einer Mischung aus 60 mL destilliertem Wasser, 80 mL Ethanol und 140 mL Hexan gelöst und anschließend im Wasserbad auf 70 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurde die organische Phase, sobald die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, abgetrennt. Die organische Phase wurde zunächst dreimal mit Wasser und danach 3-4 Mal mit einem Wasser-Methanol-Gemisch (Mischungsverhältnis 1:1) gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt worden war, wurde das Produkt im Vakuum (Schlenklinie) getrocknet und dabei langsam auf 80 °C erhitzt.

### 3.2.2 Lithiumoleat

Zur Herstellung von 5 g Lithiumoleat wurden 415 mg LiOH·H<sub>2</sub>O in so wenig wie möglich destilliertem Wasser gelöst. Hierzu wurden 4,90 g Ölsäure gegeben und gut durchmischt. Anschließend wurde das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und das Oleat danach

unter leichtem Erwärmen (bis ca. 70 °C) im Schlenkvakuum vollständig getrocknet. Als Produkt wurde ein weiß-gelblicher, etwas klebriger Feststoff erhalten.

#### 3.2.3 Würfelförmige Eisenoxidpartikel

In einer typischen Synthese würfelförmiger Eisenoxidpartikel mit einer Kantenlänge von ca. 15 nm (frei nach Hyeon und Bergström<sup>[18],[19]</sup> wurden 1,8 g des Eisenoleats mit 0,18 mL Ölsäure (161 mg, 0,57 mmol) und 250 mg Natriumoleat (0,8 mmol) in 10 mL ODE gelöst und im Anschluss 30 min bei 100 °C entgast. Danach wurde die Reaktionslösung in 46 min auf ca. 325 °C (entspricht einer Heizrate von 4,9 °C/min) erhitzt, sodass ein leichter Rückfluss des Lösungsmittels entstand. Nachdem diese Temperatur 30 min lang gehalten worden war, wurde die Reaktionslösung durch Entfernen der Heizquelle auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Fällung der Nanopartikel wurde Ethanol hinzugefügt und zentrifugiert. Der Niederschlag wurde in Hexan dispergiert, erneut mit Ethanol versetzt und zentrifugiert. Dieser Waschvorgang wurde so lange wiederholt, bis das Zentrifugat nicht mehr von öliger Konsistenz war.

#### 3.2.4 Elongierte Eisenoxidwürfel

1 g des Eisenoleats, 0,18 mL Ölsäure (161 mg, 0,57 mmol) und 250 mg Natriumoleat (0,8 mmol) wurden mit ca. 150 mg würfelförmigen Eisenoxidpartikeln (aus 3.2.3) in 10 mL ODE gelöst und anschließend für 30 min bei 100 °C entgast. Danach wurde die Lösung in 85 min auf 320 °C (entspricht einer Heizrate von 2,6 °C/min) geheizt und für 90 min dort belassen. Nach dem Abkühlen wurden die Nanopartikel mit Ethanol gefällt und durch Zentrifugieren vom Lösungsmittel getrennt. Nach dem Dispergieren der Partikel in Hexan wurde erneut Ethanol zugegeben und zentrifugiert. Dieser Waschvorgang wurde solange wiederholt, bis das Zentrifugat nicht mehr von öliger Konsistenz war.

#### 3.2.5 Sphärische Eisenoxidpartikel

Für die Herstellung von sphärischen Eisenoxidpartikeln frei nach Hyeon *et al.*<sup>[18]</sup> wurden 1,8 g des Eisenoleats und 0,5 mL Ölsäure (448 mg, 1,58 mmol) in 12 mL Trioctylamin

(ODE)<sup>1</sup> gelöst und im Anschluss bei 60 °C für etwa 30 min sekuriert. Die Reaktionsmischung wurde in 90 min (80 min)<sup>1</sup> auf 350 °C (320 °C)<sup>1</sup> geheizt und für 30 min dort belassen. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde die Nanopartikellösung mit Ethanol versetzt und zentrifugiert. Der Niederschlag wurde in Hexan redispersiert und die Partikel erneut mit Ethanol gefällt und mittels Zentrifugieren gesammelt. Dieser Waschvorgang wurde mehrmals wiederholt.

<sup>1</sup> Die in Klammer angegebenen Werte beziehen sich auf den Fall, dass anstelle von TOA das Lösungsmittel ODE verwendet wurde.

### 3.2.6 Vergrößerung der sphärischen Fe<sub>x</sub>O-Partikel

Zur Vergrößerung von sphärischen Eisenoxidpartikel wurde eine komplette Charge (ca. 300 mg) der in Abschnitt 3.2.5 hergestellten Partikel zu 1,8 g des Eisenoleats gegeben und in 10 mL ODE gelöst. Die nachfolgenden Arbeitsschritte wurden analog zu der Synthese der sphärischen Fe<sub>x</sub>O-Partikel durchgeführt.

### 3.2.7 Fe- und Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Nanopartikel

Die Synthese von Nanopartikeln aus Eisen bzw. Eisen/Eisenoxid basiert in den größten Teilen auf der Vorschrift von Sun *et al.*<sup>[20]</sup> 20 mL ODE und 0,3 mL Oleylamin (0,9 mmol) wurden bei ca. 120 °C etwa 30 Minuten entgast. Anschließend wurde die Lösung auf 180 °C erhitzt und 0,7 mL Fe(CO)<sub>5</sub> (5,2 mmol) schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten bei 180 °C wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen der Heizhaube auf Raumtemperatur abgekühlt. Die überstehende Reaktionslösung wurde abdekantiert und verworfen. Das Produkt wurde in mehreren Schritten mit Hexan aus dem Reaktionsgefäß gewaschen. Anschließend wurde die Hexandispersion im Vakuum auf etwa 15 mL eingengt, mit 25 mL Ethanol versetzt und zentrifugiert. Der Niederschlag wurde in 10 mL Hexan dispersiert, erneut mit 25 mL Ethanol gefällt und zentrifugiert. Das gereinigte Produkt wurde bis zur weiteren Verwendung in 5 mL Hexan bei 4 °C aufbewahrt.

Um reine Eisennanopartikel zu erhalten, müssen alle Schritte der Aufarbeitung ebenfalls unter Luftausschluss durchgeführt werden, da sonst eine sofortige Oxidation der äußeren Partikelschicht erfolgt.

#### 3.2.8 Hohle Fe<sub>x</sub>O-Nanopartikel (h-Fe<sub>x</sub>O)

Die Synthese der hohlen Eisenoxidpartikel erfolgte frei nach Sun *et al.*<sup>[21]</sup> Eine Mischung aus 20 mL ODE und 50 mg Me<sub>3</sub>NO (0,67 mmol) wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur im Argonstrom gerührt. Anschließend wurde die Lösung für eine Stunde auf 130 °C erhitzt. Dann wurden 80 mg der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Partikel, dispergiert in 3 mL Hexan, zugegeben. 2 Stunden nach Zugabe der Nanopartikel wurde die Temperatur auf 210 °C erhöht. Nach 2 Stunden bei 210 °C wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen der Heizhaube auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Fällung der Partikel wurden 25 mL Isopropanol hinzugefügt und zentrifugiert. Der Niederschlag wurde in 10 mL Hexan dispergiert, mit 25 mL Ethanol gefällt und erneut zentrifugiert. Nach wiederholtem Waschen mit Hexan und Ethanol wurden die Partikel, dispergiert in 5 mL Hexan, bei 4 °C aufbewahrt.

#### 3.2.9 FePt@Fe<sub>x</sub>O-Dimere (Eintopfsynthese)

Frei nach der Synthesevorschrift von Cozzoli *et al.*<sup>[22]</sup> wurden 100 mg Pt(acac)<sub>2</sub> (0,25 mmol) in 10 mL Octadecen gelöst und anschließend bei 60 °C entgast. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 130 °C erhitzt und möglichst zeitgleich 0,882 mL Ölsäure (2,79 mmol) sowie 0,131 mL Fe(CO)<sub>5</sub> (1,0 mmol) in die Lösung injiziert. Nach 5 min wurden 1,175 mL Oleylamin (3,57 mmol) zugegeben. Danach wurde die Temperatur innerhalb von 7 min auf 185 °C erhöht und für eine Stunde dort belassen. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung in 14 min auf 295 °C erhitzt und für eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wurden die Nanopartikel durch die Zugabe von Isopropanol gefällt und mittels Zentrifugieren gesammelt. Nach dem Dispergieren in Hexan wurde erneut mit Isopropanol gefällt und zentrifugiert und der Waschvorgang noch einmal wiederholt.

#### 3.2.10 FePt-Nanopartikel

Angelehnt an die Synthese der FePt@Fe<sub>x</sub>O-Dimere (vgl. 3.2.9) wurden 100 mg Pt(acac)<sub>2</sub> (0,25 mmol) in 15 mL Octadecen gelöst und 30 min bei 60 °C entgast. Danach wurde die Temperatur auf 130 °C erhöht und möglichst zeitgleich 0,882 mL Ölsäure (2,8 mmol) sowie 0,131 mL Fe(CO)<sub>5</sub> (1,0 mmol) in die Lösung injiziert. Nach 5 min wurden 1,175 mL Oleylamin (3,6 mmol) zugegeben. Danach wurde die Temperatur innerhalb



von 7 min auf 185 °C geheizt und für eine Stunde dort belassen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die FePt-Nanopartikel durch mehrmaliges Fällen mit Isopropanol, Zentrifugieren und Redispersieren in Hexan gewaschen.

### 3.2.11 FePt@Fe<sub>x</sub>O-Dimere (zweistufige Synthese)

Für die Synthese der FePt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Dimere wurden zunächst 225 mg des Eisenoleats (vgl. 3.2.1) in 15 mL gelöst und dann 10 mg der FePt-Partikel (vgl. 4.2.10) sowie 1 mL Ölsäure (3 mmol) und 2 mL Oleylamin (6 mmol) hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 30 min bei 70 °C entgast. Nachdem die Temperatur auf 295 °C erhöht und für 5 min dort belassen wurde, wurde die Reaktionslösung durch Entfernen der Heizhaube auf Raumtemperatur abgekühlt. Für den Waschvorgang der Partikel wurde ebenso verfahren wie mit den Dimeren aus der einstufigen Synthese (vgl. 3.2.9)

### 3.2.12 FePt@<sup>57</sup>Fe<sub>x</sub>O-Dimere ausgehend von <sup>57</sup>Fe

Für die Eisenoleatsynthese (vgl. 3.2.1) wurde das <sup>57</sup>Fe in Form von Metallspänen zunächst in konzentrierter Salzsäure aufgelöst und hierbei, falls nötig, leicht erwärmt. Nachdem sich das Eisen vollständig aufgelöst hatte, wurden der gelben Lösung bis zur Neutralisation NaOH-Plätzchen hinzugefügt. Diese Eisenchloridlösung wurde für die oben beschriebene Herstellung des Eisenoleats verwendet, wobei die Menge an zugegebenem Wasser entsprechend des Volumens an wässriger Eisenchloridlösung angepasst wurde. Das auf dieser Weise erhaltene <sup>57</sup>Eisenoleat wurde analog zu der in 3.2.11 beschriebenen zweistufigen Synthese für die Herstellung von FePt@<sup>57</sup>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Dimeren verwendet.

### 3.2.13 Pt@ Fe<sub>x</sub>O-Dimere

Frei nach der Vorschrift von Bahar Nakhjavan<sup>[23]</sup> aus der Arbeitsgruppe Tremel wurden 200 mg Pt(acac)<sub>2</sub> (0,5 mmol), 0,952 mL OLAC (3 mmol) und 0,987 mL OLAM (3 mmol) in 10 mL ODE gelöst und unter Argon in 30 min auf 120 °C geheizt, bevor 0,54 mL Fe(CO)<sub>5</sub> (4 mmol) schnell dazugegeben wurden. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 280 °C geheizt und für 30 min dort belassen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Nanopartikel mit EtOH gefällt und mittels Zentrifugieren von der

Reaktionslösung separiert. Der Niederschlag wurde in Hexan redispergiert, mit EtOH gefällt und erneut zentrifugiert.

#### **3.2.14 Ag@Fe<sub>x</sub>O-Dimere**

Frei nach Schaak *et al.*<sup>[24]</sup> wurden für die Synthese von Silber-Eisenoxid-Heterodimeren 10 mg der Fe<sub>x</sub>O-Partikel mit 6,0 mg AgOAc (0,04 mmol) und 0,74 mL Oleylamin (2,2 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im PEG-Bad auf 60 °C erhitzt und über Nacht unter Argonatmosphäre bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurden die Partikel durch die Zugabe von Ethanol gefällt und mittels Zentrifugieren von der Reaktionslösung abgetrennt. Der Niederschlag wurde in Hexan dispergiert, mit Ethanol gefällt und erneut zentrifugiert.

#### **3.2.15 Synthese der Ag@h-Fe<sub>x</sub>O-Dimere im Ultraschallbad**

In einer modifizierten Synthese basierend auf Xu *et al.*<sup>[25]</sup> wurden 4 mg der hohlen Fe<sub>x</sub>O-Partikel in 2 mL Hexan und 0,5 mL Oleylamin (1,5 mmol) in einem 100 mL-Einhalsrundkolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 4 mL einer Silbernitratlösung einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mg/mL}$  (0,02 mmol) wurde der Kolben mit einem Septum verschlossen und kam dann für 40 Minuten in ein auf 45 °C temperiertes Ultraschallbad. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert, wodurch die zwei Phasen getrennt wurden. Die organische Phase wurde mit Ethanol versetzt und erneut zentrifugiert. Die so erhaltenen Dimere wurden in Hexan dispergiert bei 4 °C aufbewahrt.

#### **3.2.16 Mesokristalle aus Eisenoxidpartikeln mittels Selbstanordnung**

Für die Herstellung der Mesokristalle wurde zunächst eine Dispersion der entsprechenden Nanopartikel in Toluol hergestellt. Die Konzentration dieser Dispersion betrug je nach gewünschter Dicke zwischen 4 und 10 mg/mL. Das Substrat (Siliciumwafer oder Glasobjektträger) wurde in einer heißen Lösung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (Verhältnis 1:1) gereinigt. Nach dem Abspülen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Stickstoffstrom wurden die Substrate in ein Braunglasfläschen mit der enthaltenen

Nanopartikeldispersion gestellt. Um zu vermeiden, dass Staub oder andere Verunreinigungen aus der Umgebung die Probe kontaminieren, wurde das Gefäß mit einem Stück perforierter Alufolie abgedeckt. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet war, wurden die Substrate zur vollständigen Trocknung für einige Tage bei 120 °C in einen Ofen eingebracht.

### 3.2.17 Funktionalisierung von Nanopartikeln mit SiO<sub>2</sub>

Entsprechend einer Synthesevorschrift von Schladt *et al.*<sup>[12]</sup> wurden für die Umhüllung von Nanopartikeln mit Silica zunächst 2,0 g Igepal<sup>®</sup> CO-520 in 35 mL Cyclohexan gelöst und 15 Minuten gerührt, während ein Argonstrom durch die Lösung geleitet wurde. Dann wurden 10 mg der jeweiligen Partikel, dispergiert in 1 mL Cyclohexan, zugegeben und weitere 15 Minuten unter Argon gerührt, bevor 200 µL einer 25 %-igen NH<sub>4</sub>OH-Lösung mit Hilfe einer Spritze langsam zugetropft wurden. 5 Minuten nach der Ammoniumhydroxid-Zugabe wurden 112 µL TEOS hinzugefügt und über Nacht unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Am nächsten Morgen wurden 128 µL PEG-TES zur Reaktionsmischung gegeben und 2 Stunden weitergerührt. Falls die Partikel in dieser Zeit nicht ausgefallen waren, wurde ein weiteres Mal 128 µL PEG-TES hinzugefügt. Die Partikel wurden mittels Zentrifugieren (5 min, 5000 rpm) von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Aceton wieder in Lösung gebracht, bevor sie mit Hexan erneut ausgefällt wurden. Nach anschließendem Zentrifugieren (5 min, 5000 rpm) wurden die Partikel in 5 mL Aceton bei 4 °C aufbewahrt.

### 3.2.18 Synthese von mSiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/h-Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Nanopartikeln

Für die Synthese einer mesoporösen Silicahülle um hohle Eisenoxidpartikel nach Schilman<sup>[26]</sup> wurden 100 mg CTAB in 5 mL destilliertem Wasser (dH<sub>2</sub>O) gelöst und im Reaktionskolben vorgelegt. Ca. 10 mg der SiO<sub>2</sub>/h-Fe<sub>x</sub>O-Partikel aus Kapitel 3.2.8 bzw. 3.2.17 wurden in 10 mL dH<sub>2</sub>O gelöst und hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung auf 60 °C erwärmt worden war, wurden weitere 75 mL dH<sub>2</sub>O sowie 0,5 mL 2 M NaOH hinzugefügt. Anschließend wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht, dann 0,5 mL TEOS dazugegeben und 5 Minuten weitergerührt. Nach der Zugabe von 50 µL APTS wurde 2

Stunden bei 70 °C gerührt, bevor die Reaktionsmischung durch Entfernung der Heizquelle auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Produkt wurde durch Zentrifugieren gesammelt, mit Ethanol gewaschen und in Ethanol dispergiert bei 4 °C aufbewahrt.

#### **3.2.19 Funktionalisierung von Nanopartikeln mit Catechol-PEG**

Zur Funktionalisierung von Eisenoxidnanopartikel mit einem wasserlöslichen PEG-Polymer mit Catecholanker wurden 1,5 mg der Partikel sowie ein 3-5facher Überschuss des Polymers in jeweils 2 mL Chloroform gelöst. Die Hälfte der Polymerlösung wurde vorgelegt, die andere Hälfte wurde gleichzeitig mit der Nanopartikellösung langsam unter Rühren (400 rpm) zugegeben. Nachdem über mehrere Stunden hinweg gerührt wurde, wurde das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt und die Partikel anschließend in einem polaren Lösungsmittel (Ethanol, Wasser) gelöst.

#### **3.2.20 Funktionalisierung von Nanopartikeln mit Dopa-Polysarkosin**

Zur Funktionalisierung von Eisenoxidpartikeln mit einem Polysarkosin gibt es eine Alternative zu dem unter 3.2.19 beschriebenen Weg. Hierfür wurden 5 mg der Nanopartikel in 5 mL Hexan dispergiert und zu 15 mg des in Wasser gelösten Polymers gegeben. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur bei 400 rpm gerührt wurde, wurde das Hexan am Rotationsverdampfer entfernt und die Partikel anschließend in einem polaren Lösungsmittel (Ethanol, Wasser) gelöst.

### 3.3 Instrumente zur Charakterisierung

#### 3.3.1 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Nanopartikel wurden aufgrund technischer Probleme mit verschiedenen Geräten durchgeführt. Zum einen wurde ein Philips Transmissionselektronenmikroskop EM-420 verwendet, das eine Beschleunigungsspannung von 120 kV besitzt und eine Auflösung von bis zu 3,3 nm erreichen kann. Als Elektronenquelle dient eine LaB<sub>6</sub>-Kathode, die Bildaufnahme erfolgt mit einer *slow-scan*-CCD-Kamera (1k · 1k). Bei dem zweiten Gerät handelt es sich um ein Transmissionselektronenmikroskop des Typs LEO906e der Firma Zeiss. Die Beschleunigungsspannung hier beträgt 100 kV, als Elektronenquelle wird eine Wolframkathode verwendet. Die Aufnahme der Bilder erfolgt mit einer CCD-Kamera (1k · 1k). Das dritte Gerät, ein FEI Tecnai T-12-TEM mit LaB<sub>6</sub>-Kathode, wird mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben. Die Bilder werden mit einer *slow-scan*-Kamera aufgenommen (2k · 2k).

Die Auswertung der TEM-Bilder erfolgte mit Hilfe des Programms ImageJ. Zur Probenvorbereitung wurden ca. 50 µL der Nanopartikellösung entnommen und in einem Eppendorf-Reaktionsgefäß mit dem entsprechenden Lösungsmittel (in der Regel Hexan) weiter verdünnt. Nachdem diese Partikellösung für 5 bis 10 Minuten im Ultraschallbad dispergiert worden war, wurden je nach Konzentration 1 bis 3 Tropfen auf ein graphitbeschichtetes Kupfernetzchen (Grid) gegeben. Zur besseren Anordnung der Partikel auf dem Grid empfiehlt es sich, der Partikellösung einen Tropfen Oleylamin oder Ölsäure hinzuzufügen.

#### 3.3.2 Hochauflösendes TEM (HRTEM)

Die hochauflösenden TEM-Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs FEI Tecnai F-30 S-TWIN getätigt. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 300 kV.

Die Probenvorbereitung sowie die Auswertung der Bilder erfolgte wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben.

#### 3.3.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die selbstangeordneten Nanopartikel auf dem Glas- bzw. Siliciumsubstrat wurden im Querschnitt (*cross section*) mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO Gemini 153 bei einer Spannung von 0,7 kV untersucht. Hierzu wurden die Probenträger an geeigneter Stelle gebrochen und dann die Umgebung um die Bruchkante betrachtet.

#### 3.3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD)

Röntgenbeugungsuntersuchungen erfolgten mit einem Zwei-Kreis-Diffraktometer Bruker AXS D8 Advance mit ungefilterter Mo-Strahlung, energiedispersivem Detektor ( $\text{MoK}_\alpha$ -Dublett) Bruker AXS SolX und 9fach Probenwechsler in Bragg-Brentano Geometrie. Die Proben wurden entweder auf Scotch® Tape oder auf einem Si-Einkristallträger gemessen. Da letzterer nicht vollständig reflexfrei ist, werden bei  $Q \approx 3.25 \text{ \AA}^{-1}$  zwei Streumaxima beobachtet, die auf den (111)-Reflex von Silicium zurückzuführen sind.

Die vorläufige Phasenanalyse erfolgte mit Bruker AXS EVA<sup>[EVA]</sup> anhand der PDF-2 Datenbank.<sup>[PDF-2]</sup>

Kristallitgrößenbestimmungen, d. h. der Durchmesser kohärent-streuender Volumina unter Annahme sphärischer Morphologie, und quantitative Phasenanalysen erfolgten im Rahmen von Vollprofilanpassungen mittels Pawley-Fit oder Rietveld-Verfeinerungen mit TOPAS Academic<sup>[TA41]</sup> unter Verwendung des Fundamentalparameteransatzes.<sup>[FP]</sup>

#### 3.3.5 Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen der Eisenoxidwürfel (Kapitel 4.1.1) erfolgten an der Beamline 11-BM des Argonne National Laboratory, IL, USA. Als Quelle dient ein Dipolmagnet, der eine Elektronenenergie von 7 GeV mit einer kritischen Photonenenergie von 19,5 keV liefert. Die Beamline arbeitet in einem Energiebereich zwischen 15-35 keV ( $\lambda \approx 1,0\text{-}0,34 \text{ \AA}$ ), für die Messungen in dieser Arbeit wurden 30 keV verwendet, was einer (kalibrierten) Wellenlänge von  $\lambda = 0,413967 \text{ \AA}$  entspricht. Die Optik besteht aus einem Kollimator mit Silicium- und Platin-Streifen, einem 20 mm-offset-Monochromator aus einem (111)-Si-Doppelkristall, der sich 27,6 m weit weg von der Quelle befindet, sowie einem 1 m vertikal fokussierendem Spiegel. Der zweite Monochromator ist

sagittal gebogen und für die horizontale Fokussierung verantwortlich. 50 m von der Quelle entfernt befindet sich ein Huber-Zwei-Kreis-Diffraktometer, das aus 12 unabhängigen Si(111)-Kristall-Analysatoren und LaCl<sub>3</sub>-Szintillationsdetektoren besteht. Dies ermöglicht eine extrem schnelle Datenerfassung (ca. 1 Stunde) bei gleichzeitig hoher Auflösung ( $\Delta Q/Q \approx 2 \times 10^{-4}$ ). Die Pulverproben wurden in Kaptonröhrchen von 0,8 mm Innendurchmesser (Wandstärke 75  $\mu\text{m}$ ) jeweils bei einer Temperatur von 298 K und 100 K vermessen.<sup>[11BM]</sup>

### 3.3.6 Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)

Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel erfolgte mit einem Quantum Design MPMS-XL SQUID-Magnetometer. Zur Probenvorbereitung wurden die Nanopartikel getrocknet, etwas gemörsert und dann in eine Kunststoffkapsel gepresst. Diese Kapsel wurde in einen Strohhalm eingebracht, der dann in das Gerät eingeschleust wurde. Zum einen wurde das Hystereseverhalten der Probe in Abhängigkeit eines äußeren Felds im Feldstärkenbereich von -50000 bis +50000 Oe gemessen, sowohl bei einer Temperatur von 300 K als auch bei 5 K. Des Weiteren wurden temperaturabhängige Messungen (FC- und ZFC-Kurve) durchgeführt, wobei ein Feld der Stärke von 100 Oe angelegt war. Die Daten wurden mit Hilfe des Programms Origin7G ausgewertet.

### 3.3.7 <sup>57</sup>Fe-Mößbauerspektroskopie

Die <sup>57</sup>Fe-Mößbauerspektren wurden bei Raumtemperatur, 77 K (N<sub>2</sub>) bzw. 4 K (He) mit einem Mößbauerspektrometer mit einer <sup>57</sup>Co (Rh)-Quelle aufgenommen. Als Referenz für die Geschwindigkeit wurde  $\alpha$ -Fe-Folie verwendet.

### 3.3.8 UV/VIS-Spektroskopie

Um die Konzentration der Wirkstoffe in den Nanopartikeln zu bestimmen, wurde die Proben mit einem Cary Varian 5G UV-VIS-NIR-Spektrometer vermessen. Die Partikelösungen befanden sich hierzu in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 10 mm. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Origin7G.

#### 3.3.9 Oberflächenbestimmung und Porengrößenverteilung mit Gasadsorption

Die Größe der Oberfläche sowie die des Hohlraums der hohlen Eisenoxidnanopartikel wurden mit Hilfe eines Gasadsorptionsmessgerätes des Typs Autosorb-6B von Quantachrome bestimmt. Als Messgas diente Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K. Für die Oberflächenbestimmung erfolgte die Auswertung der gemessenen Gasadsorptionsisotherme nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET), für die Porenvolumen und -größenverteilung wurde die Methode nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) angewandt, unterstützt durch die Software Quantachrome ASiQwin 3.0 und OriginPro 8. Für die Messung wurden die Nanopartikel gut getrocknet, gewogen und in eine Kolbenmesszelle überführt, die am Messgerät verschraubt wurde.

#### 3.3.10 Messung der Relaxationszeiten

Die Messungen der Relaxationszeiten erfolgten mit einer 7 T-Magneten von Bruker/Oxford Instruments mit einem 150 mm-*Super wide bore*-System, der allerdings nur auf 4,7 T geladen war. Als Spektrometer diente ein Gerät des Typs DRX der Firma Resonance Instruments, bei dem Probenkopf handelte es sich um einen Bruker Microimaging, der bei 200 MHz auf der  $^1\text{H}$ -Frequenz betrieben wurde. Als HF-Verstärker wurden ein Bruker BLAH und BLAX (1 kW) sowie ein Copley-Gradientenverstärker verwendet. Die Bedienungssoftware wurde von Dr. Peter Blümmler, Physikalisches Institut der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, selbst entwickelt.

Es wurde bei folgender Parametereinstellung gemessen:

Pulslänge P90 = 12  $\mu\text{s}$

Pulslänge P180 = 24  $\mu\text{s}$

Frequenz = 200 MHz

$\tau = 300 \mu\text{s}$

Anzahl der Scans = 64

#### 3.3.11 Nanoindentierung

Die Nanoindentierungsmessungen wurden an einem MFP 3D-Nanoindenter von Asylum Research mit einer Berkovich-Spitze durchgeführt. Es wurden Kraftkurven in Feldern mit



jeweils 8x8 Messpunkten aufgenommen, wobei jeweils ein Messfeld mit 25  $\mu\text{N}$ , 50  $\mu\text{N}$ , 100  $\mu\text{N}$  und 200  $\mu\text{N}$  gemessen wurden. Von den Daten sind jeweils 2 Zeilen (also 16 Messpunkte) des Messfelds ausgewertet worden

#### **3.3.12 GISAXS-Messungen**

Die GISAXS-Messungen wurden am Instrument BM26B an der ESRF in Grenoble, Frankreich bei einer Wellenlänge von 1,0332 Å und einem Detektorabstand von 2,908 m durchgeführt.



# 4 Ergebnisse und Diskussion

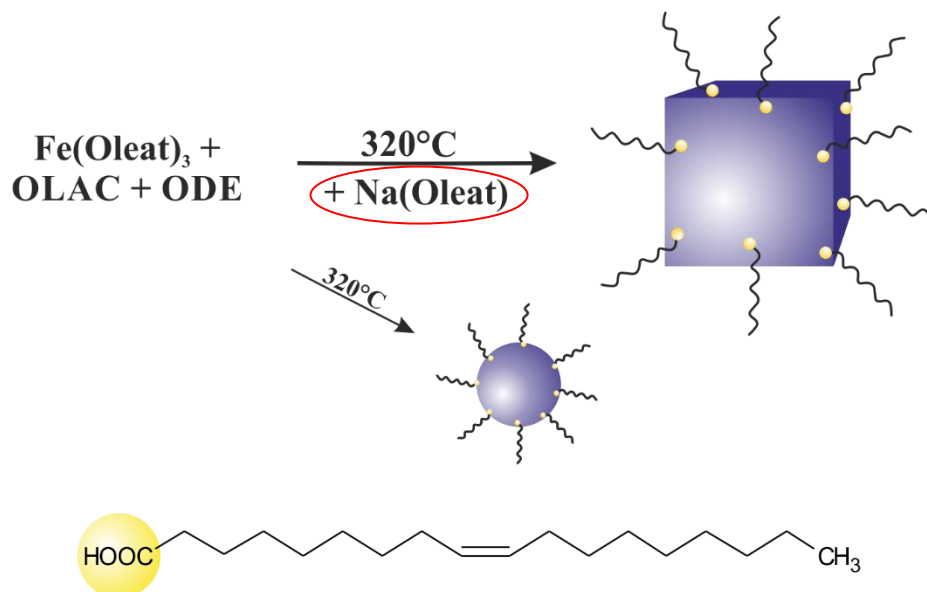
## 4.1 Würfelförmige Eisenoxidnanopartikel

Bei der ersten Partikelsorte, die in dieser Arbeit vorgestellt werden soll, handelt es sich um würfelförmige Eisenoxidnanopartikel. Die Entstehung von Nanowürfeln ist zunächst etwas ungewöhnlich, da aufgrund des günstigsten Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses meist sphärische Partikel gebildet werden. Daher bietet es sich an, anhand dieser Spezies den Einfluss unterschiedlicher Parameter auf Wachstum und Form zu untersuchen.

Zudem eignen sich würfelförmige Partikel hervorragend für die Herstellung komplexer (Über-)Strukturen, wie in Kapitel 4.1.4 gezeigt wird. Aufgrund ihrer Morphologie bilden sie dreidimensionale „Superkristalle“, die im Aufbau einer Backsteinmauer ähneln und in denen sich die Würfel wie Atome in einer dichten Packung anordnen, woraus eine sehr hohe Raumerfüllung hervorgeht.

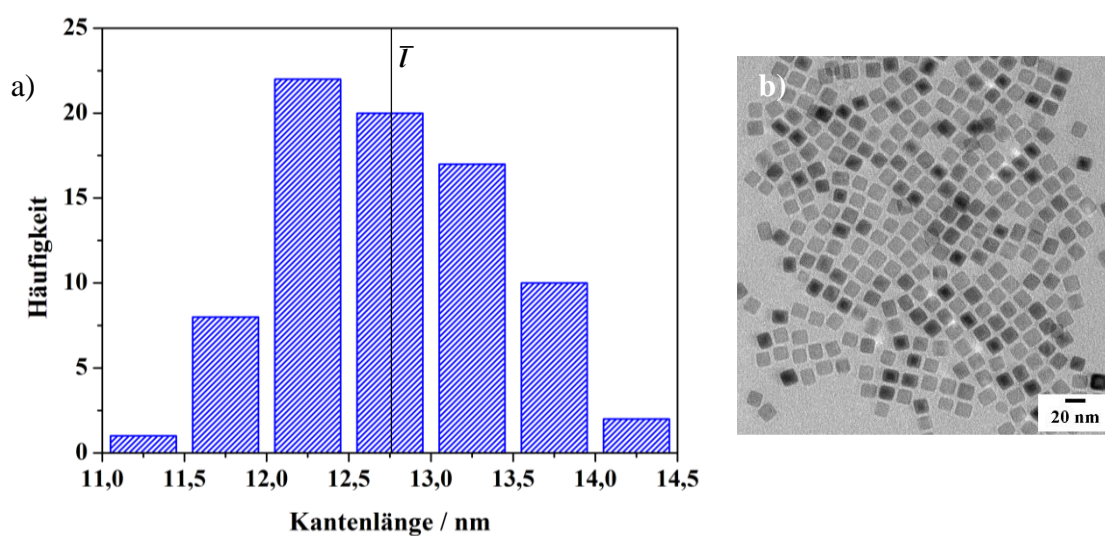
### 4.1.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der würfelförmigen Eisenoxidnanopartikel erfolgt über die sogenannte *Heating-Up*-Methode. Dafür wird Eisenoleat mit dem Oberflächenstabilisator Ölsäure sowie Natriumoleat bei Raumtemperatur in Octadecen gelöst und darin bis über den Zersetzungsbereich des Oleats (270-290 °C) hinaus erhitzt. So werden genügend Eisenionen freigesetzt, aus denen Nukleationskeime und später dann Partikel entstehen können. Wie Abbildung 16 zu entnehmen ist, spielt neben dem Oberflächenligand Ölsäure vor allem Natriumoleat eine entscheidende Rolle bei der Herstellung der Würfel.



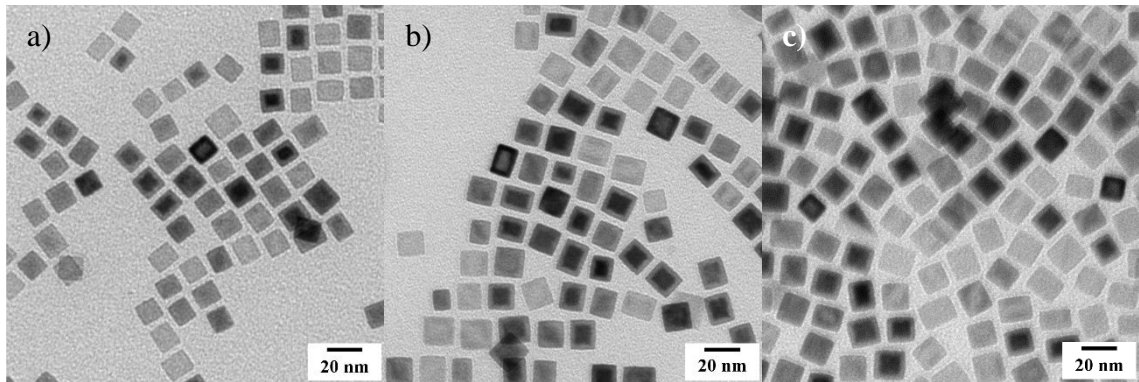
**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der Synthese würfelförmiger Eisenoxidpartikel mit Ölsäure als Oberflächenligand.

In Abwesenheit des Natriumoleats entstehen bei sonst identischer Reaktionsführung sphärische Partikel, die Gründe hierfür werden im nachfolgenden Kapitel eingehend diskutiert. Die nach der oben beschriebenen Syntheseroute erhaltenen würfelförmigen Eisenoxidpartikel weisen eine enge Größenverteilung auf, wie den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 17b zu entnehmen ist. Dies wurde durch eine Auswertung mit dem Programm ImageJ bestätigt (vgl. Abbildung 17a).



**Abbildung 17:** a) Größenverteilung der würfelförmigen Eisenoxidpartikel, b) zugehörige TEM-Aufnahme.

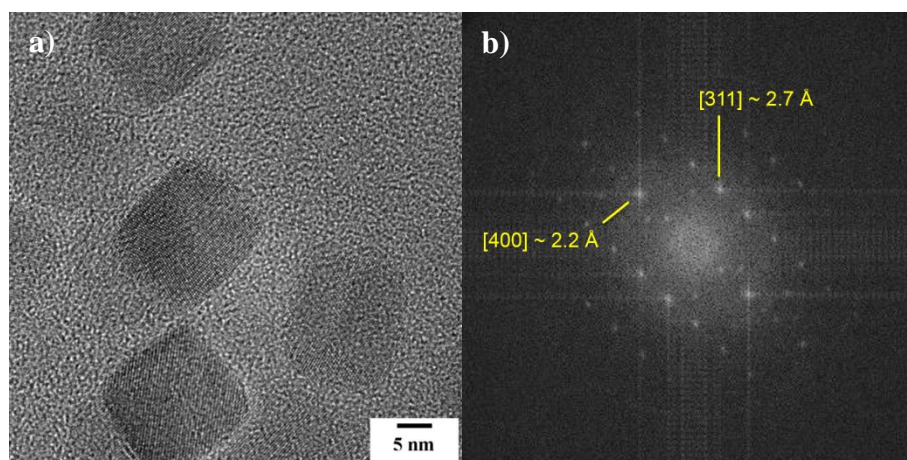
Die durchschnittliche Größe von Eisenoxidwürfeln aus einer Standardsynthese, wie sie in Kapitel 3.2.3 beschrieben ist, beträgt etwa 15 nm. Durch die Variation der Reaktionsdauer kann die Größe der Eisenoxidwürfel variiert werden. In Abbildung 18 ist die Entwicklung der Kantenlänge der Partikel im Verlauf einer Reaktion anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen beispielhaft dargestellt.



**Abbildung 18:** TEM-Aufnahmen zur Beobachtung der Größenentwicklung von Eisenoxidwürfeln nach a) 15 min, b) 30 min und c) 60 min Reaktionszeit bei  $T = 320\text{ °C}$ .

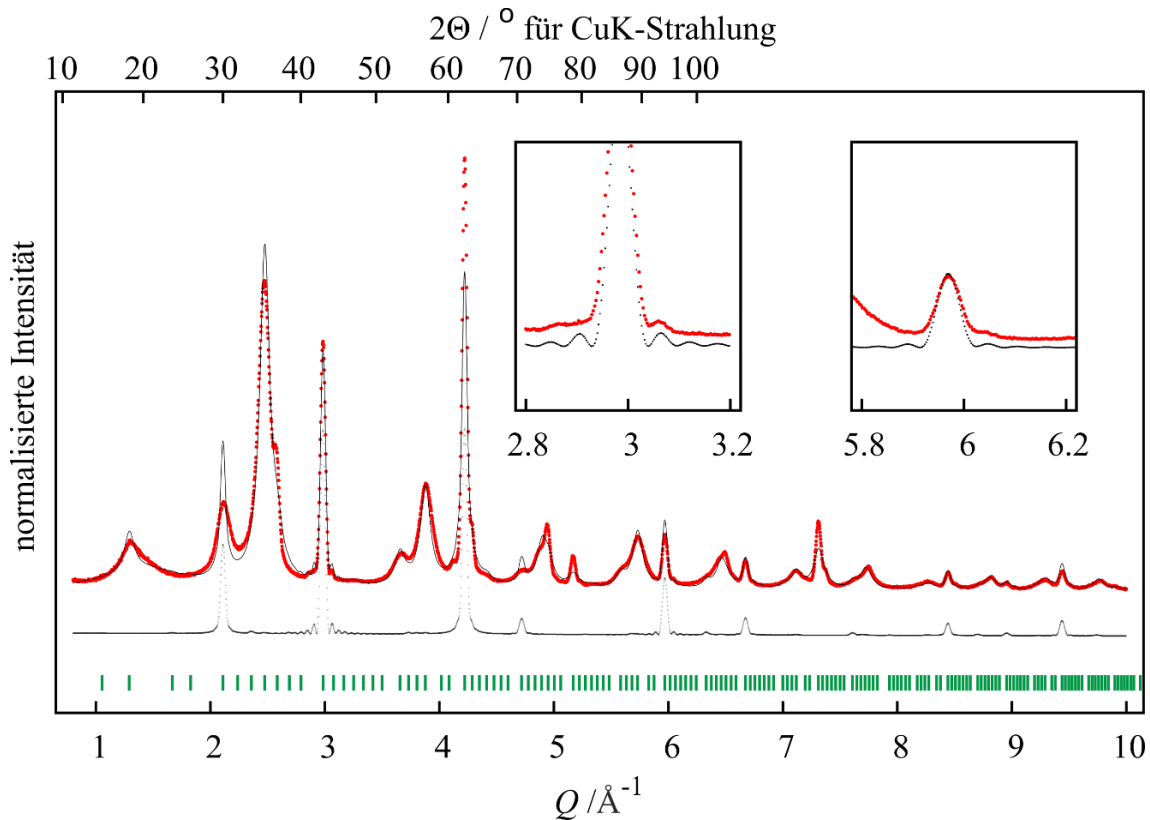
Bei einer Reaktionstemperatur von  $320\text{ °C}$  haben die Eisenoxidwürfel nach einer Reaktionszeit von 15 min eine Kantenlänge von ca. 13,5 nm, nach 30 min sind es bereits 16,5 nm. Wird die Reaktion nach 60 min beendet, sind die Partikel auf etwa 18 nm angewachsen. Folglich kann die Größe der Würfel allein durch die Variation der Reaktionsdauer im Bereich von nur einer Stunde um 4-5 nm beeinflusst werden.

Die hochauflösende TEM-Aufnahme sowie das Elektronenbeugungsbild in Abbildung 19 zeigen, dass die Eisenoxidwürfel kristallin sind.



**Abbildung 19:** a) HRTEM-Aufnahme von würfelförmigen Eisenoxidpartikeln, b) FFT der Austrittswelle.

Um Aufschluss über die strukturelle Zusammensetzung des kristallinen Anteils der würfelförmigen Eisenoxidnanopartikel zu erhalten, wurde ein hochauflösendes Röntgenpulverdiffraktogramm an der Beamline 11-BM der Advanced Photon Source in Argonne, IL, USA mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. In Abbildung 20 ist das entsprechende Beugungsbild mit Profilanpassung gezeigt.



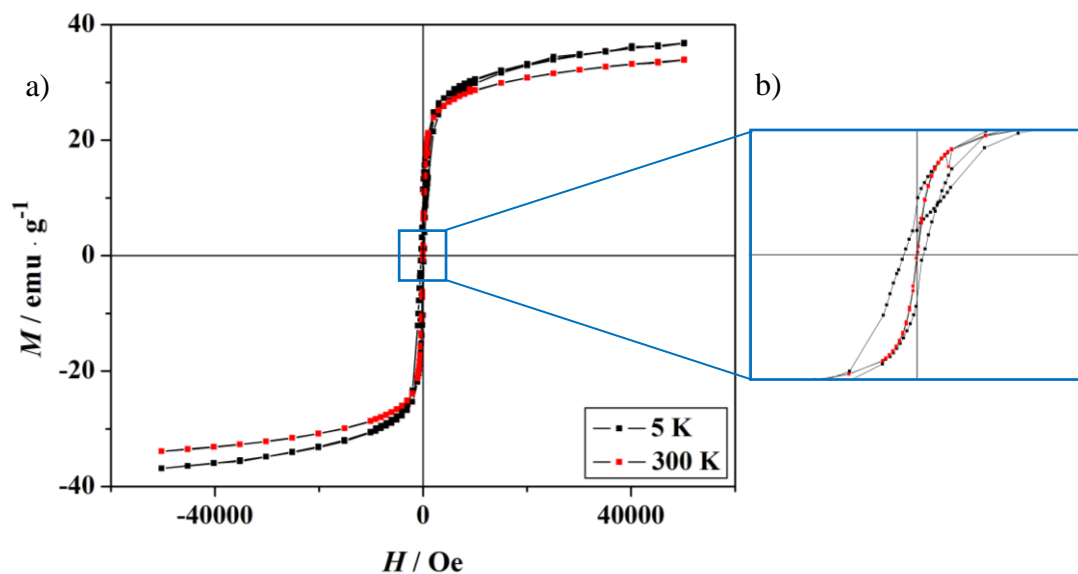
**Abbildung 20:** Röntgenpulverdiffraktogramm der Eisenoxidwürfel, aufgenommen mit Synchrotronstrahlung. Rot: Messdaten, schwarz: vollständiges Modell, grün: orientierte isotrope Phase.

Das Diffraktogramm der Probe zeigt neben einer großen Anzahl breiter und schwacher Reflexe vergleichsweise scharfe Reflexe bei  $Q \cdot \text{Å} = 2.1, 2.98, 4.23, 5.17, 5.97, 6.68, 7.31, 8.44$  und  $9.42$ , die von schwachen Nebenmaxima sowohl bei kleinerem als auch höherem  $Q$  flankiert werden.

Die Form der Haupt- und Nebenmaxima deutet auf eine anisotrope Kristallitmorphologie mit vergleichsweise scharfer Größenverteilung hin. Wird die Struktur des Maghemit<sup>[27]</sup> angenommen, so gehören die scharfen Reflexe zur  $(0\ 2l\ 2l)$ -Serie und die Reflexe mit ausgeprägten Nebenmaxima zur  $(0\ 0\ 4l)$ -Serie, was im Einklang mit einer würfelförmigen Morphologie steht. Eine Rietveld-Anpassung unter Verwendung des WPPM-Ansatzes

zur Beschreibung von würfelförmigen Kristalliten bzw. Nanopartikeln modelliert jedoch nur die Reflexe dieser beiden Serien. Die verbleibenden breiten Reflexe können nur modelliert werden, wenn eine weitere, kristallographisch identische Maghemitphase mit deutlich kleineren Kristallitabmessungen in die Verfeinerung aufgenommen wird. Der verfeinerte Wert für die Kristallitabmessung dieser Phase entspricht in etwa einem Drittel der Kristallitabmessung der ersten Phase. Dies kann als Hinweis darauf verstanden werden, dass ein Teil der würfelförmigen Nanopartikel aus mehreren Domänen besteht. Dies ist im Einklang mit dem in den TEM-Aufnahmen beobachteten (Streu-)Kontrast innerhalb desselben Würfels.

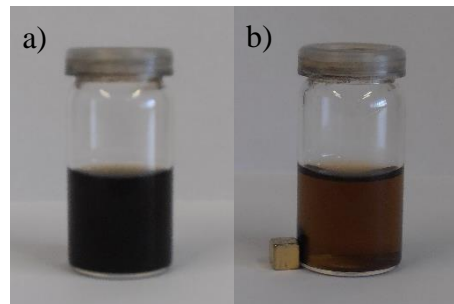
Die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxidwürfel wurden mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. Dabei wurde das Hystereseverhalten von würfelförmigen Partikeln einer durchschnittlichen Größe von 14,5 nm bei Raumtemperatur und 5 K sowie die temperaturabhängige Magnetisierung (FC- und ZFC-Kurven) gemessen. Die resultierenden Graphen sind in den Abbildungen 21 und 23 dargestellt.



**Abbildung 21:** a) Magnetisierung der würfelförmigen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von  $\pm 5000$  Oe.

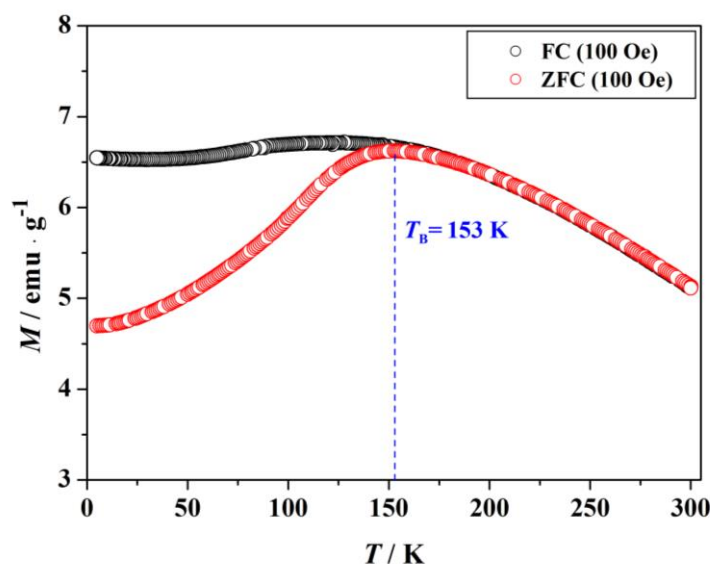
Bei Betrachtung der beiden Hysteresekurven wird deutlich, dass die Würfel superparamagnetisches Verhalten aufweisen. Denn obwohl es sich bei den Nanowürfeln um Eisenoxidpartikel handelt, die makroskopisch offensichtlich magnetisch sind (vgl. Abbildung 22), zeigen sie bei Raumtemperatur keine Remanenz (vgl. Abbildung 21b). Ursache hierfür ist, dass die magnetischen Momente in den Weiss'schen Bezirken der Partikel bei

dieser Temperatur ausreichend thermische Energie erfahren, um beliebig „umklappen“ zu können und so die eigentlich vorhandene magnetische Ordnung in ferri- und ferromagnetischen Materialien auslöschen. Wird das Hystereseverhalten dagegen bei einer Temperatur von 5 K betrachtet, zeigt sich eine, wenn auch geringe, Restmagnetisierung einer Stärke von etwa 900 Oe. Die maximale Magnetisierung beträgt bei einer Messtemperatur von 300 K knapp 34 emu/g und etwa 37 emu/g bei 5 K.



**Abbildung 22:** Dispersion der  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Würfel in Cyclohexan a) in Abwesenheit und b) in Anwesenheit eines Magnetfeldes.

Das temperaturabhängige Verhalten der Eisenoxidpartikel bzw. deren magnetischer Momente stimmt gut mit den Ergebnissen der FC- und ZFC-Kurven überein. Denn aus dem Maximum der ZFC-Kurve ließ sich eine Blockierungstemperatur von  $T_B = 153$  K bestimmen, was bedeutet, dass sich die magnetischen Momente unterhalb dieser Temperatur in

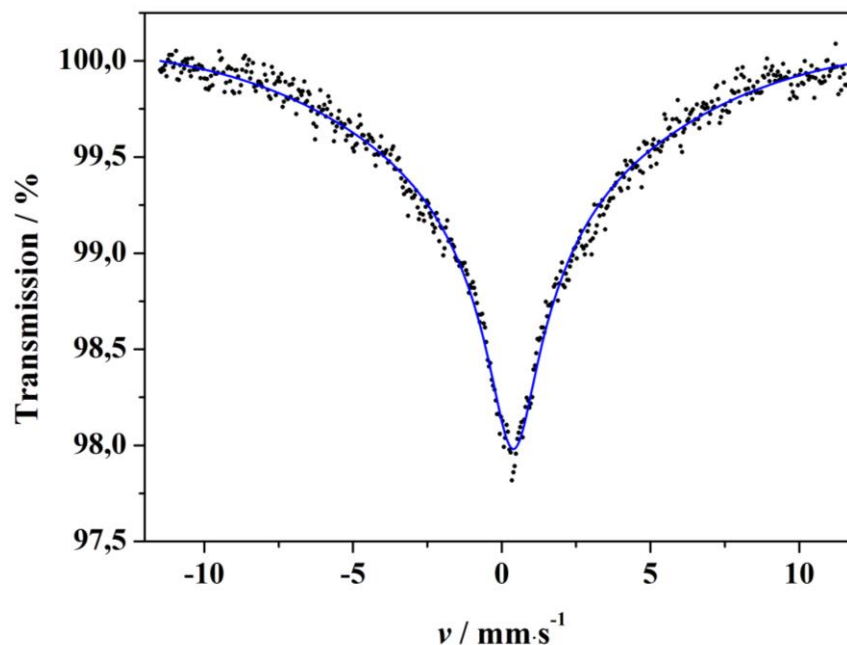


**Abbildung 23:** Magnetisierung der würfelförmigen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve.



einem „eingefrorenen“ Zustand befinden. In diesem Fall haben sie keine ausreichende thermische Energie mehr zu Verfügung, um die Spinausrichtung zu ändern. Geschieht diese Blockierung in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes, verharren die Spins im Zustand der größten Magnetisierung (FC-Kurve in Abbildung 23). Ohne Feld dagegen sind die Spins im Augenblick des „Einfrierens“ statistisch verteilt und die Magnetisierung ist dementsprechend gering (ZFC-Kurve in Abbildung 23).

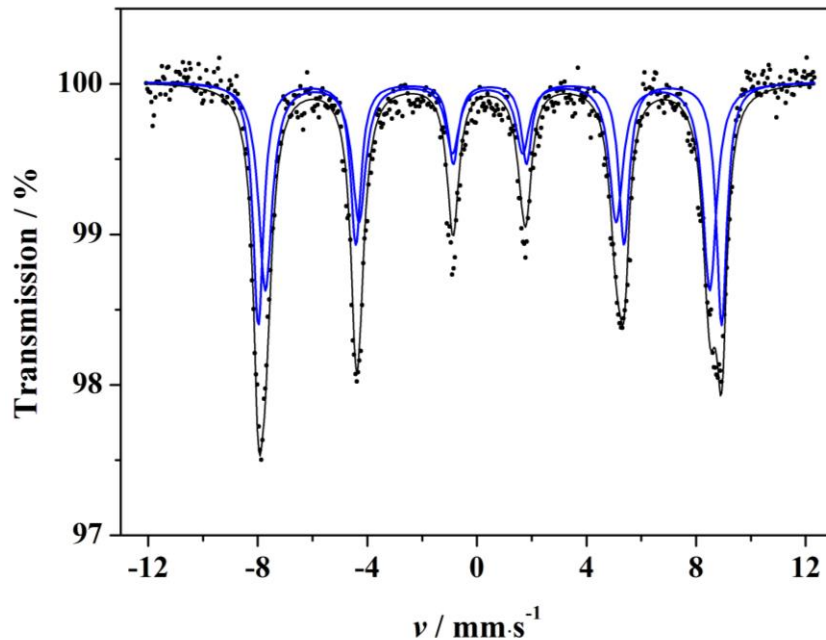
Zur Bestimmung der strukturellen Zusammensetzung der Eisenoxidwürfel wurden Mößbauermessungen vorgenommen. Bei Raumtemperatur ist aufgrund der geringen Größe der Nanopartikel (ca. 14,5 nm) nur superparamagnetisches Relaxationsverhalten zu beobachten (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Mößbauerspektrum der würfelförmigen Eisenoxidpartikel, aufgenommen bei einer Temperatur von 293 K.

Denn bei ausreichend kleinen Nanopartikeln fluktuieren die magnetischen Momente und somit die Gesamtmagnetisierung aufgrund der thermischen Energie zwischen verschiedenen Vorzugsrichtungen (*easy axes*). Geschieht dies wie im vorliegenden Fall sehr schnell, bricht die Hyperfeinaufspaltung zusammen und es ist nur ein durchschnittlicher Wert im Spektrum zu beobachten.<sup>[28],[29]</sup>

Werden die Messungen dagegen unter Heliumkühlung (6 K) durchgeführt, wird das erwartete Spektrum einer magnetischen Substanz erhalten, dargestellt in Abbildung 25.



**Abbildung 25:** Mössbauerspektrum der würfelförmigen Eisenoxidpartikel, aufgenommen bei einer Temperatur von 6 K.

Um das Mössbauerspektrum korrekt zu deuten, muss die Struktur der beiden infrage kommenden Eisenoxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  näher betrachtet werden.

In Maghemit befindet sich  $\text{Fe}^{3+}$  sowohl in den Oktaeder- als auch in den Tetraederlücken der Sauerstoffpackung, weshalb in diesem Fall zwei Sextette in der Hyperfeinaufspaltung zu erwarten wären. Auch in der inversen Spinellstruktur des Magnetits sind die Tetraederlücken mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt, was einem Sextett entspricht. Allerdings sind in den Oktaederlücken neben  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen vorhanden, wodurch eine Dupletttaufspaltung von vier Banden des zweiten Sextetts verursacht wird.

Da in dem vorliegenden Mössbauerspektrum zwei Sextette ohne weitere (Duplett-)Aufspaltung vorhanden sind, ist davon auszugehen, dass es sich bei den würfelförmigen Nanopartikeln um  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  handelt. Magnetit kann auf Basis dieser Daten ausgeschlossen werden.<sup>[30]</sup>

#### 4.1.2 Einfluss von Alkaliolenaten auf die Morphologie von Eisenoxidpartikeln

Wie oben bereits beschrieben, hat der Zusatz von Natriumoleat bei der Synthese einen entscheidenden Einfluss auf die Form der würfelförmigen Eisenoxidpartikeln. Um dies zu verstehen, muss der Wachstumsprozess der Nanopartikel unter Berücksichtigung der Kristallstruktur genauer betrachtet werden.

Zu Beginn des Partikelwachstums sind verschiedene niedrig indizierte Flächen vorhanden, der Nukleationskeim ist polyfacettiert. Ölsäure ist prinzipiell ein „universeller“ Stabilisator, d. h. alle Flächen werden gleich besetzt und wachsen dementsprechend gleichmäßig, woraus ein sphärischer Partikel resultiert.<sup>[31]</sup> Anders verhält es sich, wenn Natriumoleat statt Ölsäure als Oberflächenligand verwendet wird, denn bei hohen Temperaturen dissoziiert es in ein Natriumkation ( $\text{Na}^+$ ) und ein Oleatanion ( $\text{OL}^-$ ).

Für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kristalle mit der inversen Spinellstruktur ist die  $\{100\}$ -Fläche die thermodynamisch stabilste.<sup>[31]</sup> Dies gilt auch für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , da Maghemit eine Defektvariante von Magnetit ist, bei der die Kationenpositionen statistisch verteilt unbesetzt bleiben und zum Ladungsausgleich daher nur  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt. Auf der  $\{100\}$ -Fläche herrscht im Vergleich z. B. zur  $\{111\}$ -Fläche eine höhere Dichte an Sauerstoffatomen. Denn im Magnetit als inverser Spinell sind alle Tetraederlücken sowie die Hälfte der Oktaederlücken von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt, die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen befinden sich nur in den Oktaederlücken. Auf der  $\{100\}$ -Fläche befinden sich 52% der Eisenatome in den Tetraederlücken und 48% in den Oktaederlücken, wohingegen bei der  $\{111\}$ -Fläche 60% der Eisenatome in den Tetraederlücken und 40% in den Oktaederlücken sitzen. Daraus ergibt sich eine durchschnittliche Ladung pro Eisenatom von +2,80 für die  $\{111\}$ -Fläche und +2,76 für die  $\{100\}$ -Fläche. Unter der Berücksichtigung, dass die Flächendichte der Eisenatome auf der  $\{111\}$ -Fläche größer ist, herrschen folglich stärkere repulsive Wechselwirkungen zwischen dieser Fläche und den  $\text{Na}^+$ -Ionen als bei der  $\{100\}$ -Fläche. Daher ist es nur verständlich, dass sich die Natriumkationen aufgrund attraktiver Wechselwirkungen zu den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen vorzugsweise auf der  $\{100\}$ -Fläche aufhalten und diese somit für die Anlagerung von weiterem Wachstumsmaterial blockieren. Das führt bei einer ausreichend hohen Natriumkonzentration zur Bildung von Würfeln, bei denen die  $\{100\}$ -Fläche exponiert ist.<sup>[31]</sup>

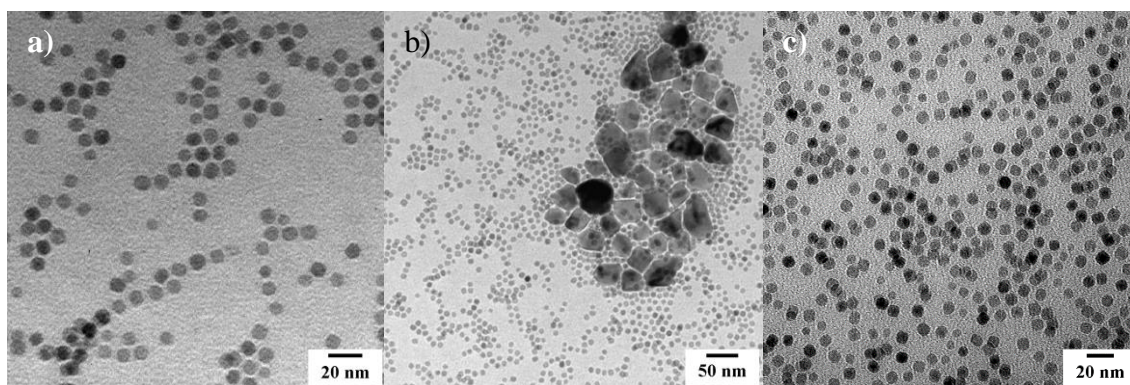
Die Entstehung von würfelförmigen anstelle von sphärischen Partikeln ist letztendlich also eine Folge des langsameren Wachstums der  $\{100\}$ -Fläche im Vergleich zu dem der übrigen Flächen.<sup>[32]</sup>

### Einfluss von Na, K und Li auf die Partikelform im Vergleich

Die Belegungsdichte von Oberflächenmolekülen an bestimmte Facetten ist konzentrationsabhängig, da die Adsorption beim Überschreiten einer gewissen Ligandenkonzentration nicht mehr selektiv erfolgt. Durch den Ersatz des Oberflächenmoleküls Ölsäure durch ihre Alkalimetallsalze kann das Verhältnis der „freien“ Ölsäure zum Oleat verschoben werden, wobei das Gegenion des Oleats eine entscheidende Rolle bei der Formkontrolle in der Nanopartikelsynthese spielt. Es steuert die (Re-)Aktivität der Carboxylgruppe und beeinflusst somit die Bindungsaffinität des Oleats an die Eisenionen, was sich wiederum auf das Kristallwachstum auswirkt.<sup>[32]</sup> Nachfolgend wird der Einfluss von Natrium, Lithium und Kalium auf die Morphologie der (würfelförmigen) Eisenoxidpartikel auf mögliche Unterschiede hin untersucht und diskutiert.

#### Lithiumoleat

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 26 zeigen die Auswirkungen von Lithiumoleat auf die Morphologie der  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel. Bei Zugabe äquimolarer Mengen von LiOL anstelle des Natriumoleats (Abbildung 26a+b) während der Synthese entstehen mehr oder weniger isotrope Partikel, die jedoch eine etwas breitere Größenverteilung als die sphärischen Partikeln nach der Standardsynthese (vgl. Kapitel 4.3) aufweisen. Die scheinbaren „Riesenpartikel“ in Abbildung 26b sind vermutlich auf die Bildung von Lithiumsalzen zurückzuführen. Der Zusatz der doppelten Lithiumoleatmenge liefert ähnliche Ergebnisse (Abbildung 26c), auch hier entstehen keine Eisenoxidwürfel. Bei der Verwendung des Lösungsmittels TOA anstelle von ODE werden gleichmäßige, sphärische Partikel erhalten (ohne Bild). Lithium scheint also auch bei sehr großer Konzentration nicht geeignet

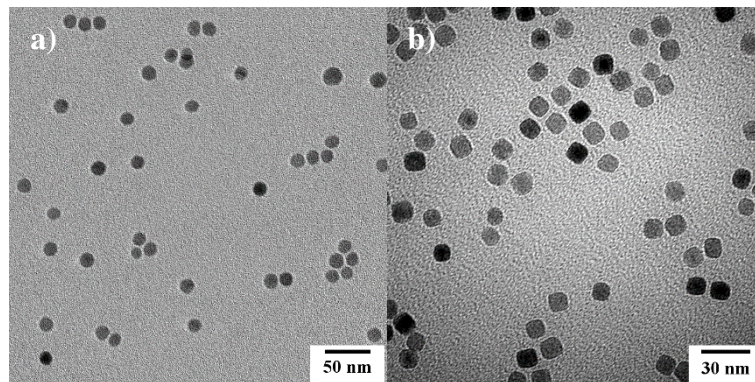


**Abbildung 26:** TEM-Aufnahmen zur Veranschaulichung des Einflusses von Lithiumoleat auf die Morphologie der Eisenoxidpartikel. a+b) Einfache und c) doppelte Menge an zugesetztem Lithiumoleat.

zu sein, die {100}-Fläche der Eisenoxidpartikel zu besetzen, was wahrscheinlich an dem hohen Ladungs-Radien-Verhältnis liegt,  $\text{Li}^+$  ist nach Pearsons HSAB-Konzept sehr hart.

### Kaliumoleat

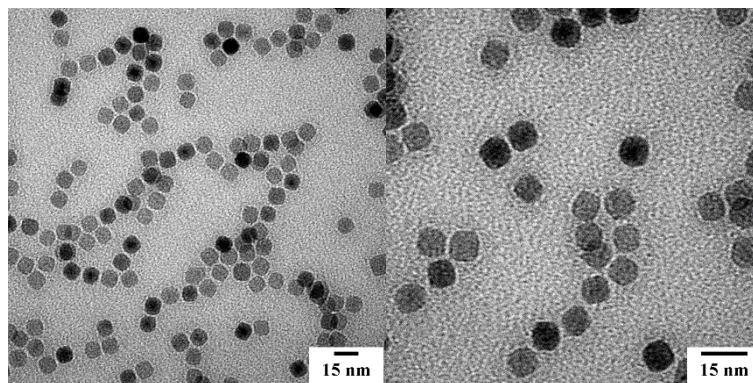
Bei äquimolarem Ersatz des NaOL durch Kaliumoleat weisen die Partikel eine sphärische Morphologie auf (vgl. Abbildung 27a). Erst bei Zugabe der doppelten Menge von KOL werden die Partikel würfelförmiger, wie auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 27b zu erkennen ist. Dies ist auf den hohen Kaliumüberschuss zurückzuführen, wodurch sich das chemische Gleichgewicht verschiebt und die {100}-Fläche ausreichend stark mit  $\text{K}^+$ -Ionen belegt ist.



**Abbildung 27:** TEM-Aufnahmen zur Veranschaulichung des Einflusses von Kaliumoleat auf die Morphologie der Eisenoxidpartikel. a) Einfache und b) doppelte Menge an zugesetztem Kaliumoleat.

### Natriumchlorid

Wird Natrium als NaCl anstelle von NaOL als Additiv zugesetzt, entstehen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Würfel, wie den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 28 entnommen werden kann.



**Abbildung 28:** TEM-Aufnahmen zur Veranschaulichung des Einflusses von Natriumchlorid auf die Morphologie der Eisenoxidpartikel.

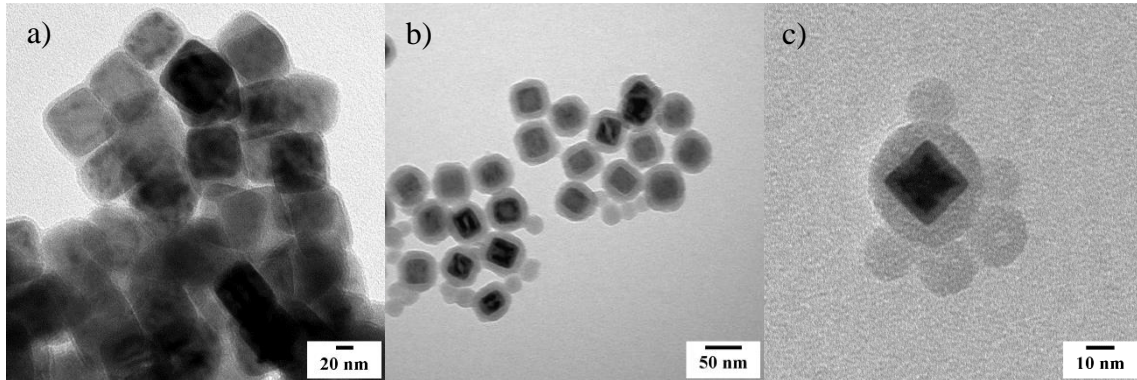
Diese Tatsache ist nicht weiter verwunderlich, denn es liegt nahe, dass aus dem Natriumkation des Kochsalzes und Ölsäure *in situ* Natriumoleat gebildet wird, das dann das Kristallwachstum wie oben beschrieben beeinflussen kann.

Die Verwendung von Ölsäure anstelle ihrer Salze führt zu der Entstehung sphärischer Partikel, näheres hierzu in Kapitel 4.3. Der Einfluss von Alkalimetallsalzen der Ölsäure auf die nachträgliche Formänderung von bereits bestehenden Eisenoxidwürfeln wird in Kapitel 4.2 diskutiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Morphologie der Eisenoxidpartikel von Alkalimetallen beeinflusst wird. Ob sich die Kationen an eine bestimmte Facette des Kristalls anlagern und so das weitere Wachstum auf dieser Fläche verhindern, ist vor allem von den elektrostatischen Wechselwirkungen abhängig, die mit Hilfe der Pearson-Härte abgeschätzt werden können. Während die Zugabe von Lithiumoleat bei der Eisenoxidpartikelsynthese augenscheinlich keine/kaum Auswirkungen auf die Morphologie hat, reichen im Falle von Natrium bereits recht kleine Mengen aus, um würfelförmige Partikel entstehen zu lassen. Bei Kaliumoleat ist ein großer Überschuss notwendig, bis die Morphologie entscheidend beeinflusst wird.

### 4.1.3 Funktionalisierung der Eisenoxidwürfel mit SiO<sub>2</sub>

Um die Möglichkeit zu haben, die Eisenoxidwürfel für spätere Anwendungen auch in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Wasser zu dispergieren, wurden sie wie in Kapitel 2.2 beschrieben mit einer Silicaschicht umhüllt. In Abbildung 29 sind TEM-Aufnahmen von SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>x</sub>O-Würfeln mit unterschiedlich dicken Silicaschichten gezeigt.

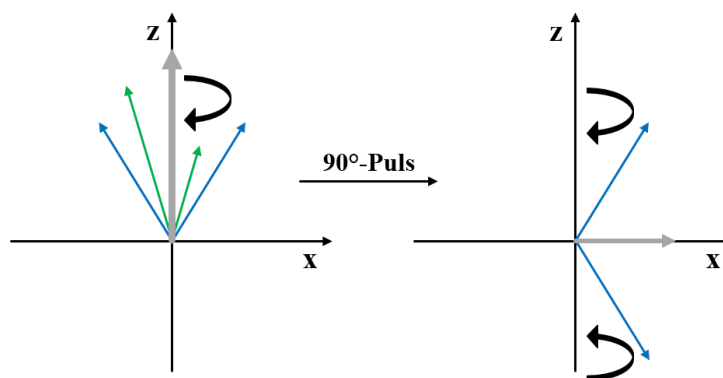


**Abbildung 29:** TEM-Aufnahmen von Eisenoxidwürfeln mit unterschiedlich dicker Silicahülle.

Anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird deutlich, dass die sphärische Form, wie sie bei reinen SiO<sub>2</sub>-Partikeln auftritt, mit zunehmender Stärke der Silicaschicht dominanter wird. In Abbildung 29a haben die Eisenoxidpartikel eine wenige Nanometer dünne Schicht, die sich gleichmäßig der Morphologie des Würfels anpasst. Je mehr von dem SiO<sub>2</sub>-Lieferanten Tetraethoxysilan (TEOS) während der Synthese zugegeben wird, desto dicker wird die resultierende Silicahülle. Bei den Partikeln in Abbildung 29b ist bereits zu erkennen, dass die Ecken des Silicamantels im Vergleich zu den SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>x</sub>O-Würfeln in Abbildung 29a etwas abgerundet sind. In der dritten TEM-Aufnahme ist das würfelförmige Eisenoxidpartikel schließlich in einer SiO<sub>2</sub>-Kugel eingebettet, d. h. der Eisenoxidkern hat keinen Einfluss mehr auf die Morphologie der Hülle.

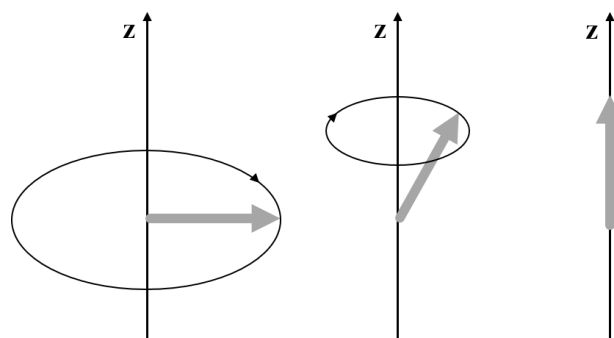
Nachdem die Eisenoxidwürfel nun auch in polaren Medien dispergiert werden konnten, folgte im nächsten Schritt ein Test auf Eignung als MRT-Kontrastmittel. Die Magnetresonanztomographie ist ein nichtinvasives, bildgebendes Verfahren zur Darstellung von Organen und Gewebe im Körper, das auf der Anregung von (Wasserstoff-) Protonen durch die Kombination eines Magnetfeldes mit Hochfrequenzimpulsen basiert.

Während der Messung befindet sich die Probe in einem starken homogenen Magnetfeld, wodurch sich die Kernspins der Wasserstoffatome entlang der Feldlinien (z-Achse) ausrichten (Longitudinalmagnetisierung) und dabei eine Präzessionsbewegung ausführen. Wird nun eine gepulste, kohärente elektromagnetische Welle einer charakteristischen (Resonanz-)Frequenz (Larmorfrequenz) in einem Winkel von z. B.  $90^\circ$  eingestrahlt, werden die Bewegungen synchronisiert, wobei einige ausgelenkt werden (vgl. Abbildung 30). Die einzelnen magnetischen Momente können in einem resultierenden Gesamtvektor zusammengefasst werden.



**Abbildung 30:** Präzessionsbewegung vor und nach eines  $90^\circ$ -Pulses. Blau und grün: Protonenvektor, grau: Gesamtvektor. Basierend auf C. Pabst.<sup>[33]</sup>

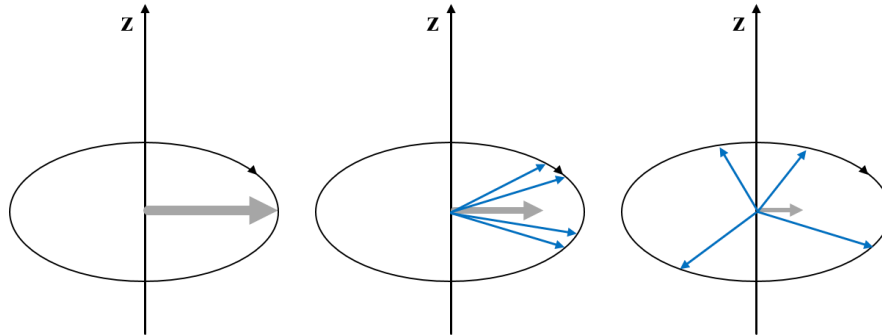
Nach dem HF-Impuls wird die Rückkehr in den energieärmeren Ausgangszustand angestrebt, wobei zwischen zwei unterschiedlichen Relaxationsprozessen unterschieden wird (vgl. Abbildung 31+32).



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung des  $T_1$ -Relaxationsprozesses. Grau: Gesamtvektor. Basierend auf C. Pabst.<sup>[33]</sup>



Die  $T_1$ -Relaxation beschreibt den Prozess, wie sich der Gesamtvektor wieder entlang des externen Magnetfeldes, also longitudinal, ausrichtet. Dabei wird Energie an die Umgebung (Gitter) abgeben, weshalb hier auch von Spin-Gitter-Relaxation gesprochen wird. Die  $T_1$ -Zeit gibt an, wie schnell die Probe/das Gewebe erneut angeregt werden kann.



**Abbildung 32:** Schematische Darstellung des  $T_2$ -Relaxationsprozesses (Dephasierung). Blau: Protonenvektor, grau: Gesamtvektor. Basierend auf C. Pabst.<sup>[33]</sup>

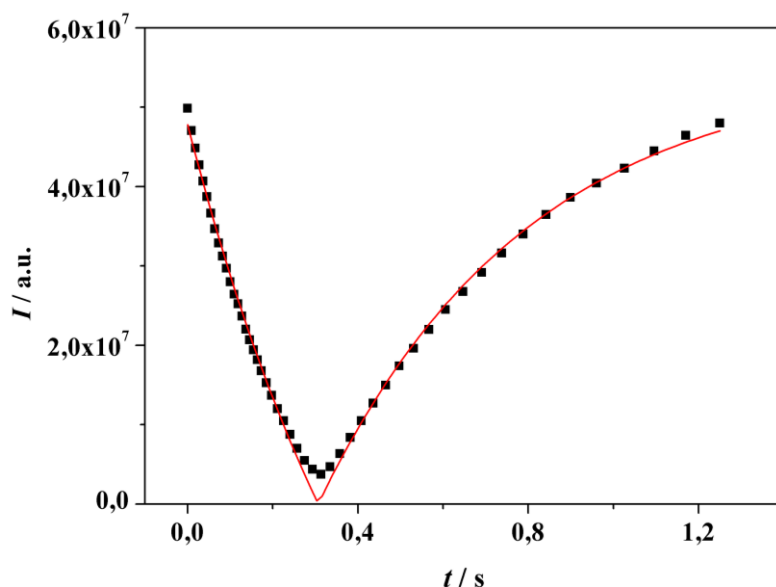
Die  $T_2$ -Relaxation gibt den Verlust der Phasengleichheit wieder, der durch die Inhomogenität des lokalen Magnetfeldes in Abhängigkeit von dem umgebenden organischen Material verursacht wird. In diesem Fall wird von Spin-Spin-Relaxation gesprochen. Die  $T_2$ -Zeit ist ein Maß für die Länge des Signals.

Für die Bildgebung wird mehrfach hintereinander eine HF-Pulssequenz angelegt. Nach der Spin-Echo-Methode von Erwin Hahn wird das Spinsystem zunächst mit einem  $90^\circ$ -Puls angeregt, der zu der oben beschriebenen Auslenkung der Gesamtmagnetisierung führt. Infolge des inhomogenen lokalen Magnetfeldes kommt es zusätzlich zu einer Aufächerung der Gesamtmagnetisierung in ihre Einzelkomponenten (Dephasierung). Nach einer Zeit  $\tau$  wird ein  $180^\circ$ -Puls angelegt, der eine Invertierung der Spinbewegung zur Folge hat. Da die Spins ihre Laufrichtung beibehalten, kommt es nach der Zeitspanne  $\tau$  erneut zu einem kohärenten Zustand, der als Spin-Echo bezeichnet wird und an dem das Messsignal detektiert wird.

Der Bildkontrast wird durch die Zeit zwischen zwei Pulsen (Repetitionszeit) sowie durch die Zeit zwischen Puls und Messung des Signals (Echozeit) bestimmt. Bei kurzen Repetitionszeiten geben Gewebe mit kleinen  $T_1$ -Werten ein helleres Bild. Bei langer Verzögerung zwischen Puls und Messung ergeben nur Gewebe mit großem  $T_2$ -Wert ein Signal und somit ein helles Bild.

MRT-Kontrastmittel wirken, indem sie am Ort der Untersuchung die Protonendichte verändern oder die  $T_1$ -/ $T_2$ -Zeiten beeinflussen.  $T_1$ -Kontrastmittel sind meist paramagnetische Materialien, die in der Lage sind, überschüssige Energie aufzunehmen und somit die longitudinale Relaxation beschleunigen, was zu einem helleren Bild führt. Bei  $T_2$ -Kontrastmitteln handelt es sich um magnetische Stoffe, die ein eigenes lokales Magnetfeld erzeugen. Dieses wechselwirkt mit dem angelegten Feld, wodurch eine schnellere Dephasierung der Gesamtmagnetisierung erfolgt, was sich in einem dunkleren Bild äußert.<sup>[33],[34],[35]</sup>

Für die Bestimmung der  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxationszeiten wurden mit einem dreidimensional-aufgelösten NMR-Gerät Proben einer wässrigen Lösung von  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfeln ( $\bar{l}(Fe_xO) = 11,2 \text{ nm}$ ) mit den Konzentrationen 1,5, 3 und 6 mmol/L (bezogen auf den Eisengehalt der Lösungen) vermessen. In Abbildung 33 ist die Intensität des Messsignals der Lösung mit  $c(Fe) = 6 \text{ mol/L}$  in Abhängigkeit von der Zeit als Betragsfunktion dargestellt.



**Abbildung 33:** Bestimmung der  $T_1$ -Zeit für eine wässrige Lösung der  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfeln mit einer Konzentration  $c(Fe) = 6 \text{ mmol/L}$ .

Der Verlauf kann mit folgender Fitfunktion beschrieben werden:

$$I_z(x) = I_0 [1 - 2 \cdot \exp(-x/T_1) + b] \quad (1)$$

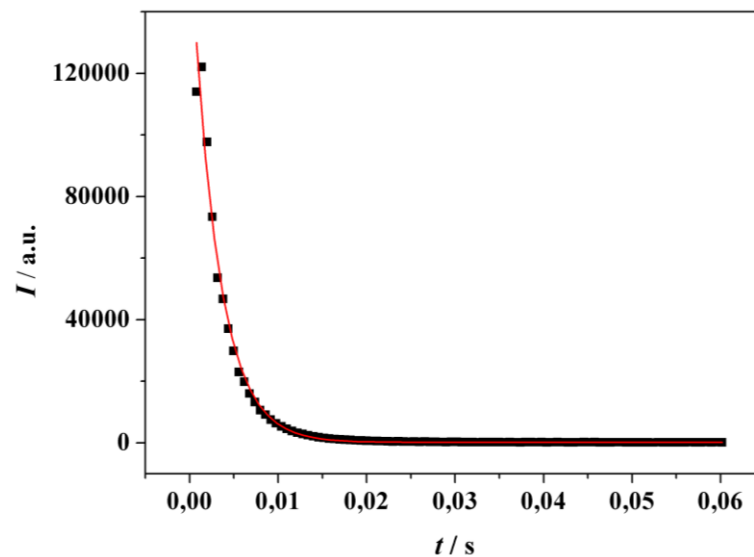
Dabei entspricht  $I_0$  der Amplitude,  $x$  einer unabhängigen Variablen der Fitfunktion und  $b$  dem Untergrundrauschen. In Tabelle 1 sind die Fitparameter hierzu angegeben. Die Startwerte sind anhand experimenteller Werte gewählt worden.

**Tabelle 1:** Fitfunktion und Fitparameter für die Bestimmung der  $T_1$ -Zeit für  $c(\text{Fe}) = 6 \text{ mmol/L}$ .

Fitfunktion	$I_2(t) = I_0 \cdot (1 - 2 \cdot \exp(-t/T_1) + b)$	
	Startwert	Wert der Fitfunktion
$I_0$	$4,985 \cdot 10^7$	$(5,145 \pm 0,035) \cdot 10^7$
$T_1 / \text{s}$	0,452	$0,491 \pm 0,009$
$b$	$6,279 \cdot 10^5$	$(3,651 \pm 0,514) \cdot 10^6$

Damit ergibt sich für die  $T_1$ -Zeit der Lösung mit einer Eisenkonzentration von 6 mmol/L ein Wert von  $(491 \pm 9) \text{ ms}$ . Für die Bestimmung der  $T_1$ -Zeiten der beiden anderen Konzentrationen wurde analog vorgegangen, die zugehörigen Graphen und Fitparameter befinden sich im Anhang. Es ergaben sich Werte für  $T_1$  von 566 ms (3 mmol/L) bzw. 910 ms (1,5 mmol/L).

In Abbildung 34 ist die Intensität des Messsignals in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

**Abbildung 34:** Bestimmung der  $T_2$ -Zeit für eine wässrige Lösung der  $\text{SiO}_2@Fe_x\text{O}$ -Würfel mit einer Konzentration  $c(\text{Fe}) = 6 \text{ mmol/L}$ .

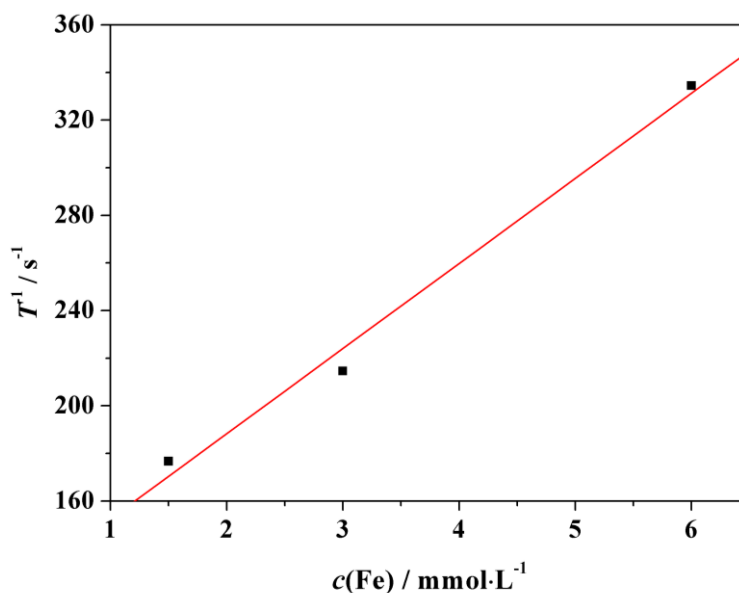
Der Verlauf wurde mit einer Exponentialfunktion erster Ordnung gefittet, woraus sich die  $T_2$ -Zeit bestimmen lässt:

$$y = A \cdot \exp(-x/T_1) + y_0 \quad (2)$$

Dabei entspricht  $A$  einer Fitkonstanten,  $x$  einer unabhängigen Variablen der Fitfunktion und  $y_0$  dem Untergrundrauschen. Für die Lösung mit einer Fe-Konzentration von

$c = 6$  mmol/L ergab sich somit eine  $T_2$ -Zeit von 2,99 ms. Die Bestimmung der  $T_2$ -Zeiten der beiden anderen Konzentrationen erfolgte analog, die zugehörigen Graphen befinden sich im Anhang. Für  $c = 3$  mmol/L betrug der Wert für  $T_2$  4,66 ms, für  $c = 1,5$  mmol/L waren es 5,66 ms.

Da Eisenoxid stark magnetisch und so zu den  $T_2$ -Kontrastmitteln zu zählen ist, wird nun die  $T_2$ -Relaxivität bestimmt. Die Relaxivität ist ein Maß für die Verkürzung der Relaxationszeiten und somit für die Wirksamkeit eines Kontrastmittels. Sie wird durch die Auftragung der  $T_2$ -Zeiten gegen die Fe-Konzentration aus der Steigung des linearen Fits erhalten (vgl. Abbildung 35).



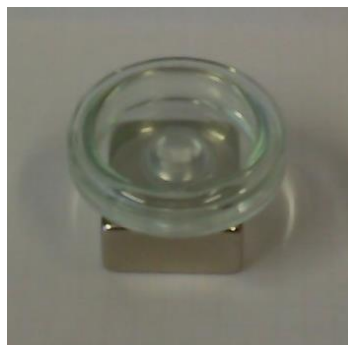
**Abbildung 35:** Bestimmung der Relaxivität der  $\text{SiO}_2@Fe_x\text{O}$ -Würfel aus den  $T_2$ -Zeiten für  $c(\text{Fe}) = 1,5, 3$  und  $6$  mmol/L.

Für die  $\text{SiO}_2@Fe_x\text{O}$ -Würfel ergibt sich eine  $T_2$ -Relaxivität von  $35 (\text{mMs})^{-1}$ . Dieser Wert liegt im Bereich, der typisch ist für Eisenoxidnanopartikel. Ein genauere Vergleich mit Literaturwerten ist schwer zu ziehen, da die Werte der Relaxivität von vielen Faktoren wie Größe des Partikels, Durchmesser und Art der Schale oder Stärke des bei der Messung verwendeten Magneten abhängen.<sup>[36],[37],[38]</sup> Letztendlich lässt sich jedoch festhalten, dass sich die  $\text{SiO}_2@Fe_x\text{O}$ -Partikel durchaus als  $T_2$ -Kontrastmittel eignen.

#### 4.1.4 Anwendung der Eisenoxidwürfel: Entstehung von dreidimensionalen Mesokristallen durch einen Selbstanordnungsprozess

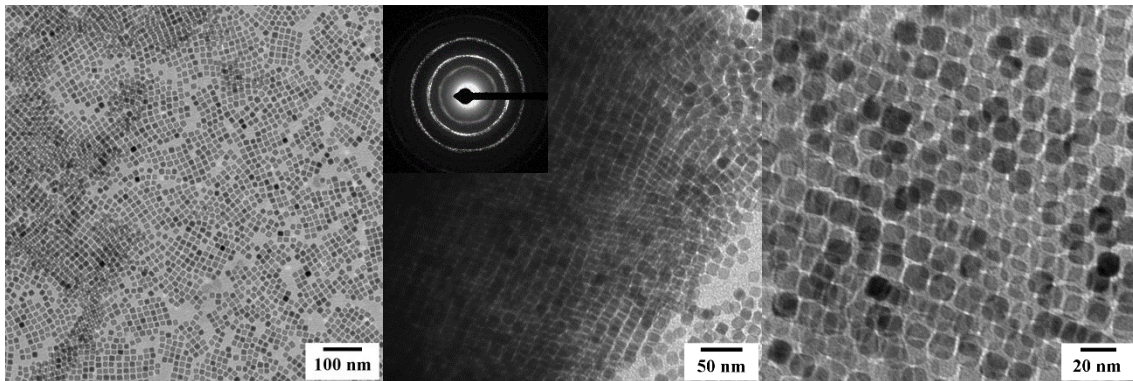
##### TEM-Grid als Substrat

Wie bereits die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 17 und 18 erahnen lassen, zeigen die würfelförmigen Eisenoxidpartikel eine ausgeprägte Tendenz, sich in Überstrukturen anzuordnen. Dieses Verhalten sollte durch eine angepasste Probenpräparation gezielt verstärkt werden. Zunächst erfolgte dies auf einem herkömmlichen TEM-Kupfernetzchen (Grid) mit aufgedampfter Kohlenstoffschicht. Dieses wurde in einer mit Toluol gesättigten Atmosphäre in einem geschlossenen Gefäß (Petrischale aus Glas) platziert. Die Nanopartikel wurden in Form einer hochkonzentrierten toluolischen Lösung auf das Kupfernetzchen getropft. Toluol wurde als Lösungsmittel gewählt, da sich zum einen die Eisenoxidpartikel hervorragend darin dispergieren lassen, zum anderen hat Toluol einen niedrigeren Dampfdruck und höheren Siedepunkt als Hexan, in dem die Partikel üblicherweise dispergiert und aufbewahrt werden. Dadurch verdampft es langsamer und lässt den Partikeln entsprechend länger Zeit, sich auszurichten. Um den Anordnungsprozess noch etwas zu verstärken, wurden die Partikel einem externen Magnetfeld ausgesetzt, indem das Glasgefäß auf einem Magneten positioniert wurde. In Abbildung 36 ist die Versuchsanordnung zu sehen.



**Abbildung 36:** Selbstanordnung der würfelförmigen Eisenoxidpartikel auf einem TEM-Netzchen.

Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur war das Toluol vollständig verdampft und das TEM-Grid konnte unter dem Elektronenmikroskop betrachtet werden. Die Aufnahmen sind in Abbildung 37 gezeigt.

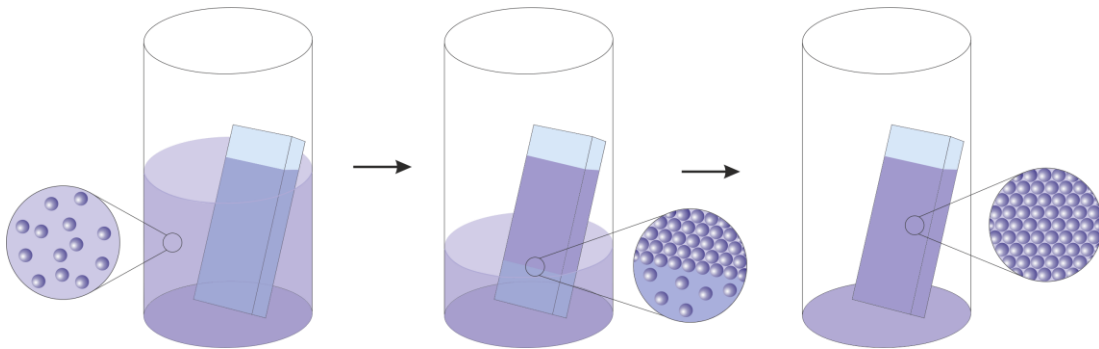


**Abbildung 37:** TEM-Aufnahmen selbst-angeordneter Eisenoxidwürfel. Inset: Zugehöriges Beugungsbild.

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist ersichtlich, dass sich sowohl eine Partikelmonolage als auch mehrere geordnete Schichten übereinander bilden können. Ebenfalls deutlich wird, dass die Bildung eines homogenen Films stark abhängig ist von der Konzentration der Nanopartikellösung. Sind zu wenige Partikel vorhanden, bleiben freie Stellen auf dem Grid. Eine zu hohe Konzentration dagegen führt zu Agglomeration und gibt den Partikeln nicht die Möglichkeit, sich zu ordnen.

### **Siliciumwafer und Glasobjektträger als Substrat**

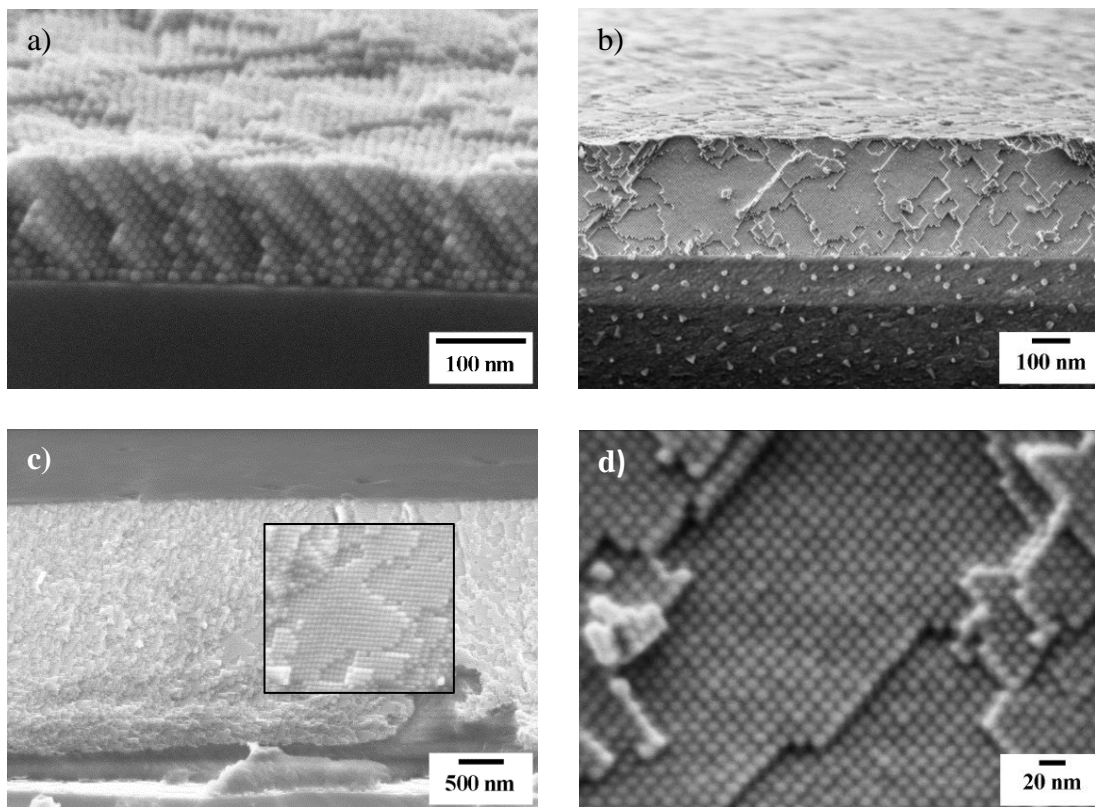
Im nächsten Schritt sollte die Bildung der selbst-angeordneten Schichten auf einem anderen Substrat als auf einem TEM-Kupfernetzchen erfolgen. Dementsprechend musste hierzu zunächst der Versuchsaufbau verändert werden, wie in Abbildung 38 dargestellt ist. Als Substrate wurden herkömmliche Glasobjektträger sowie Siliciumwafer eingesetzt, die vor ihrer Verwendung in einer 1:1-Mischung aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure erhitzt wurden, um Verunreinigungen zu entfernen. Gleichzeitig wurde die Oberfläche dahingehend modifiziert, dass sich nur noch Si-OH-Gruppen darauf befanden und dadurch polar wurde. Dies gibt den Carboxylgruppen der freien Ölsäure eine gute Koordinationsmöglichkeit, wodurch die unpolaren Kohlenwasserstoffketten dieser amphiphilen Moleküle von dem Substrat weg zeigen und so den hydrophoben  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikeln frei zugänglich sind, was deren Anlagerung bzw. Anordnung erleichtert.



**Abbildung 38:** Schematischer Versuchsaufbau zur Herstellung geordneter Multilagen von Eisenoxidnanopartikeln mittels langsamer Verdampfung des Lösungsmittels.

Für den Selbstanordnungsprozess wurde das Substrat aufrecht mit einem leichten Neigungswinkel in eine Dispersion der würfelförmigen Eisenoxidpartikel in Toluol getaucht. Um eine Verunreinigung durch Staubpartikel o.ä. sowie ein zu rasches Evaporieren des Lösungsmittels zu vermeiden, wurde das Reaktionsgefäß mit einer perforierten Alufolie abgedeckt und bei Raumtemperatur möglichst erschütterungsfrei über mehrere Tage hinweg stehen gelassen. Die Partikel aus der Lösung ordnen sich an der Grenzfläche zwischen Luft und Lösung auf dem Substrat an und bleiben durch das Verdunsten des Lösungsmittels daran haften. Um einen homogenen Film mit gleichbleibender Schichtdicke zu erhalten, ist es unbedingt nötig, dass die Nanopartikel mit einem geeigneten Lösungsmittel eine Dispersion bilden, die auch nach einem längeren Zeitraum noch stabil ist. Durch das „Wandern“ der Grenzfläche entsteht so nach und nach eine Schicht aus mehreren Nanopartikellagen über das ganze Substrat hinweg. Sobald das Lösungsmittel verdunstet ist, werden die Substrate zur vollständigen Trocknung für zwei Tage bei 120°C im Ofen gelagert. Analog wurde auch mit den sphärischen Eisenoxidnanopartikeln vorgegangen (vgl. Kapitel 4.3.3).

Zur Überprüfung der Homogenität und Dicke der entstandenen Schichten wurde das Querprofil (*cross section*) unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Dafür war es nötig, das Substrat in der Mitte zu brechen. In Abbildung 39 sind REM-Aufnahmen entlang einer solchen Bruchkante gezeigt.

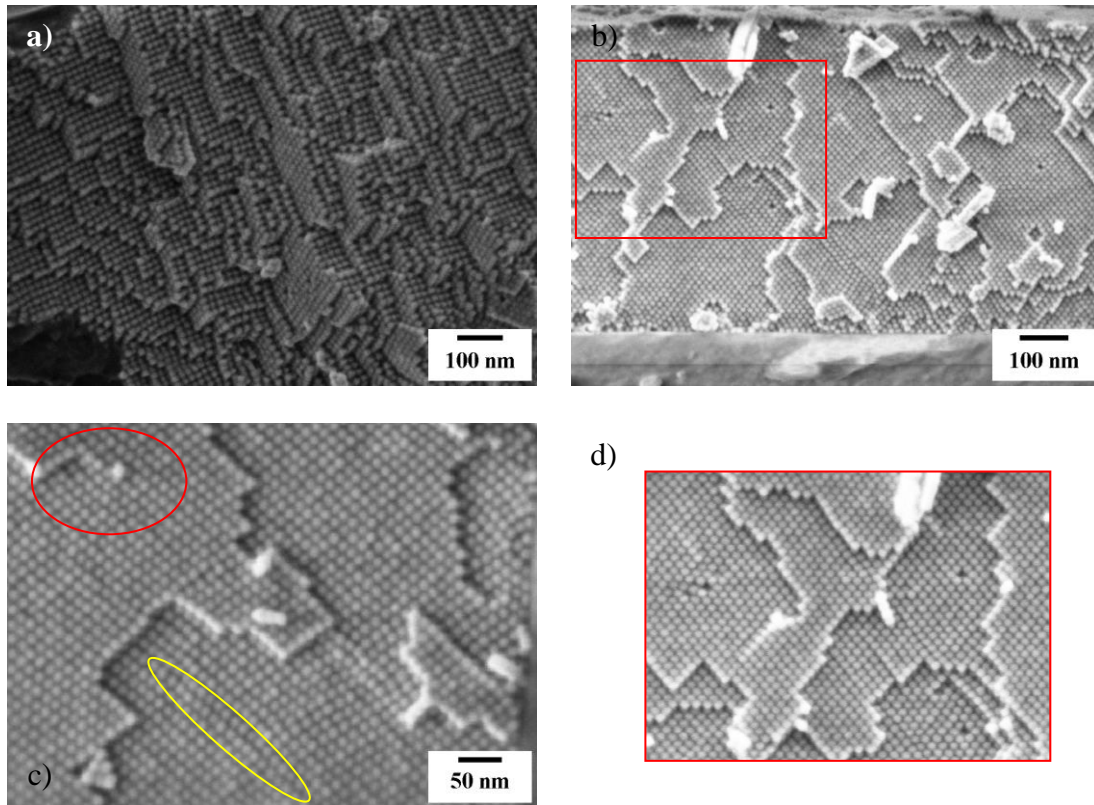


**Abbildung 39:** REM-Aufnahmen von Mesokristallen aus würfelförmigen Eisenoxidnanopartikeln. a)-c) Unterschiedliche Schichtdicken, d) Vergrößerung von b).

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 39 zeigen hochgeordnete Multilagen aus den würfelförmigen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikeln, die auch als Mesokristalle bezeichnet werden können. Die Dicke der Schichten ist abhängig von der Konzentration der verwendeten Nanopartikeldispersion, in den gezeigten Beispielen variiert sie zwischen 120 nm (a), 650 nm (b) bis zu 2,5-3  $\mu\text{m}$  (c).

Je nachdem, wie bei der Probenpräparation die Bruchkante gewählt wurde bzw. entstanden ist, kann der Kolloidkristall unter dem Rasterelektronenmikroskop entlang der Wachstumsrichtung oder in einem bestimmten Winkel dazu betrachtet werden (vgl. Abbildung 39a+b). Dabei lassen sich verschiedene Defekte feststellen, die auch bei dem Kristallwachstum von Festkörpern auftreten. Ein Nanopartikel kann daher quasi als „künstliches Atom“ angesehen werden. In Abbildung 40 sind einige Beispiele der auftretenden Defekte dargestellt.





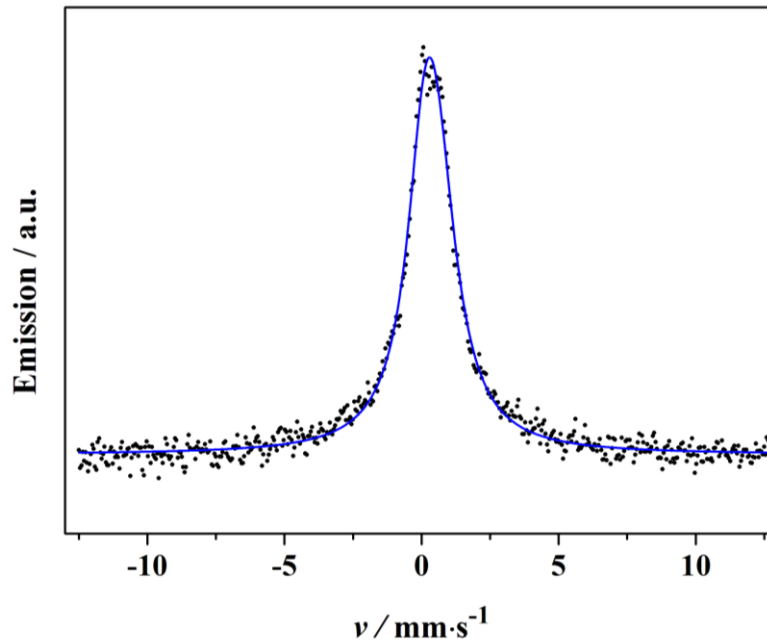
**Abbildung 40:** REM-Aufnahmen der Kolloidkristalle aus Eisenoxidwürfeln. a) Bruchkante des Si-Wafers nicht entlang der Wachstumsrichtung, b) Punktdefekte: Leerstellen im „Gitter“, c) Liniendefekt: Schrauben- (rot) und Stufenversetzung (gelb), d) Vergrößerung von b).

Ein häufig auftretender Defekt in den Kolloidkristallen ist die Leerstelle, ein Punktdefekt, der durch das Fehlen eines Eisenoxidwürfels in der Anordnung entsteht (vgl. Abbildung 40b bzw. 40d). In Abbildung 40c sind zwei Beispiele für Liniendefekte, eine Schrauben- sowie eine Stufenversetzung, zu sehen.

Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften solcher Kolloidkristalle wurde ein Kristall mit einer Schichtdicke von ca. 600 nm verwendet, der aus angeordneten Eisenoxidpartikeln einer Größe von 10,6 nm besteht, als Substrat diente ein Glasobjektträger.

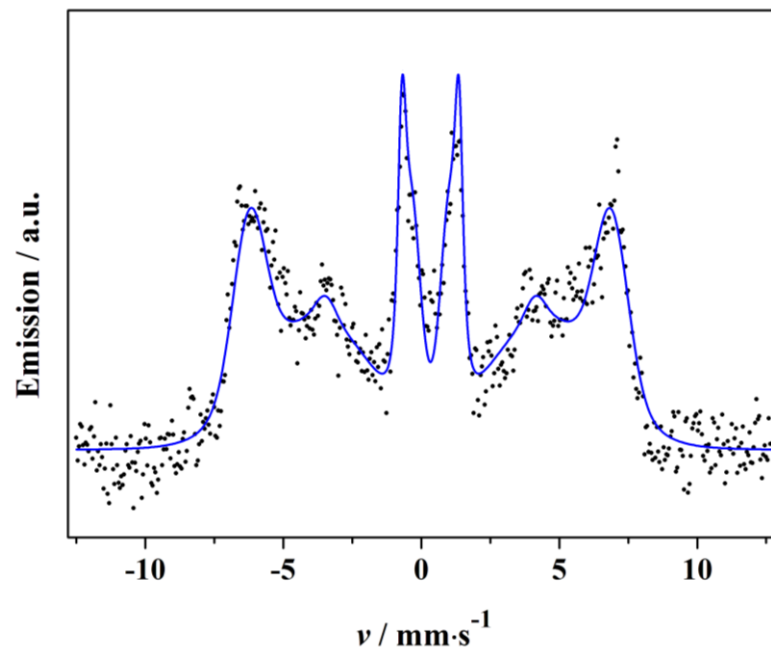
Zunächst sollte die strukturelle und magnetische Ordnung näher bestimmt werden. Als eine mögliche Methode für die Untersuchung der Oberfläche von Festkörpern eignet sich die sogenannte Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS). Im Gegensatz zur sonst üblichen Transmissionsgeometrie werden bei dieser Art der Mößbauerspektroskopie nicht die transmittierten  $\gamma$ -Quanten detektiert, sondern, wie der Name bereits vermuten lässt, von der Probe emittierte Konversionselektronen. Diese werden durch die

beim Übergang des Kerns vom angeregten in den Grundzustand ausgesendeten Gammastrahlen aus den inneren Schalen der Atomhülle herausgeschlagen.<sup>[30]</sup> In Abbildung 41 ist das Emissionsspektrum eines Kolloidkristalls gezeigt.



**Abbildung 41:** Mößbauerspektrum (CEMS) eines Mesokristalls aus würfelförmigen Eisenoxidpartikeln, aufgenommen bei einer Temperatur von 295 K.

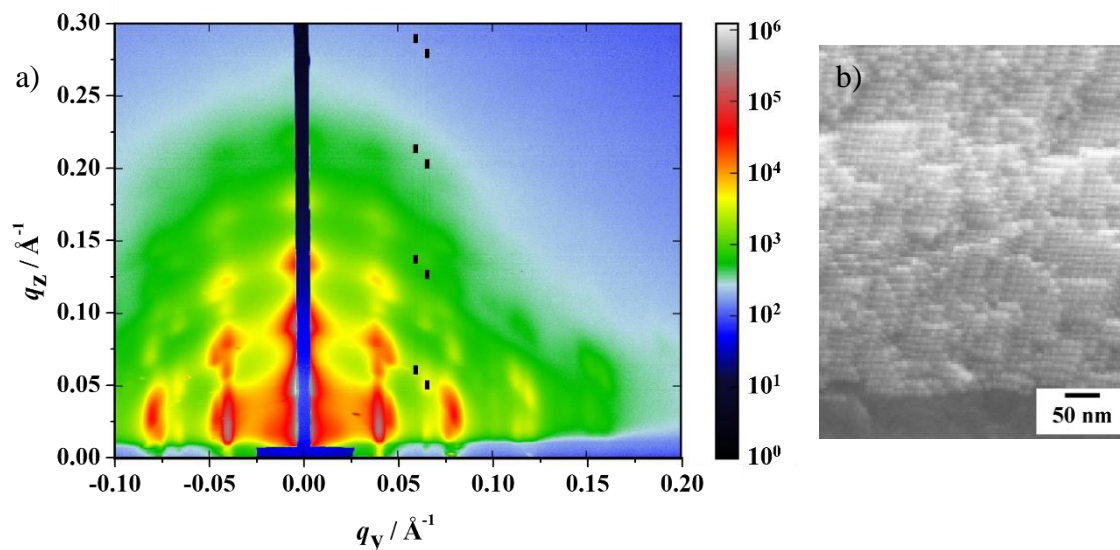
Wie bei den würfelförmigen Eisenoxidpartikel, die in Form eines Pulvers vermessen wurden (s. vorheriges Kapitel), ist auch hier nur ein durchschnittlicher Wert für die Dopplergeschwindigkeit zu beobachten. Die Ursache ist ebenfalls die gleiche: Da die Messung bei 295 K stattgefunden hat, besitzen die Elektronenspins genug thermische Energie, um so schnell in verschiedene Richtungen zu fluktuieren, dass die Hyperfeinaufspaltung zusammenbricht. Neben dem Absenken der Temperatur gibt es noch eine weitere Möglichkeit, dies zu unterbinden. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes (hier mit  $H = 1,6$  kOe) senkrecht zur Probenebene wird die Relaxation gestoppt und es kann ein Emissionsspektrum mit Hyperfeinaufspaltung erhalten werden (vgl. Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Mößbauerspektrum (CEMS) eines Mesokristalls aus würfelförmigen Eisenoxidpartikeln, aufgenommen bei einer Temperatur von 295 K und einem senkrecht zur Probenebene angelegten externen Magnetfeld einer Stärke von 1,6 kOe.

Leider lässt sich aufgrund der vorliegenden Daten keine Aussage darüber treffen, ob es eine weitreichende Ordnung in dem Kolloidkristall gibt, der zu einem verstärkten Magnetismus führt. Auch sind die Materialien in dieser Form nicht wie bei Wu *et al.*<sup>[39]</sup> beschrieben als magnetisches Speichermedium geeignet, da die magnetische Ordnung bei Raumtemperatur aufgehoben ist und eine mögliche Information somit verloren gehen würde. Für eine solche Anwendung müsste der Superkristall z. B. aus Partikeln aus einer Eisen-Cobalt-Legierung oder  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Nanopartikeln aufgebaut werden, da sie beide jeweils eine Blockierungstemperatur besitzen, die deutlich über der von den Eisenoxidwürfel liegen und auch bei Raumtemperatur ferro- bzw. ferrimagnetisches Verhalten zeigen.<sup>[39],[40]</sup> Eine andere Möglichkeit wäre die Verwendung von (Eisenoxid-)Partikeln mit einer (magnetokristallin) anisotroper Morphologie wie z. B. nadelförmiger Partikel.

Um Aufschluss über die Anordnung der Eisenoxidwürfel im Mesokristall zu erhalten, wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Sabrina Disch und Dominique Dresen von der Universität Köln GISAXS-Messungen vorgenommen (vgl. Abbildung 43a).

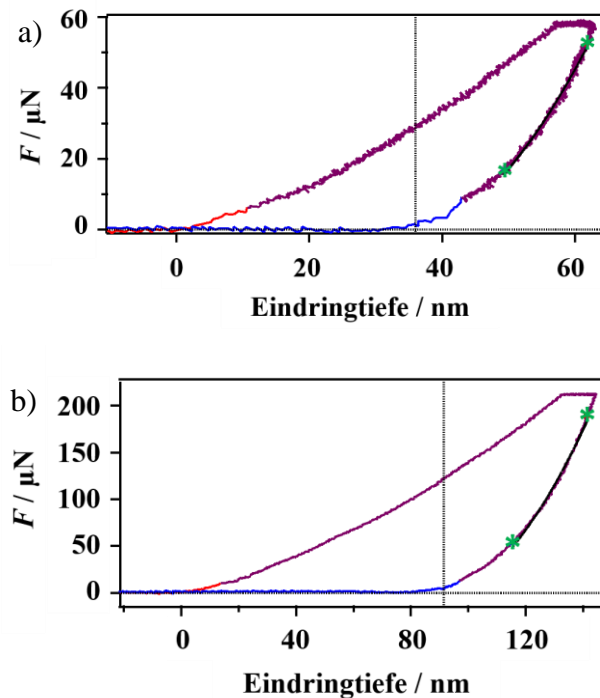


**Abbildung 43:** a) GISAXS-Messungen bei einem Einfallswinkel  $\alpha_i = 0,1^\circ$ , b) REM-Aufnahme der zugehörigen Probe.

Im Streubild sind viele Reflexe deutlich zu erkennen, was daraufhin weist, dass sich die Eisenoxidwürfel im Mesokristall kristallin angeordnet haben. Im dreidimensionalen Mittel entsprechen die beobachteten Reflexe einer tetragonal innenzentrierten Zelle mit den Gitterparametern  $a \approx 16$  nm und  $c \approx 31$  nm, was zu den Werten mesokristalliner Anordnungen ähnlicher kubischer  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln passt.<sup>[41],[42]</sup> Die elektronenmikroskopische Aufnahme (vgl. Abbildung 43b) des Kolloidkristalls im Querschnitt zeigt, dass die Orientierung des Kolloidkristalls nicht senkrecht zum Substrat ist. Für eine genauere Bestimmung der Vorzugsrichtung des Kolloidkristalls auf dem Substrat erfordert eine aufwendigere Analyse der Textur der Reflexe.<sup>[42]</sup>

Anhand eines Kolloidkristalls mit einer Schichtdicke von ca.  $2,8 \mu\text{m}$  wurden Nanoindentierungsmessungen vorgenommen, um die mechanische Härte und Verformbarkeit zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst eine Reihe von Kraftkurven mit unterschiedlichen maximalen Kräften ( $25 \mu\text{N}$ ,  $50 \mu\text{N}$ ,  $100 \mu\text{N}$  und  $200 \mu\text{N}$ ) aufgenommen, indem mit der Spitze eines Indenters in das Material hineingedrückt und die Eindringkraft in Abhängigkeit von der Eindringtiefe aufgezeichnet wurde. Für alle Messungen wurde die Kraft während einer Zeit von 5 Sekunden linear auf den jeweiligen maximalen Wert erhöht, dort

5 Sekunden gehalten und anschließend wieder innerhalb 5 Sekunden linear auf Null reduziert. In Abbildung 44 sind zwei typische Messkurven (50 bzw. 200  $\mu\text{N}$ ) dieser Serie gezeigt.

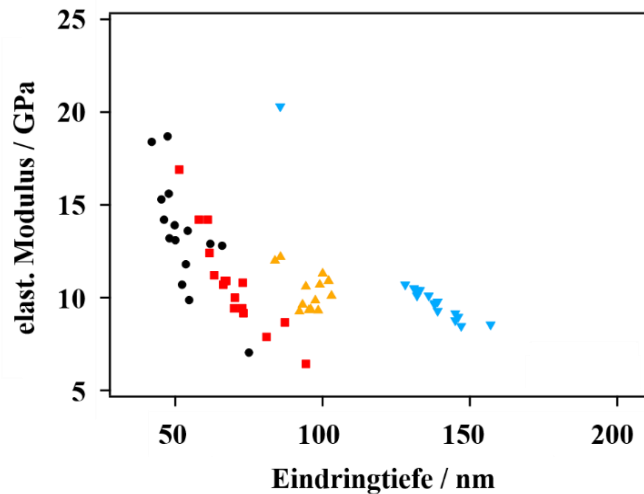


**Abbildung 44:** Kraftkurven in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters bei a) 50  $\mu\text{N}$  und b) 200  $\mu\text{N}$ .

Der obere Kurvenast gibt jeweils das Eindringen des Indenters wieder, der untere Kurvenverlauf gehört dementsprechend zum Herausziehen des Indenters aus der Probe. Die vertikal gestrichelte Linie gibt den (gefitteten) Punkt wieder, an dem der Indenter die Probe verlässt. Das Vorliegen einer Hysterese zwischen Erhöhen und anschließendem Erniedrigen der Kraft ist typisch für Materialien, die sich unter Belastung plastisch deformieren, d. h. die durch den Indenter verursachte Deformation bildet sich nur zu einem kleinen Teil zurück, wenn die Spitze die Oberfläche verlässt. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Kraft in der zurückziehenden Kurve bei einer endlichen Eindringtiefe auf Null fällt. In dieser Probe konnte praktisch keine Adhäsion zwischen Spitze und Probe festgestellt werden. Des Weiteren sollte die Schichtdicke dieses Mesokristalls ausreichend groß sein, um einen Substrateinfluss ausschließen zu können.

Die Anfangssteigung des unteren Astes einer Kraftkurve (in Abbildung 44 markiert durch die beiden grünen Sterne) wird dazu genutzt, um den elastischen Modulus zu bestimmen.

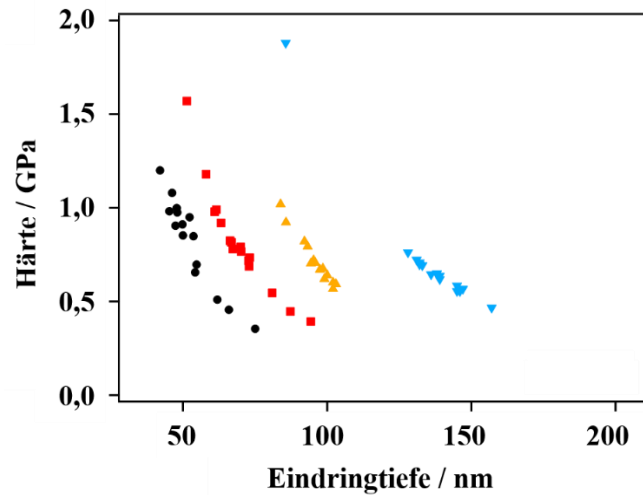
Dieser gibt an, welche Kraft dem Indenter beim Herausziehen aus der Probe entgegenwirkt. In Abbildung 45 ist der elastische Modulus in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für unterschiedliche Kräfte zwischen 25 und 200  $\mu\text{N}$  gezeigt.



**Abbildung 45:** Elastischer Modulus in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters, gemessen bei unterschiedlichen Kräften. Schwarz: 25  $\mu\text{N}$ , rot: 50  $\mu\text{N}$ , gelb: 100  $\mu\text{N}$ , blau: 200  $\mu\text{N}$ .

Die Werte für den elastischen Modulus weisen vor allem bei niedrigen Kräften (25  $\mu\text{N}$  und 50  $\mu\text{N}$ ) eine große Streuung auf, was jedoch typisch für diesen Kraftbereich ist und daher nicht unbedingt bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden sollte. Bei höheren Kräften (100  $\mu\text{N}$  und 200  $\mu\text{N}$ ) sind die Werte annähernd konstant für die unterschiedlichen Eindringtiefen, sie liegen durchschnittlich bei etwa 10 GPa. Die Streuung hier kommt durch die Rauigkeit der Oberfläche sowie eine mögliche Inhomogenität der Probe zustande.

Im Vergleich zum elastischen Modulus gibt die Härte die tatsächliche Deformation der Probe an und nicht nur den elastischen Anteil. Sie wird bestimmt aus dem Quotienten von maximaler Kraft und Kontaktfläche zwischen Probe und Indenter.<sup>[43]</sup> In Abbildung 46 ist die mechanische Härte des Kolloidkristalls in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters für unterschiedliche Kräfte zwischen 25 und 200  $\mu\text{N}$  dargestellt.



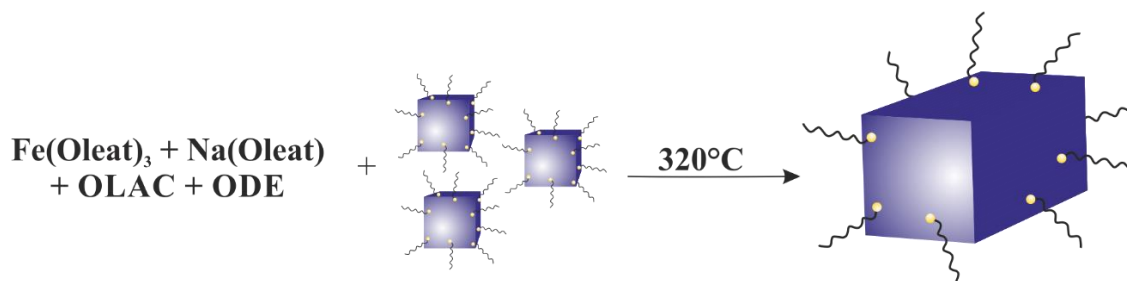
**Abbildung 46:** Abhängigkeit der mechanischen Härte von der Eindringtiefe des Indenters, gemessen bei unterschiedlichen Kräften. Schwarz: 25  $\mu\text{N}$ , rot: 50  $\mu\text{N}$ , gelb: 100  $\mu\text{N}$ , blau: 200  $\mu\text{N}$ .

Die mittlere Härte liegt im Bereich von 0,77 GPa. Bei Betrachtung der Kurvenverläufe fällt auf, dass bei derselben Kraft die Werte für die Härte bei einer größeren Eindringtiefe niedriger sind als bei einer geringeren Eindringtiefe. Dies ist jedoch keine Eigenschaft der Probe, sondern liegt in der Definition der Härte begründet, die den Widerstand eines Materials gegenüber dem Eindringen eines andern Körpers beschreibt.

## 4.2 Elongierte Eisenoxidnanowürfel

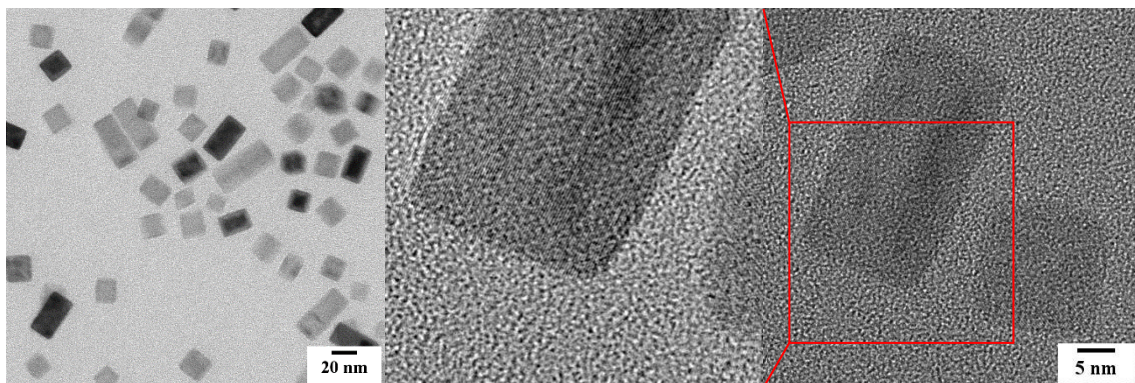
### 4.2.1 Synthese und Charakterisierung

In diesem Kapitel wird vorgestellt, was die erneute Umsetzung der würfelförmigen Eisenoxidpartikel aus dem vorherigen Kapitel mit Eisen- und Natriumoleat zur Folge hat. In einer sonst identischen Reaktion dienen die bereits fertigen Würfel hierbei als Nukleationskeime, auf die das bei der Zersetzung des Eisenoleats generierte Eisenoxid aufwachsen kann, anstelle neue Nukleationskeime und somit neue Partikel zu bilden. Der Syntheseweg ist in Abbildung 47 schematisch dargestellt.



**Abbildung 47:** Schematische Darstellung der Umsetzung von Eisenoxidwürfeln zu teilweise elongierten Partikeln.

Wie den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 48 entnommen werden kann, sind auf diese Weise drei unterschiedliche Partikelarten entstanden.



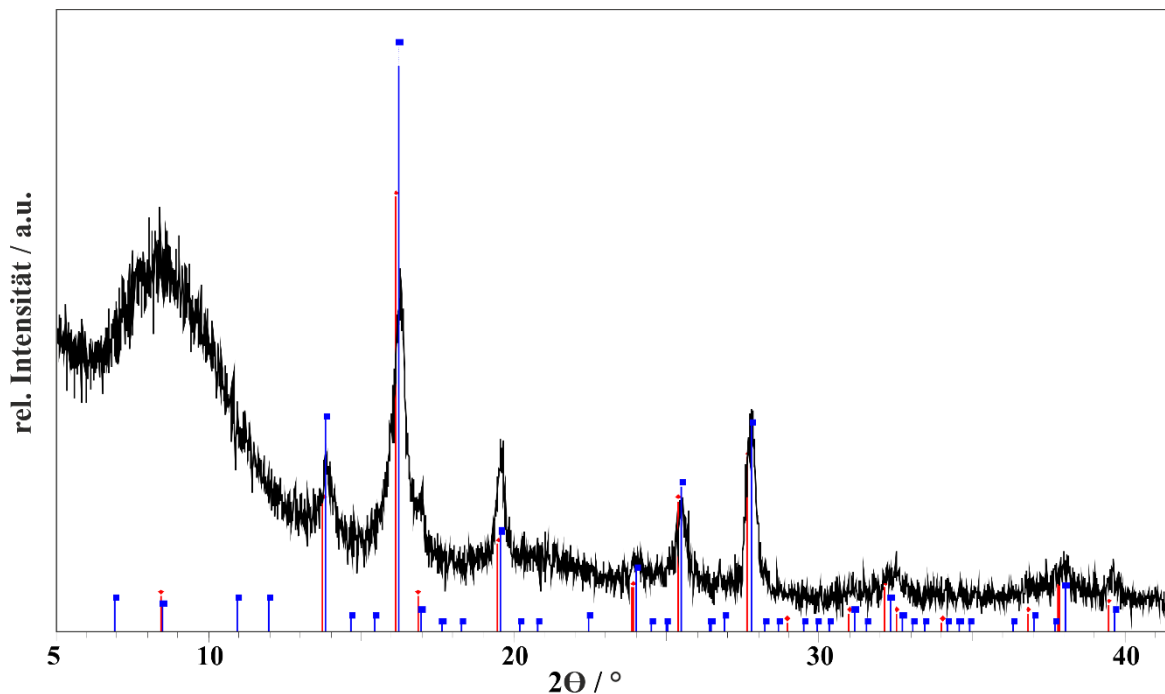
**Abbildung 48:** TEM- und HR-TEM-Aufnahmen von Eisenoxidwürfeln, die teilweise zu quaderförmigen Partikeln elongiert sind.

Zum einen existieren quasi unveränderte Eisenoxidwürfel, wie sie zu Beginn der Synthese eingesetzt wurden. Daneben gibt es einige deutlich kleinere würfelförmige Partikel,



die vermutlich neu entstanden sind. Bei der dritten und interessantesten Form handelt es sich um Würfel, die scheinbar durch die erneute Umsetzung mit dem Präkursor Eisenoleat entlang einer Richtung gewachsen sind. Dies ist zunächst etwas verwunderlich, da jede der sechs Würfelseiten von einer 100-Fläche begrenzt ist. Somit ist eigentlich keine Vorzugsfläche vorhanden, die das anisotrope Wachstum erklären könnte. Die Ursache, warum dennoch aus einem Teil der Würfel „Ziegelsteine“ entstehen, soll im Folgenden untersucht werden.

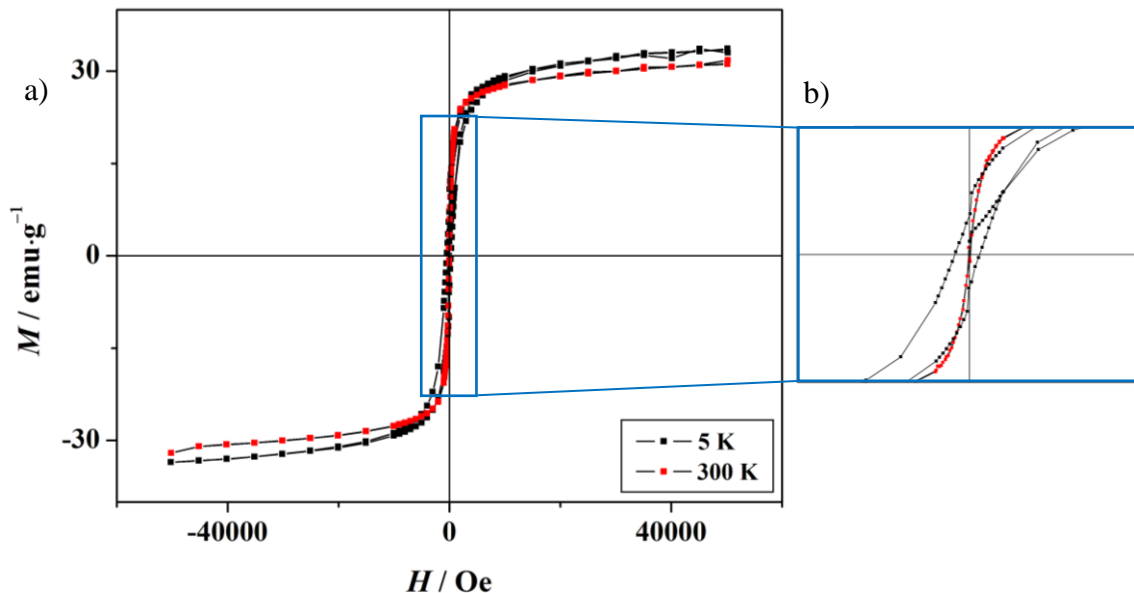
Zunächst wurde zur Bestimmung der strukturellen Zusammensetzung der Eisenoxidpartikel ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das in Abbildung 49 dargestellt ist.



**Abbildung 49:** Röntgenpulverdiffraktogramm der teilweise elongierten Eisenoxidpartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Magnetit, blau: Maghemit.<sup>[PDF-2]</sup>

Das Diffraktogramm weist aufgrund der Nanostrukturierung des Eisenoxids relativ breite Reflexe bei einem recht hohen Untergrund auf, wodurch sich die Phasenanalyse schwierig gestaltet. Aus den in Kapitel 2.4 bereits erläuterten Gründen lassen sich jedem der auftretenden Bragg-Reflexe die Beugungsmaxima sowohl von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als auch  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zuordnen. Es kann also nicht eindeutig festgestellt werden, ob es sich bei dem Eisenoxid um Magnetit, Maghemit oder um eine Mischung aus beiden handelt. Der amorphe Untergrund im 2-Theta-Bereich zwischen 7 und  $12^\circ$  kommt durch das Scotch® Tape zustande, auf dem die Pulverproben präpariert wurden.

Die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxidpartikel wurden mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. Die erhaltenen Hysterese- und FC-ZFC-Kurven sind in den Abbildungen 50 und 51 dargestellt.

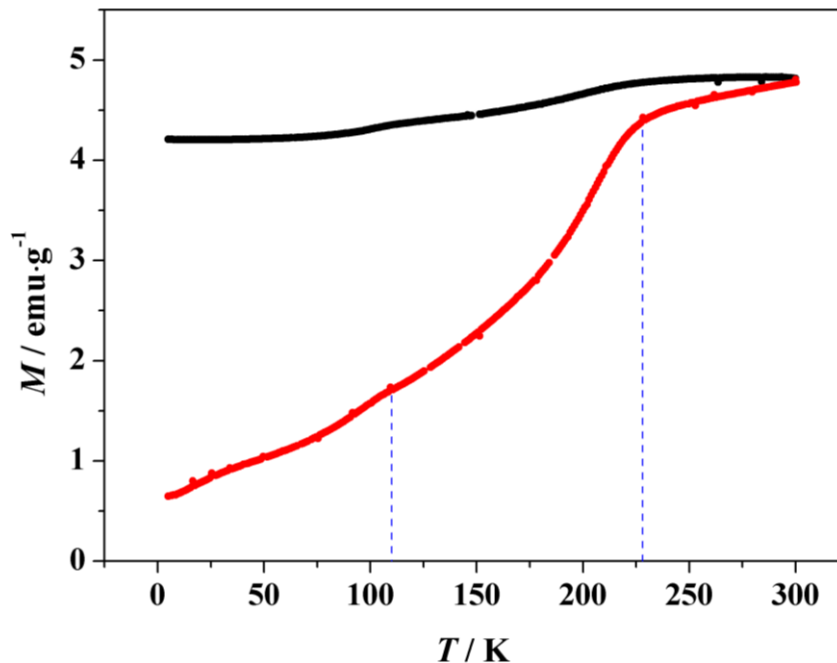


**Abbildung 50:** a) Magnetisierung der elongierten Eisenoxidwürfel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von  $\pm 5000$  Oe.

Der Verlauf der beiden Hysteresekurven dieser Eisenoxidpartikel weist wie bei den  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Würfeln auf ein superparamagnetisches Verhalten hin, die bei einer Temperatur von 5 K gemessene Hysterese zeigt eine – wenn auch geringe – Remanenz, die Koerzitivfeldstärke beträgt ca. 400 Oe. Die maximale Magnetisierung liegt bei etwa 31  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  bei  $T = 300$  K bzw. 33  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  bei  $T = 5$  K und befindet sich somit erwartungsgemäß im Bereich des Wertes für die Eisenoxidwürfel aus dem vorherigen Kapitel (vgl. Abbildung 21).

Durch die SQUID-Messungen wird der Eindruck, den die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bereits erweckt haben, bestätigt, dass sich die würfelförmigen Eisenoxidpartikel während der Synthese nur teilweise zu quaderförmigen Partikeln entwickelt haben. Der Verlauf der FC- und ZFC-Kurven (vgl. Abbildung 51) weist zwei lokale Maxima auf, was bedeutet, dass sich die vermessene Probe aus zwei Partikelsorten unterschiedlicher Größe zusammensetzt. Die beiden Maxima liegen bei einer Temperatur von 110 K bzw. 228 K, was gut zu den kleineren würfelförmigen und den größeren elongierten Par-

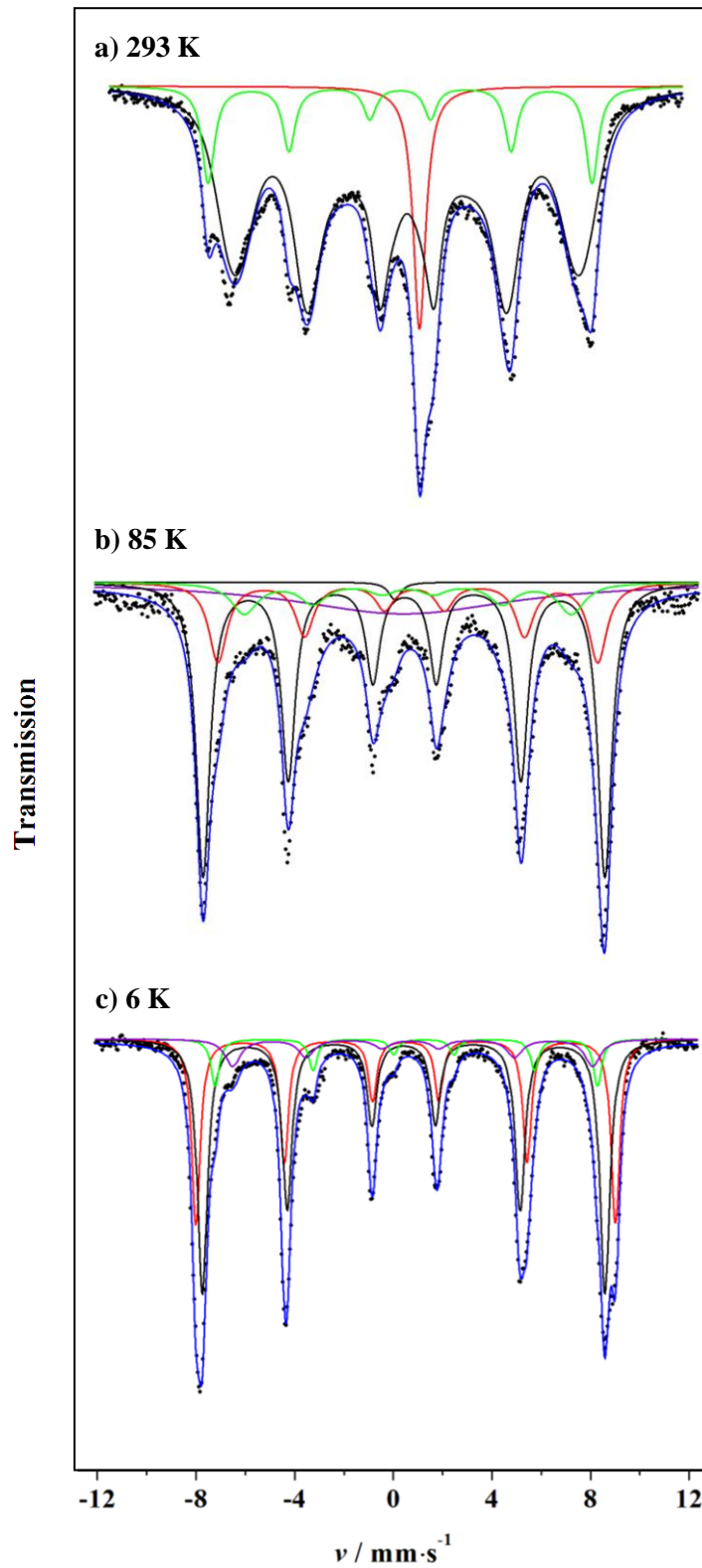
tikeln (ca. 40 nm lang) passt, wenn berücksichtigt wird, dass die rein würfelförmigen Eisenoxidpartikel aus dem vorherigen Kapitel, die mit 14,5 nm eine Größe dazwischen haben, eine Blockierungstemperatur von  $T_B = 153$  K aufweisen.



**Abbildung 51:** Magnetisierung der elongierten Eisenoxidwürfel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve.

Im Zuge der weiteren Charakterisierung wurden Mößbauermessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 52 dargestellt.

Alle drei Spektren weisen die erwartete, für Magnetit bzw. Maghemit typische Sextettaufspaltung auf. Beim Vergleich fällt auf, dass die Banden mit zunehmender Temperatur weniger ausgeprägt und auch breiter werden. Ursache hierfür ist, dass ab einer bestimmten Temperatur die thermische Energie so hoch ist, dass die Energiebarriere  $KV$  überschritten wird und es zu einem dynamischen Spinrelaxationsprozess kommt (vgl. Kapitel 2.3). Bei 293 K wird deutlich, dass sich die Banden langsam in Richtung einer einzigen Bande mit Duplettaufspaltung zusammenschieben, die bei noch höheren Temperaturen entstehen würde. Im Vergleich zu den rein würfelförmigen Partikeln aus dem vorherigen Kapitel ist bei gleicher Temperatur jedoch eine viel deutlichere Aufspaltung zu erkennen, was durch die größere Anisotropie der elongierten Würfel zustande kommt.



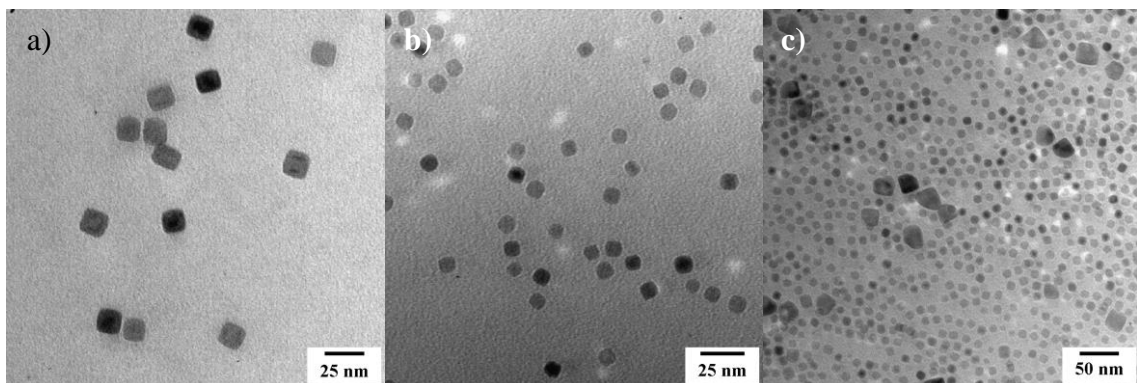
**Abbildung 52:** Mößbauerspektren von elongierten Eisenoxidwürfeln, gemessen bei verschiedenen Temperaturen. a) 293 K, b) 85 K und c) 6 K.

Anhand des Mößbauerspektrums, das bei 6 K aufgenommen wurde (Abbildung 52c), kann aufgrund der fehlenden Duplettaufspaltung, wie es bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei vier Banden der Fall wäre, darauf geschlossen werden, dass die (elongierten) Würfel (nach wie vor) aus Maghemit bestehen. Allerdings weisen der grüne und der violette Fit auf eine weitere Eisenoxidphase neben Maghemit hin, die jedoch nicht näher spezifiziert werden konnte.

#### 4.2.2 Einfluss verschiedener Alkalimetalle auf die Morphologie der Eisenoxidwürfel

Ähnlich wie bei den würfelförmigen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikeln (vgl. Kapitel 4.1.2) soll an dieser Stelle der Einfluss verschiedener Alkalimetalle auf die Entstehung der elongierten Eisenoxidwürfel bzw. der Einfluss auf die nachträgliche Formänderung bestehender Eisenoxidwürfel untersucht werden. Hierzu wurde das Natriumoleat in der Synthese durch äquimolare Mengen von Natriumcitrat, Lithium- bzw. Kaliumoleat ersetzt. In den Abbildungen 53 bis 55 sind jeweils elektronenmikroskopische Aufnahmen der nach der Umsetzung erhaltenen Partikeln sowie zum Vergleich die eingesetzten Eisenoxidwürfel gezeigt.

##### Lithiumoleat

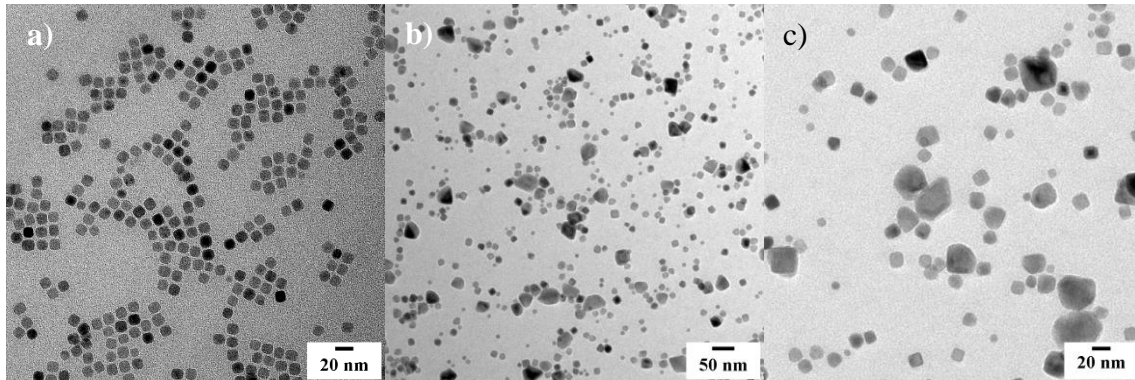


**Abbildung 53:** TEM-Aufnahmen von a) den ursprünglichen Eisenoxidwürfeln und b+c) diesen Würfeln nach der Umsetzung mit Eisen- und Lithiumoleat.

Den TEM-Aufnahmen ist zu entnehmen, dass die Ecken der ursprünglichen Eisenoxidwürfel durch die Umsetzung mit Lithiumoleat etwas abgerundet wurden, was auch zur Verringerung ihrer Größe führte (Abbildung 53b). Des Weiteren sind keine „ziegelsteinartigen“ Partikel, aber viele kleine Partikel vorhanden (Abbildung 53c), d. h. die aus dem

zugesetzten Eisenoleat generierten Eisenatome/-ionen sind nicht auf den bereits existierenden Würfeln aufgewachsen, sondern es sind entweder neue Nukleationskeime und daraus eigenständige Partikel entstanden oder die vorhandenen Würfeln haben sich teilweise aufgelöst.

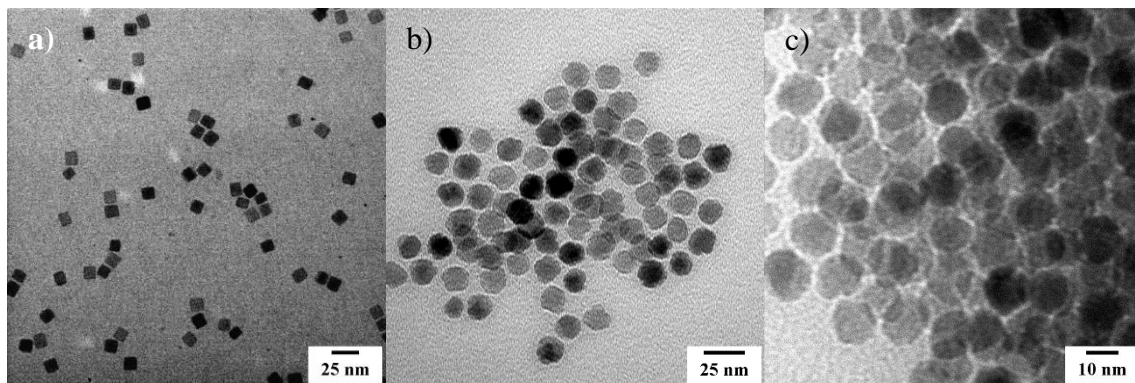
### Kaliumoleat



**Abbildung 54:** TEM-Aufnahmen von a) den ursprünglichen Eisenoxidwürfeln und b+c) diesen Würfeln nach der Umsetzung mit Eisen- und Kaliumoleat.

Die Umsetzung der Eisenoxidwürfel mit Kaliumoleat anstelle von Natriumoleat führt zu ähnlichen Ergebnissen wie bei Lithiumoleat, hier sind ebenfalls keine quaderähnlichen Partikel entstanden. Die Ecken der eingesetzten Würfel sind im Vergleich zu vorher etwas abgerundet, zudem sind neue kleine, runde Partikel sowie bis zu 50 nm große Partikel mit einer undefinierbaren Form vorhanden. Letztere können durch Koaleszenz mehrerer Partikel oder durch das Aufwachsen von Eisen(oxid), das aus dem neuen Oleat generiert wurde, auf die eingesetzten Würfel gebildet worden sein.

### Natriumcitrat



**Abbildung 55:** TEM-Aufnahmen von a) den ursprünglichen Eisenoxidwürfeln und b+c) diesen Würfeln nach der Umsetzung mit Eisenoleat unter dem Einfluss von Natriumcitrat.

Infolge des Ersatzes von Natriumoleat durch Natriumcitrat sind scheinbar keine neuen Partikel entstanden bzw. können anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht von den bereits vorhandenen Eisenoxidpartikeln unterschieden werden. Jedoch hat sich die Morphologie der bei der Synthese eingesetzten Nanowürfel verändert. Scheinbar wurde Material von den Ecken und Kanten der Würfel abgetragen, sodass die Partikel nur wenig facettiert bzw. sphärisch erscheinen.

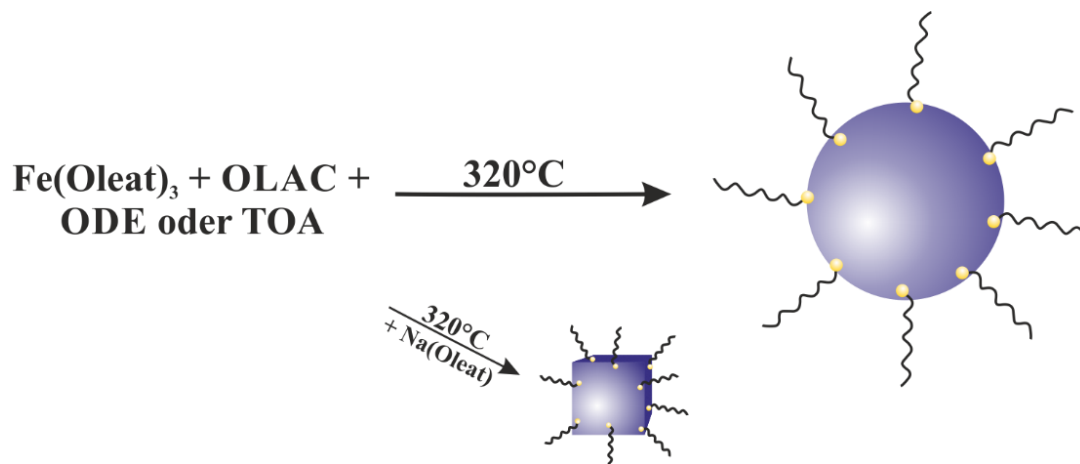
Wie bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Alkaliolate bzw. Natriumverbindungen auf die Morphologie der Eisenoxidwürfel kann auch hier abschließend festgehalten werden, dass für eine erfolgreiche Synthese der elongierten Würfel die Anwesenheit von Natriumoleat während der Reaktion essentiell ist. Sowohl der Zusatz der Lithium- und Kaliumanaloga als auch die Zugabe von Natrium in Form von Natriumcitrat veränderten die Morphologie der Würfel auf eine andere, nicht gewünschte Weise.

Trotz umfangreicher Untersuchung konnte nicht eindeutig geklärt werden, was zu dem anisotropen Wachstum der Würfel zu ziegelsteinartigen Partikeln führte. Die Ergebnisse der strukturellen Analyse der würfelförmigen Partikel auf Basis des hochauflösenden Röntgenpulverdiffraktogramms (vgl. Kapitel 4.1.1) legen nahe, dass die Ursache in der Struktur der Würfel zu suchen ist. Vermutlich werden aus dem Teil der Eisenoxidwürfel, die aus mehrere Kristallitdomänen bestehen, die elongierten Partikel, wohingegen die Würfel mit nur einer Kristallitdomäne unverändert bleiben bzw. lediglich etwas größer werden. Dies würde auch erklären, warum nie alle Würfel eine Charge zu elongierten Partikel geworden sind.

### 4.3 Sphärische Eisenoxidpartikel

#### 4.3.1 Synthese und Charakterisierung

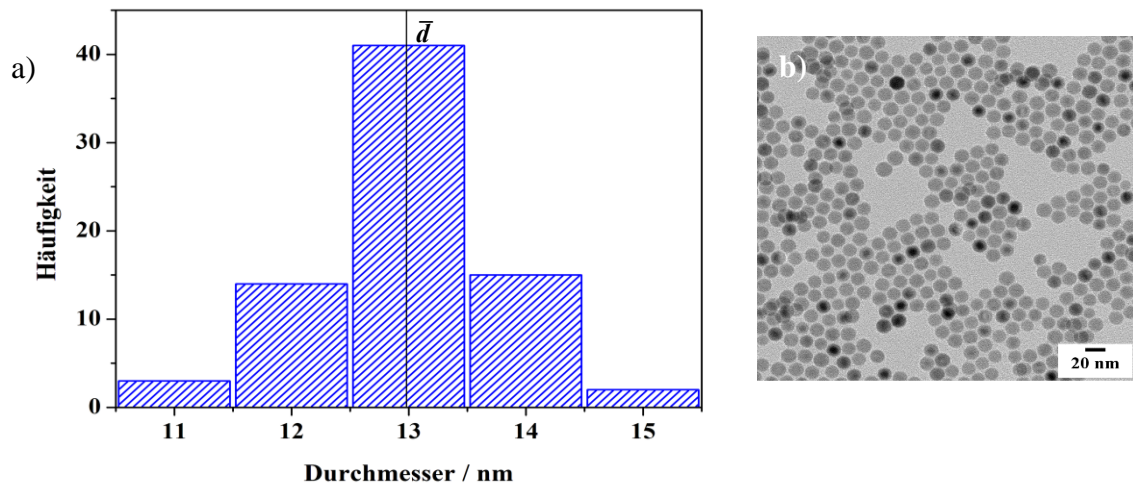
Der Einfluss von Natrium auf die Morphologie der Eisenoxidpartikel wurde im vorhergehenden Kapitel eingehend diskutiert. Wird die Synthese analog zur Würfelsynthese, aber ohne den Zusatz von Natriumoleat durchgeführt, werden monodisperse sphärische Nanopartikel erhalten (vgl. Abbildung 56).



**Abbildung 56:** Schematische Darstellung der Synthese von sphärischen Eisenoxidnanopartikeln.

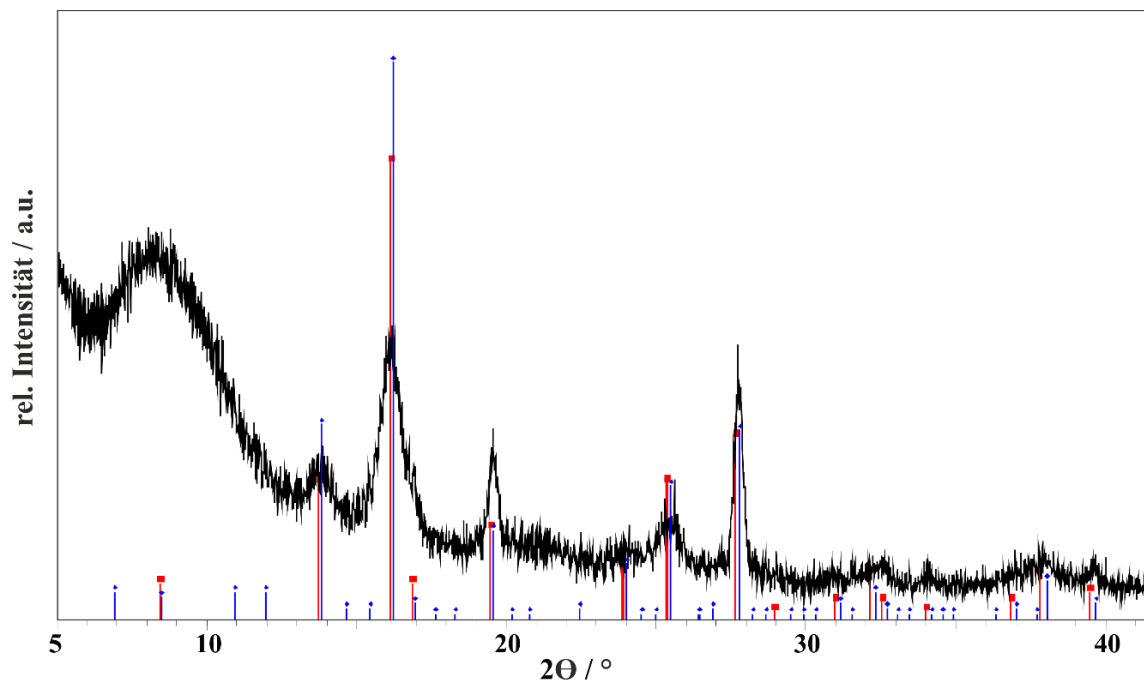
Durch den Austausch des Lösungsmittels Octadecen (ODE) durch Trioctylamin (TOA) kann die Reaktion aufgrund des höheren Siedepunkts von TOA (365 °C) bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, was zu größeren Partikeln führt. Näheres hierzu wird im nachfolgenden Kapitel erläutert. Eine Größenbestimmung von Partikeln aus einer typischen Synthese mit TOA als Lösungsmittel wurde mit Hilfe des Programms ImageJ anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen durchgeführt. Daraus ergab sich eine durchschnittliche Größe der sphärischen Nanopartikel von 13,0 nm mit einer Standardabweichung von 5,8 %, wonach die Partikel als monodispers angesehen werden können (vgl. Abbildung 57).





**Abbildung 57:** a) Größenverteilung sphärischer Eisenoxidpartikel, b) zugehörige TEM-Aufnahme.

Zur Bestimmung der strukturellen Zusammensetzung der sphärischen Eisenoxidpartikel wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das in Abbildung 58 gezeigt ist.

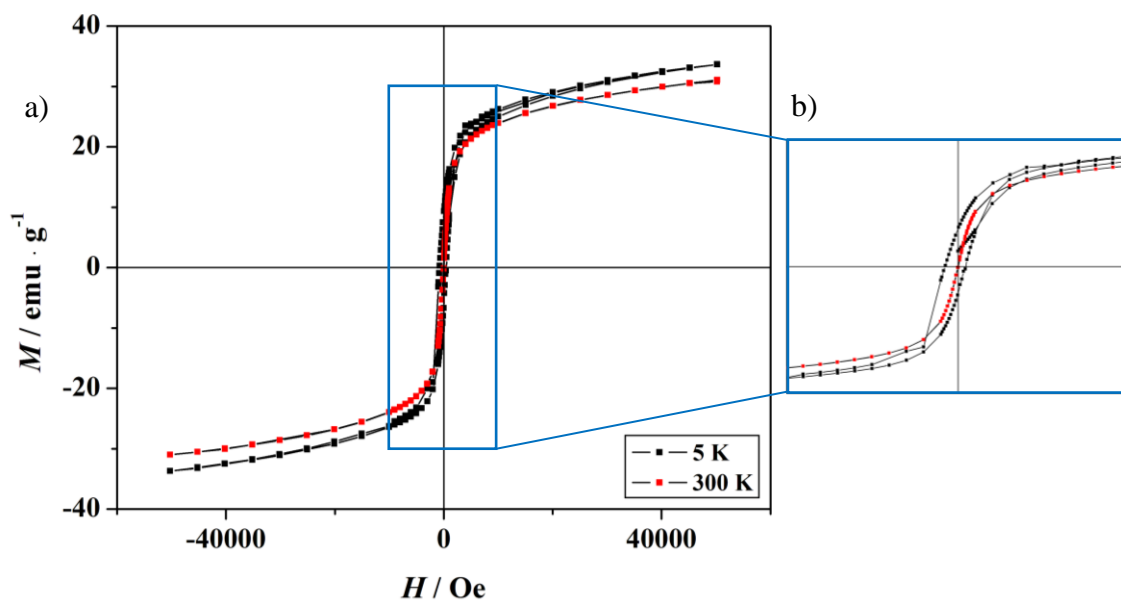


**Abbildung 58:** Röntgenpulverdiffraktogramm der sphärischen Eisenoxidpartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Magnetit, blau: Maghemit.<sup>[PDF-2]</sup>

Ähnlich wie bei Eisenoxidwürfeln in den vorherigen Kapiteln ist es aufgrund der Reflexbreite bei gleichzeitig vorliegender struktureller Ähnlichkeit von Magnetit und Maghemit

nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, aus welchem der Oxide die Partikel bestehen. Daher bleibt es auch in diesem Fall bei der allgemeinen Bezeichnung  $\text{Fe}_x\text{O}$  anstelle von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Die magnetischen Eigenschaften der sphärischen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel wurden mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. In Abbildung 59 ist die Magnetisierung in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Magnetfeld bei Raumtemperatur sowie bei 5 K gezeigt. Die durchschnittliche Größe der verwendeten Partikel betrug etwa 10,5 nm.

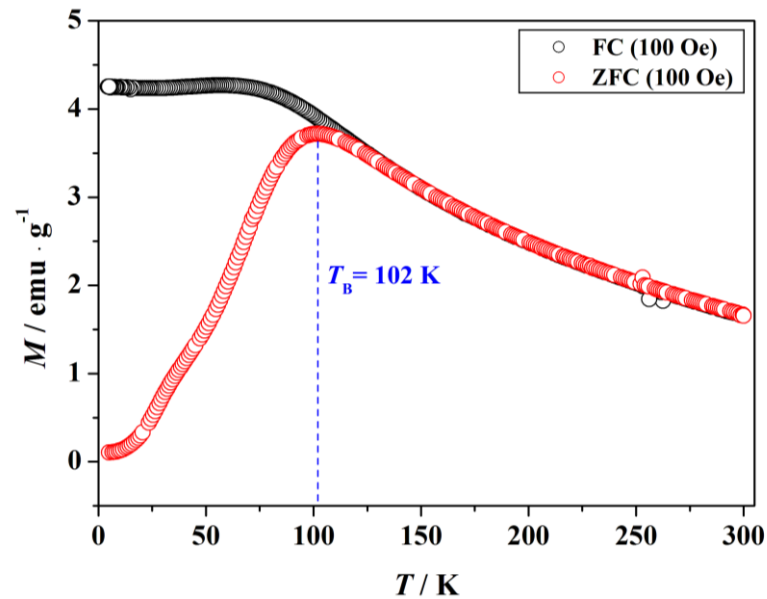


**Abbildung 59:** a) Magnetisierung der sphärischen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von  $\pm 10000$  Oe.

Die maximale Magnetisierung der sphärischen Eisenoxidpartikel beträgt etwa  $30 \text{ emu/g}$  bei Raumtemperatur, bei 5 K ist sie mit  $33 \text{ emu/g}$  etwas größer. Generell anzumerken ist an dieser Stelle, dass die Werte für die Magnetisierung von Nanopartikeln in der Regel niedriger sind als die des Bulkmaterials. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, dass die organische Komponente der Nanopartikel in Form von Oberflächenliganden einen recht großen Anteil der Partikelgesamtmass ausmacht und so den eigentlichen Messwert deutlich verringert.

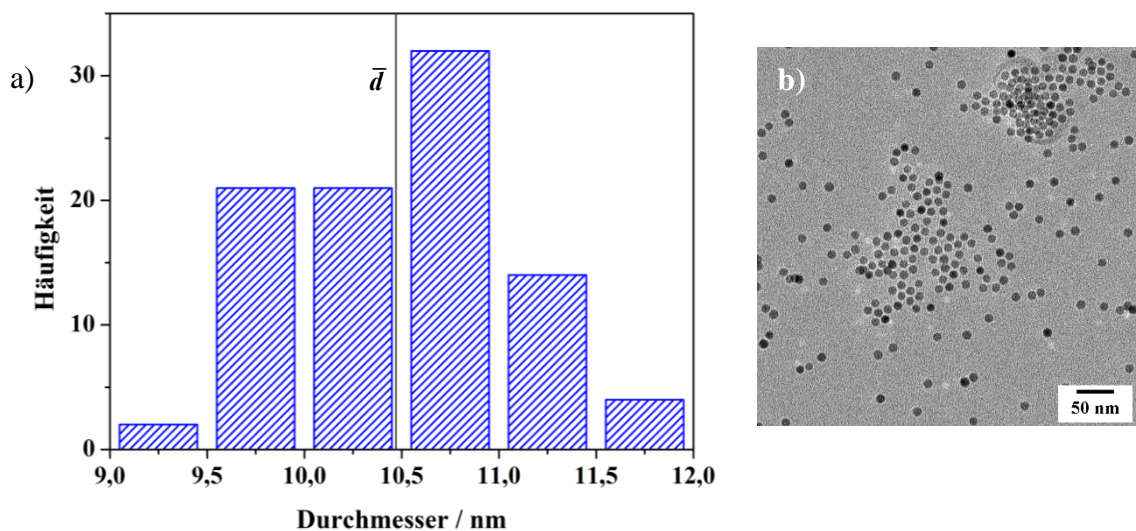
Ebenso wie die Eisenoxidwürfel zeigen auch die sphärischen Eisenoxidpartikel superparamagnetisches Verhalten, d. h. es ist keine Remanenz in der Raumtemperaturhysterese vorhanden. Die Hysterese bei 5 K weist dagegen eine Koerzitivfeldstärke von ca.  $600 \text{ Oe}$ .

Aus der ZFC-Kurve (vgl. Abbildung 60) wurde eine Blockierungstemperatur von  $T_B = 102$  K bestimmt.



**Abbildung 60:** Magnetisierung der sphärischen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve.

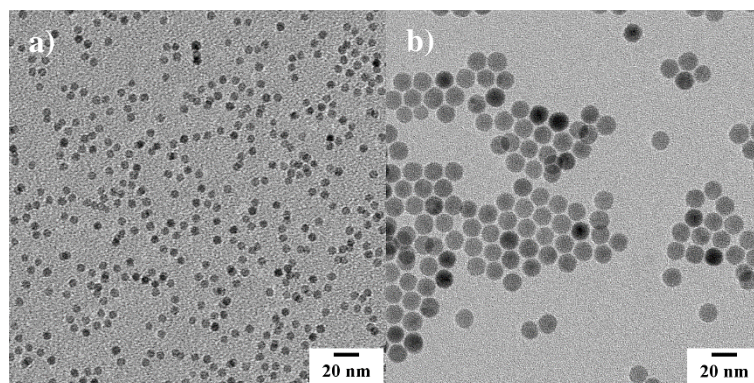
Das schmale Maximum deutet auf eine enge Größenverteilung der sphärischen Eisenoxidpartikel hin, was durch das anhand von TEM-Aufnahmen erstellte Histogramm in Abbildung 61 bestätigt wird.



**Abbildung 61:** a) Größenverteilung der sphärischen Eisenoxidpartikel, mit denen die magnetischen Messungen durchgeführt wurden, b) zugehörige TEM-Aufnahme.

### 4.3.2 Variation der Syntheseparameter und deren Auswirkung auf die Morphologie der Partikel

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angedeutet, führt der Ersatz des Lösungsmittels ODE durch TOA bei sonst identischen Synthesebedingungen zu größeren Eisenoxidpartikeln. Wie entscheidend der Einfluss des Lösungsmittel auf die Partikelgröße ist, kann den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 62 entnommen werden.



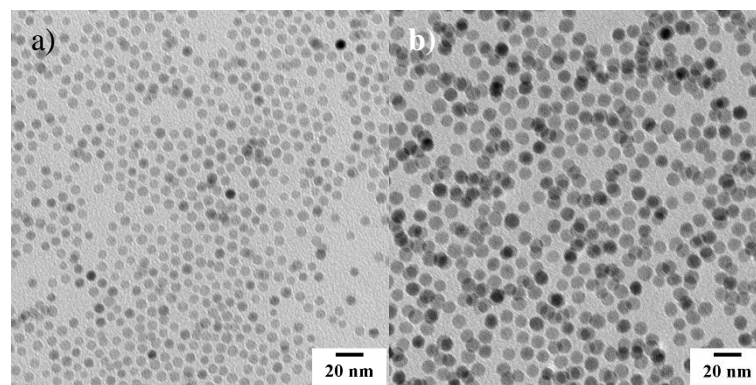
**Abbildung 62:** TEM-Aufnahmen von sphärischen Eisenoxidpartikeln zur Veranschaulichung des Lösungsmittelleffektes auf die Partikelgröße. Reaktion in a) ODE und b) TOA.

Im vorliegenden Beispiel wurden aus einer Synthese in ODE Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 5,3 nm erhalten, während der Durchmesser bei der identischen Reaktion in TOA 14,3 nm betrug. Somit konnte alleine durch den Austausch des Lösungsmittels mit einer Synthese bei derselben Temperatur (320 °C) und aus demselben Eisenoleat eine Vergrößerung der Partikel von 9 nm erreicht werden.

Außer der Variation des Lösungsmittels gibt es einige weitere Parameter und Methoden, die die Größe der sphärischen Eisenoxidpartikel beeinflussen können und von denen im Nachfolgenden einige näher erläutert werden.

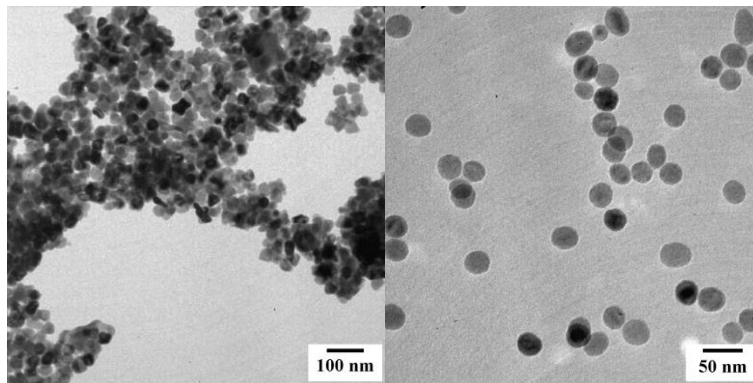
Allgemein gilt, dass die Partikel mit abnehmender Konzentration des Liganden (Ölsäure) größer werden, da weniger Moleküle zu Verfügung stehen, die die Oberfläche, von der bei kleinen Partikel aufgrund des größeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses mehr vorhanden ist, stabilisieren können.

Kleine sphärische  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikel können mit Hilfe der Methode des keimvermittelten Wachstums vergrößert werden, indem bereits hergestellte Partikel vor Beginn der Synthese zu der sonst identischen Reaktionsmischung hinzugegeben werden. Aus dem Eisenoleat erfolgt bei Überschreiten der Zersetzungstemperatur nicht wie sonst der Einsatz der Nukleation, vielmehr dienen die vorhandenen Eisenoxidpartikel als Nukleationskeime, auf die eine neue Schicht Eisenoxid aufwächst und so zur Vergrößerung der Partikel führt. Diese Methode ist ein klassisches Beispiel für die Trennung des Nukleationsprozesses vom Wachstum der Partikel. In Abbildung 63 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Beispiels gezeigt, bei dem 6,0 nm große Partikel auf diese Art um etwa 2,4 nm auf einen Durchmesser von 8,4 nm vergrößert werden konnten. Der Vergrößerungsprozess kann mehrfach mit derselben Partikelcharge durchgeführt werden, ohne große Einbußen bezüglich der Monodispersität hinnehmen zu müssen.



**Abbildung 63:** TEM-Aufnahmen von vergrößerten Eisenoxidpartikeln durch Aufwachsen von Oleat auf fertige  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel nach der Methode des keimvermittelten Wachstums. Partikel a) vor und b) nach der Vergrößerung.

Neben Temperatur und Lösungsmittel hat auch das Eisenoleat einen großen Einfluss auf die Morphologie und die Größenverteilung der Partikel. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 64 zeigen, dass die Kombination von zwei verschiedenen Eisenoleaten nicht empfehlenswert ist, da als Ergebnis unförmige und polydisperse Partikel erhalten werden können.



**Abbildung 64:** TEM-Aufnahme von zwei verschiedenen Eisenoxidpartikelproben, die jeweils aus zwei unterschiedlichen Eisenoleaten hergestellt wurden.

Wie Bronstein *et al.*<sup>[44]</sup> berichteten, liegt die Ursache hierfür darin begründet, dass jedes Eisenoleat eine etwas andere Zersetzungstemperatur hat. Diese ist wiederum abhängig von der Struktur des Eisenoleats, bei dem es sich in der Regel nicht um die simple Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{Oleat})_3$  handelt. Denn bedingt durch den Herstellungs- und Aufreinigungsprozess (Details s. Kapitel 3.2.1), bei dem mehrere Lösungsmittel (Hexan, EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH) zum Einsatz kommen, entstehen verschiedene Komplexe aus dem Zentrion Eisen, den Ölsäureanionen sowie Lösungsmittelmolekülen. Die Carboxylatgruppe der Ölsäure kann hierbei als verbrückender Ligand fungieren, sodass sich mehrkernige Komplexe bilden. Falls Lösungsmittelmoleküle in den Eisen-Oleat-Komplex eingebaut sind, lassen sich diese auch durch Trocknen des Produkts im Vakuum nicht entfernen. All diese möglichen Varianten haben zur Folge, dass jede Charge des hergestellten Eisenoleats eine individuelle Zersetzungstemperatur besitzt. Werden nun zwei Oleate mit unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen für eine Partikelsynthese gemischt, bedeutet das, dass der Beginn des Nukleationsprozesses nicht klar definiert ist, wodurch inhomogene und polydisperse Partikelproben entstehen.

### 4.3.3 Anwendungen der sphärischen Eisenoxidpartikel

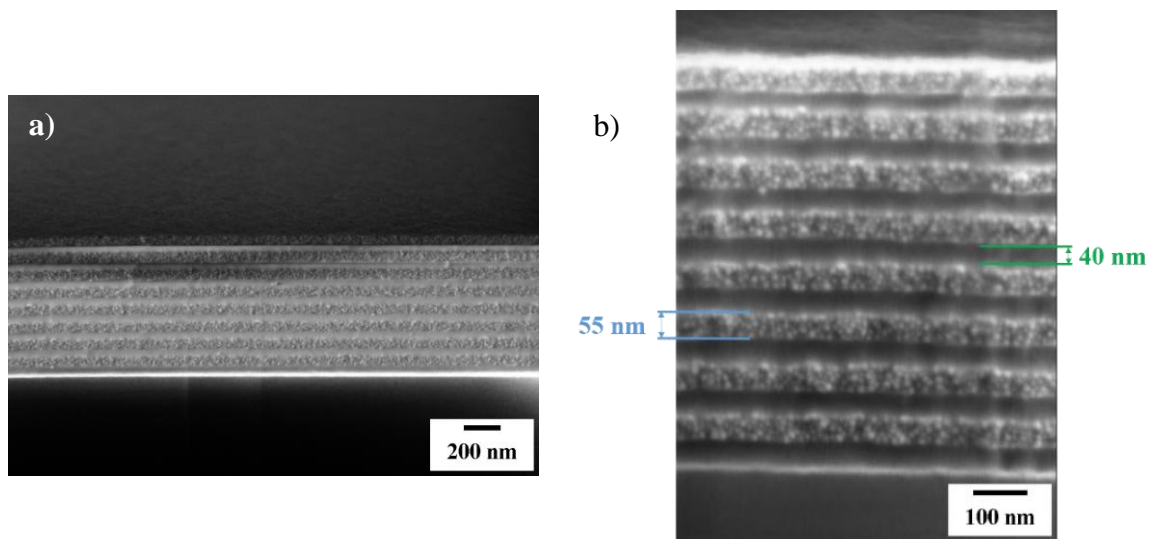
#### A) Hybridmaterialien

In Zusammenarbeit mit Eugen Schechtel (ebenfalls aus dem Arbeitskreis Tremel der JGU Mainz) wurden die sphärischen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel verwendet, um geschichtete Nanokomposite, sogenannte Bragg-Stapel, herzustellen. Bei einem Bragg-Stapel handelt es sich um ein Übergitter (*superlattice*), das aus dünnen, alternierenden Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindices besteht, also eine eindimensionale Periodizität aufweist.<sup>[45]</sup> Ziel für die spätere Anwendung dieser Hybridmaterialien ist es, phononische Kristalle zu erhalten, die „taub“ für bestimmte Frequenzen sind, was bedeutet, dass einige Schallwellen den Kristall nicht passieren können.

Nachfolgend soll anhand eines Beispiels kurz das Herstellungsverfahren eines Bragg-Stapels vorgestellt werden. Neben den sphärischen Eisenoxidpartikeln als „harte“ Komponente wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) als „weiche“ Komponente eingesetzt.

Die Schichten werden mittels Rotationsbeschichtungsverfahren (*spin coating*) auf ein Substrat, in diesem Fall ein Siliciumwafer, aufgebracht. Dieses Verfahren setzt eine hohe Monodispersität sowie eine hervorragende Löslichkeit der verwendeten Nanopartikel in einem geeigneten Lösungsmittel voraus. Es wird abwechselnd eine Lösung aus PMMA in Essigsäureethylester (EtOAc) bzw. eine Dispersion der Nanopartikel in Hexan in den Rotationsbeschichter (*spin coater*) eingebracht. Nach jedem Aufbringen einer Schicht wird das Substrat für einige Zeit im Ofen getrocknet, um beim Auftragen der nächsten Schicht ein Ablösen der darunterliegenden Schicht zu vermeiden. Diese Gefahr besteht aufgrund der Mischbarkeit der verwendeten Lösungsmittel Hexan und EtOAc, wodurch beide aufgetragene Komponenten abgelöst werden können, obwohl sowohl PMMA als auch die Nanopartikel sonst nur in jeweils einem der beiden Flüssigkeiten löslich sind.

Für die Bestimmung der Schichtdicken sowie für die Überprüfung der Homogenität der Probe wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen vom Querschnitt des Substrats gemacht. In Abbildung 65 ist ein Beispiel für einen Bragg-Stapel aus je 8 Schichten PMMA und Eisenoxidpartikeln gezeigt. Die hier verwendeten  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel sind mit Ölsäure funktionalisiert und haben einen Durchmesser von 10,6 nm ( $\pm 0,7$  nm).



**Abbildung 65:** REM-Aufnahmen von Bragg-Stapeln mit je 8 Schichten aus PMMA und sphärischen Eisenoxidpartikeln.

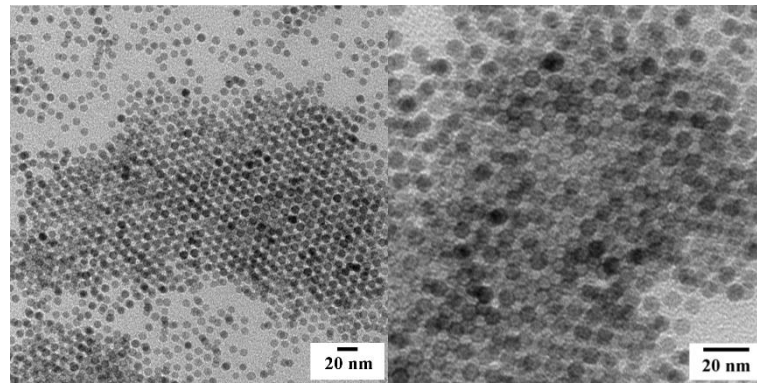
Die Polymerschichten des untersuchten Bragg-Stapels sind jeweils ca. 40 nm dick. Die Höhe der dazwischenliegenden Nanopartikelschichten beträgt etwa 55 nm, was bedeutet, dass sie aus 5 Multilag aus Partikeln besteht, wenn berücksichtigt wird, dass die Partikel einen Durchmesser von etwa 10,6 nm haben. Die Schichtdicken können durch verschiedene Parameter des Herstellungsverfahrens wie z. B. der Polymer- bzw. Partikelkonzentration variiert werden.

Weitere Ausführungen zu diesem Thema wie beispielsweise Aussagen über eine mögliche Ordnung der Partikel innerhalb der Schichten oder Messungen zu den physikalischen Eigenschaften (BLS-Spektroskopie, Nanoindentierung, etc.) finden sich in der Arbeit von Eugen Schechtel.

## B) Selbstanordnung

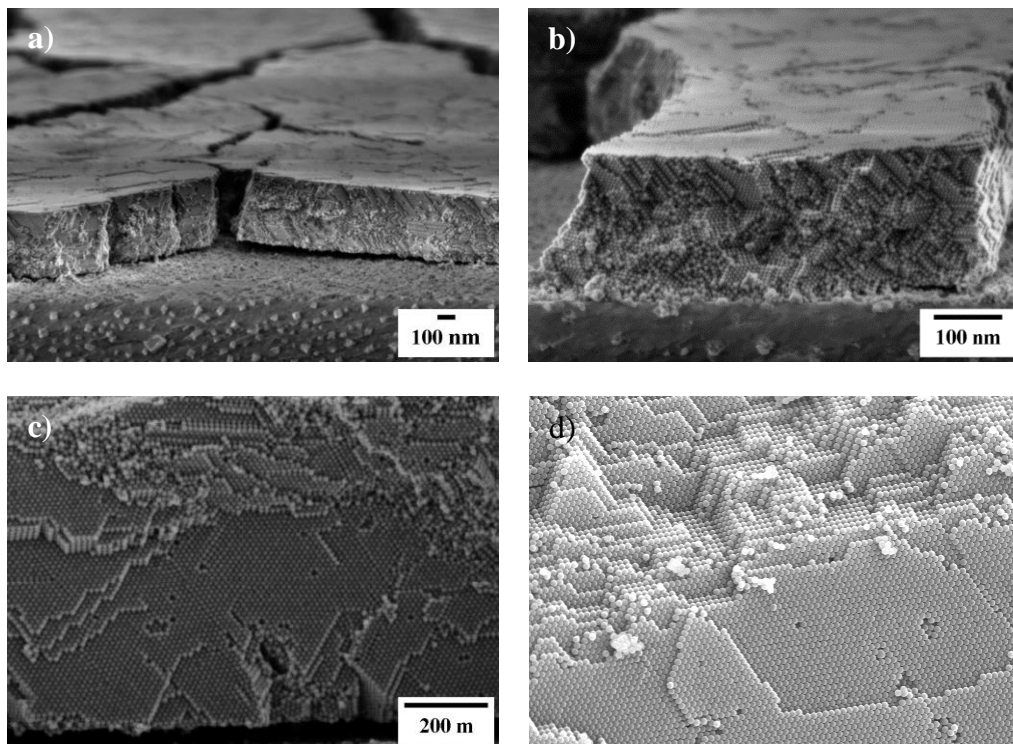
Wie auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 66 zu sehen ist, zeigen die sphärischen ähnlich wie die würfelförmigen Eisenoxidpartikel eine Tendenz zur Selbstorganisation auf dem TEM-Grid. Aus diesem Grund wurde auch mit diesen Partikeln versucht, einen Kolloidkristall auf einem Siliciumwafer herzustellen, wobei die Vorgehensweise der der würfelförmigen Eisenoxidpartikeln aus Kapitel 4.1.4 entsprach.





**Abbildung 66:** TEM-Aufnahme von sphärischen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikeln, die sich in Überstrukturen angeordnet haben.

Den REM-Aufnahmen in Abbildung 67 ist zu entnehmen, dass sich offensichtlich auch die sphärischen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel für den Aufbau von Kolloidkristallen eignen.



**Abbildung 67:** REM-Aufnahmen von a-c) selbst-angeordneten sphärischen Eisenoxidnanopartikeln auf einem Siliciumwafer, d) der Struktur eines künstlichen Opals (mit Genehmigung von C. López<sup>[46]</sup>).

Auffällig ist, dass sich die Schicht aus den selbstorganisierten Partikeln zum Teil von dem Substrat ablöst. Gleichzeitig sind Risse entstanden, die die Partikelschicht schollenartig

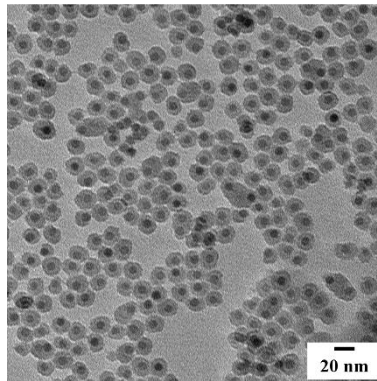
in ca. 5-10  $\mu\text{m}^2$  große Bruchstücke unterteilen. Sowohl das Ablösen als auch die Schollenbildung können als Folge von Trocknungseffekten gesehen werden.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der selbstangeordneten sphärischen Eisenoxidpartikel erinnern sehr stark an die Struktur von Opal, einem amorphen Mineral aus hydratisiertem Kieselgel ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Die Kügelchen aus Kieselgel sind mit 150-400 nm zwar deutlich größer als die  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikel, ordnen sich aber ebenfalls regelmäßig an und bilden eine dichte Packung.<sup>[47]</sup>

### C) Isotopenmarkierte sphärische Eisenoxidpartikel ( $\text{SiO}_2@^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ )

Mit der fortschreitenden Entwicklung der Nanowissenschaften in den letzten Jahren werden gleichzeitig auch neue Anforderungen an die Analytik gestellt. So muss beispielsweise eine sensitive Möglichkeit gefunden werden, um Nanopartikel nachweisen und quantifizieren, aber dabei noch von den umgebungsbedingten Elementen und Verbindungen in der zu untersuchenden Matrix unterscheiden zu können. Eine geeignete Analysetechnik hierfür scheint die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zu sein, die an eine asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) angeschlossen ist. Hiermit kann mit hoher Selektivität und Sensitivität über einen weiten Partikelgrößenbereich hinweg eine hohe Auftrennung erzielt sowie das Isotopenverhältnis eines Elements bestimmt werden. Für die Entwicklung einer darauf basierenden Methode zur gleichzeitigen Markierung und Trennung von Eisenoxidpartikeln in einer natürlichen Matrix wurden im Rahmen einer Kooperation mit Björn Meermann von der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz mit  $^{57}\text{Fe}$  angereicherte sphärische Eisenoxidnanopartikel hergestellt. Die isotopenmarkierten Partikel ermöglichen aufgrund ihres charakteristischen Fingerprints eine eindeutige Unterscheidung von Eisen mit einer natürlichen Isotopenzusammensetzung während der Detektion.

Ausgehend von metallischem  $^{57}\text{Fe}$  wurde zunächst, wie in Kapitel 3.2.12 beschrieben, Eisenoleat hergestellt, das dann zu isotopenmarkierten Partikeln umgesetzt wurde. Für die erforderliche Wasserlöslichkeit erhielten die Partikel eine Silicahülle ( $\text{SiO}_2@^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ ), wie in Abbildung 68 zu sehen ist. Details zu den analytischen Methoden und Erkenntnissen finden sich in dem zugehörigen Journalartikel.<sup>[48]</sup>



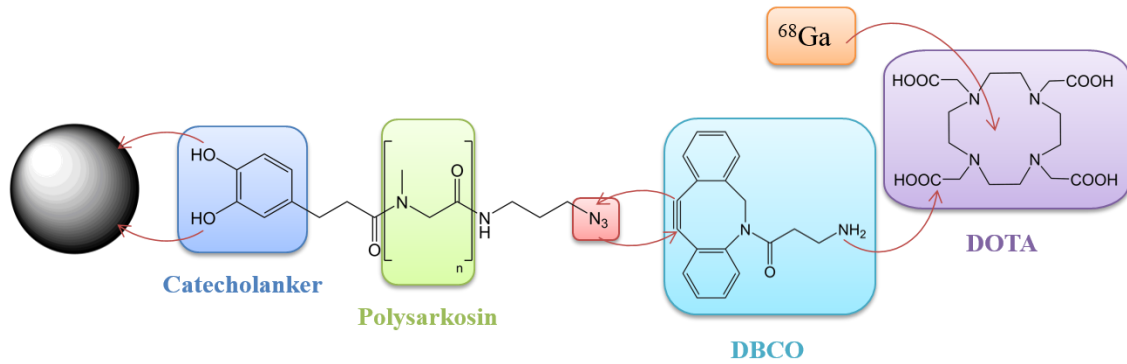
**Abbildung 68:** TEM-Aufnahme von  $\text{SiO}_2@^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikeln.

#### D) Funktionalisierung mit Dopa-Polysarkosin-Azid

Wie bereits beschrieben, gibt es neben der Umhüllung der Eisenoxidpartikel mit  $\text{SiO}_2$  auch die Möglichkeit, hydrophobe Oberflächenliganden (OLAM, OLAC) durch ein wasserlösliches Polymer auszutauschen. Eine Alternative zu dem in Kapitel 2.2 gezeigten Catechol-PEG-Polymer stellen Polysarkosine dar, die sich von der nicht-proteinogenen Aminosäure Sarkosin (*N*-Methylglycin) ableiten.

In Abbildung 69 ist die Struktur eines verwendeten Polysarkosinverteilers dargestellt, der von Michael Berger und Kristina Klinker aus dem AK Zentel, Institut für Organische Chemie der Uni Mainz, synthetisiert wurde. Dieses Polymer besteht aus einem Catecholanker (in Abbildung 69 blau markiert), über den das Polymer an die Partikeloberfläche koordinieren kann, aus dem hydrophilen Sarkosinmittelteil (grün) sowie aus einer  $\text{N}_3$ -Funktion (rot) am Ende. Die Azidgruppe bietet die Möglichkeit, mit Hilfe der sogenannten „Klick-Chemie“ relativ leicht weitere Moleküle anzukoppeln. In Zusammenarbeit mit Katharina Stockhofe aus dem AK Rösch, Institut für Kernchemie der Uni Mainz, wurde auf diese Weise die Dreifachbindung des DBCO (Dibenzocyclooctinamin, 3-Amino-1-(11,12-didehydrodibenzo[b,f]-azocin-5(6H)-yl)-1-propanon, türkis) über eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit der Azidgruppe des Polysarkosins verbunden. Am anderen Ende des DBCO befindet sich eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe, die über eine Amidbindung mit einer der vier Säuregruppen des Chelators DOTA (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure, violett) verknüpft werden kann.

Durch das Einbringen von radioaktivem Gallium ( $^{68}\text{Ga}$ ) in den vierzähligen Chelator DOTA wird das System aus magnetischem Nanopartikel und hydrophilem, biokompatiblen Polymer so erweitert, dass in Zukunft ein kombiniertes Bildgebungsverfahren aus PET und MRT in (lebenden) Organismen ermöglicht werden soll.



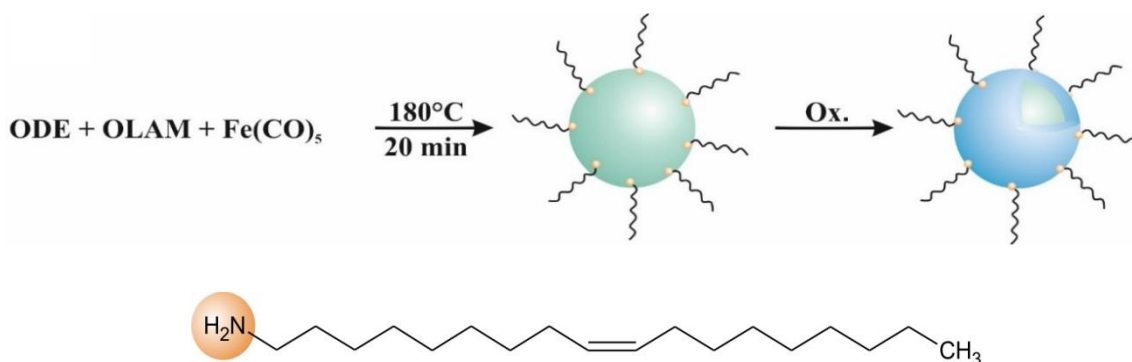
**Abbildung 69:** Schematischer Aufbau des mehrteiligen Systems aus Nanopartikel (schwarz), wasserlöslichem Polysarkosin und Chelator-Gallium-Komplex.

## 4.4 Kern-Schale-Partikel

Nanopartikel können auch aus mehr als einem Material bestehen. Dabei kann die zweite Komponente an einer Stelle auf dem Kern der ersten aufwachsen, sodass ein Heterodimer entsteht (vgl. Kapitel 4.6) oder den Kern vollständig umschließen, wie es bei den Kern-Schale-Partikeln in diesem Kapitel der Fall ist. Voraussetzung für die Entstehung solcher Kern-Schale-Partikel ist, dass die beiden Komponenten ähnliche Gitterkonstanten aufweisen und so epitaktisches Wachstum ermöglicht wird.

### 4.4.1 Synthese und Charakterisierung

Nachfolgend wird die Synthese von Kern-Schale-Partikeln vorgestellt, die aus einem Eisenkern mit einer Eisenoxidhülle bestehen. Das zugehörige Reaktionsschema findet sich in Abbildung 70.



**Abbildung 70:** Schematische Darstellung der Synthese von Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikeln mit dem Oberflächenliganden Oleylamin.

Die Herstellung der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Partikel erfolgt via *Hot-Injection*-Methode. Hierbei wird der Präkursor Eisenpentacarbonyl in ein 180 °C heißes Gemisch aus dem Lösungsmittel Octadecen und dem Oberflächenliganden Oleylamin gegeben. Da sich Fe(CO)<sub>5</sub> bei diesen Temperaturen bereits zersetzt, wird mit der Zugabe schlagartig eine große Anzahl an Eisenatomen frei, aus denen sich die Nukleationskeime bilden. Wie in Kapitel 2 beschrieben, führt diese rasche Keimbildung zu einer engen Größenverteilung der späteren Nanopartikel (s. Abbildung 71). Bei Kontakt mit (Luft-)Sauerstoff bilden die Eisenpartikel

sofort eine schützende Oxidschicht aus, wodurch erst die eigentlichen Kern-Schale-Partikel entstehen.

Auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 71 ist der dunklere Eisenkern aufgrund seines höheren Z-Kontrastes deutlich von der Schale aus Eisenoxid zu unterscheiden.

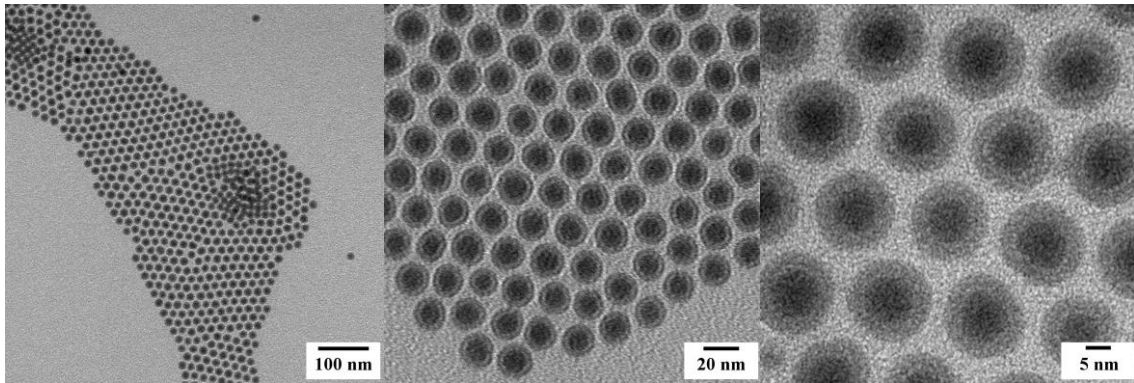


Abbildung 71: TEM-Aufnahmen von Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikeln.

Eine Größenbestimmung der Partikel mit Hilfe des Programms ImageJ ergab einen Durchmesser der Kern-Schale-Partikel von 15,3 nm mit einer Standardabweichung von 5,6%, der Eisenkern war durchschnittlich 8,8 nm groß. Aufgrund der engen Größenverteilung (vgl. Abbildung 72a) können die Partikel als monodispers angesehen werden und diese Monodispersität führt dazu, dass sich die Partikel auf dem TEM-Grid hexagonal anordnen. In manchen Bereichen reicht die Anordnung sogar über mehrere Lagen hinweg, sodass eine Art Dichtestpackung entsteht, wie auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 72b zu sehen ist.

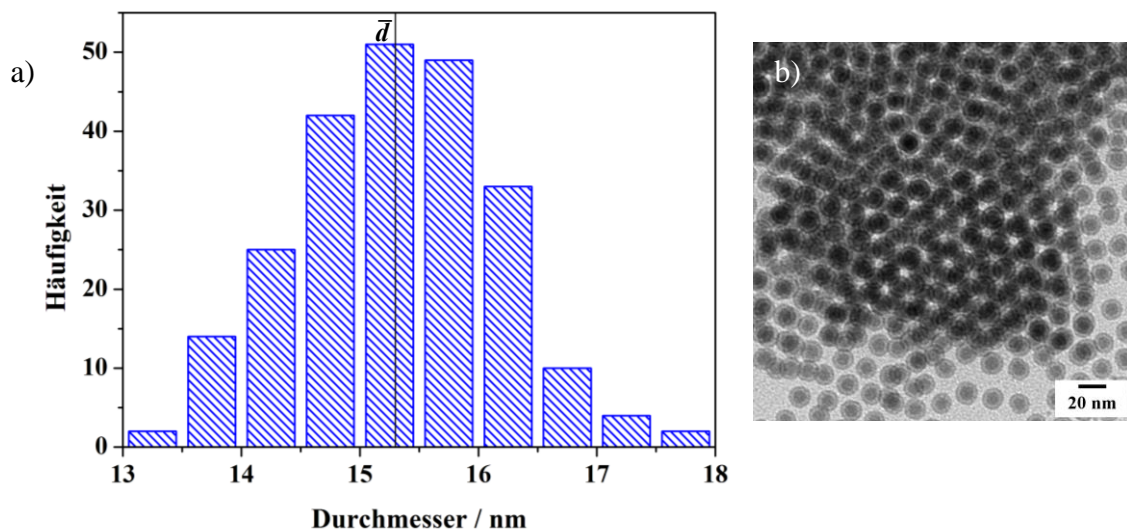
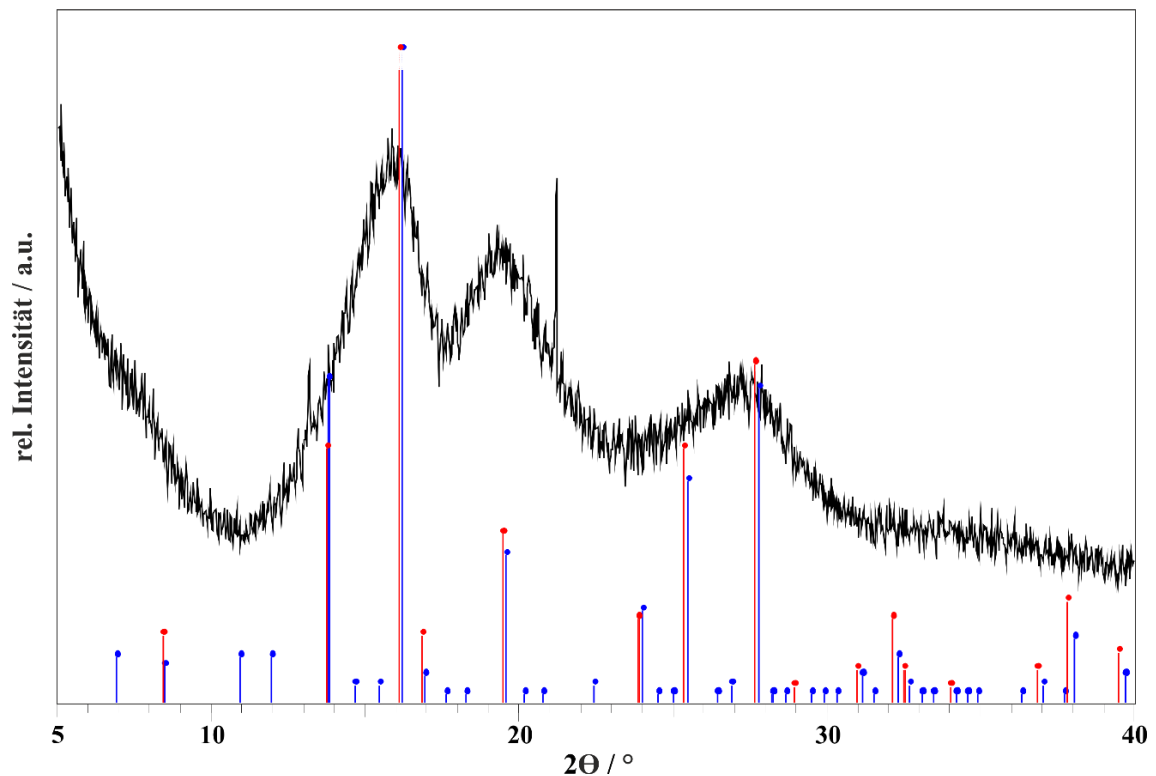


Abbildung 72: a) Größenverteilung der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikel, b) Bildung von Überstrukturen auf dem TEM-Grid.

Zur Bestimmung der strukturellen Zusammensetzung des kristallinen Anteils der Partikel wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (s. Abbildung 73)

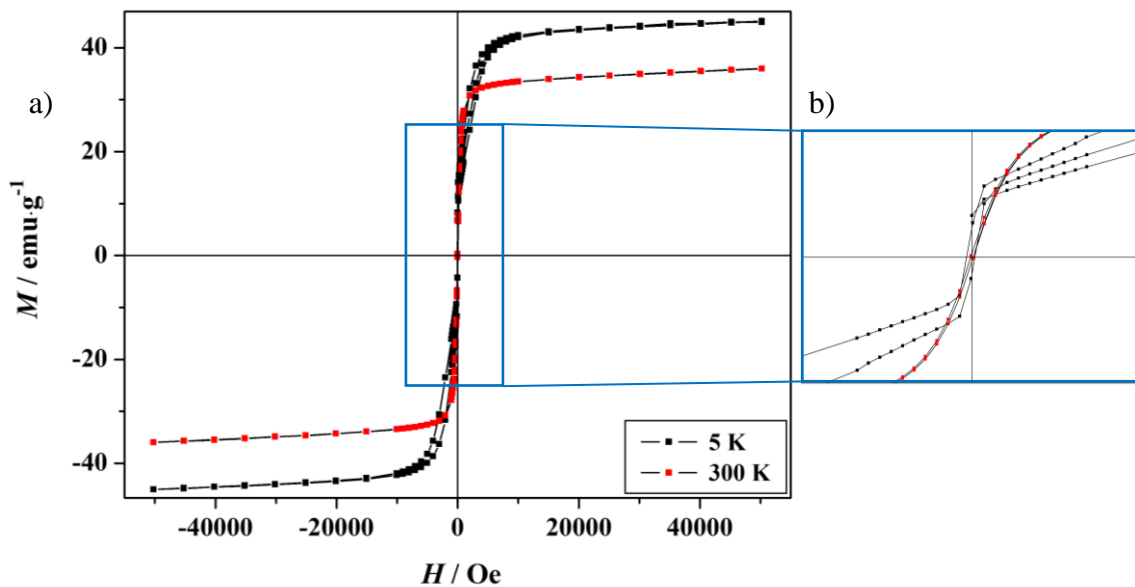


**Abbildung 73:** Röntgenpulverdiffraktogramm der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Nanopartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Magnetit, blau: Maghemit.<sup>[PDF-2]</sup>

Auf Basis der hier vorliegenden Datenqualität ist es kaum möglich, eine Aussage darüber zu treffen, aus welchem Eisenoxid die Hülle der Nanopartikel besteht. Daher werden die Kern-Schale-Partikel allgemein mit Fe/Fe<sub>x</sub>O bezeichnet. Weiterhin ist im Diffraktogramm kein Reflex vorhanden, der eindeutig elementarem Eisen zugeordnet werden kann. Aufgrund des hohen Untergrunds und der insgesamt recht wenig kristallinen Probe kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um einen (amorphen) Eisenkern handelt. Die Fremdreﬂexe bei  $2\Theta \approx 21^\circ$  sind auf den Silicium-Proben-träger zurückzuführen.

Nähere Ausführungen hierzu sowie ein Pawley-Fit finden sich im Anhang bzw. in der Diplomarbeit.<sup>[49]</sup>

Das magnetische Verhalten der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Partikel wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers untersucht. Abbildung 74 zeigt das Hystereseverhalten von Kern-Schale-Partikeln einer Größe von 15,8 nm (Schale) bzw. 9,5 nm (Fe-Kern) bei 5 K und 300 K.



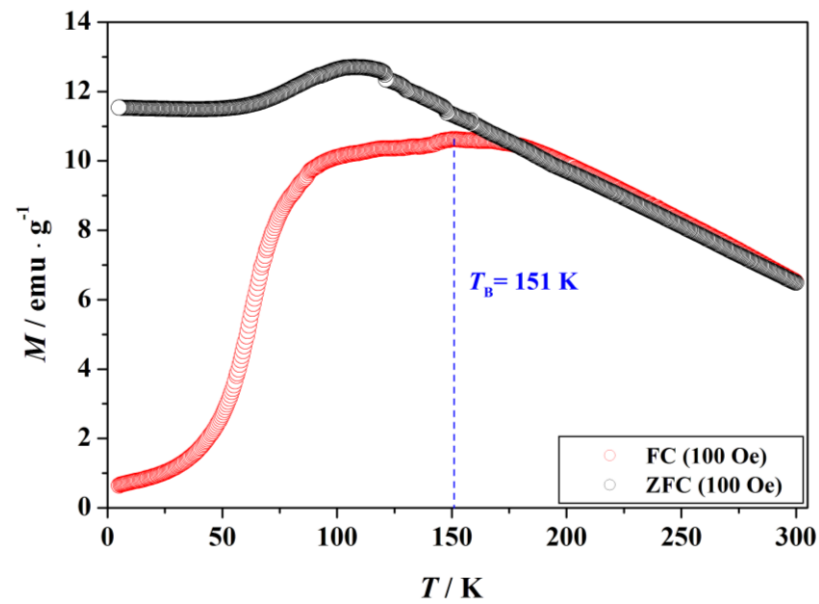
**Abbildung 74:** a) Magnetisierung der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von  $\pm 1500$  Oe.

Das Hystereseverhalten dieser Partikel ist typisch für ferrimagnetische Nanopartikel, deren Größe unterhalb der Grenze für superparamagnetisches Verhalten liegt. Dementsprechend ist nur bei der bei 5 K gemessenen Hysterese eine Remanenz vorhanden, auch wenn diese mit einer Koerzitivfeldstärke von 46 Oe relativ gering ist. Bei 300 K zeigen die Kern-Schale-Partikel paramagnetisches Verhalten, also keine Remanenz. Die maximale Magnetisierung beträgt bei 5 K 45,1 emu/g, bei 300 K sind es 36,0 emu/g.

Zur Bestimmung der Blockierungstemperatur der Partikel wurde deren Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur in Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes von 100 Oe gemessen. Die daraus resultierenden ZCF- und FC-Kurven sind in Abbildung 75 dargestellt.

Sowohl die FC- als auch die ZFC-Kurve weisen zwei Maxima (120 K und 151 K) auf, was durch die Morphologie der Partikel bedingt ist. Denn sowohl der Eisenkern als auch die Eisenoxidschale bestehen aus magnetischem Material, wodurch es zu einer Überlagerung der beiden Eigenschaften kommt. Die Blockierungstemperatur wurde zu  $T_B = 151$  K bestimmt.

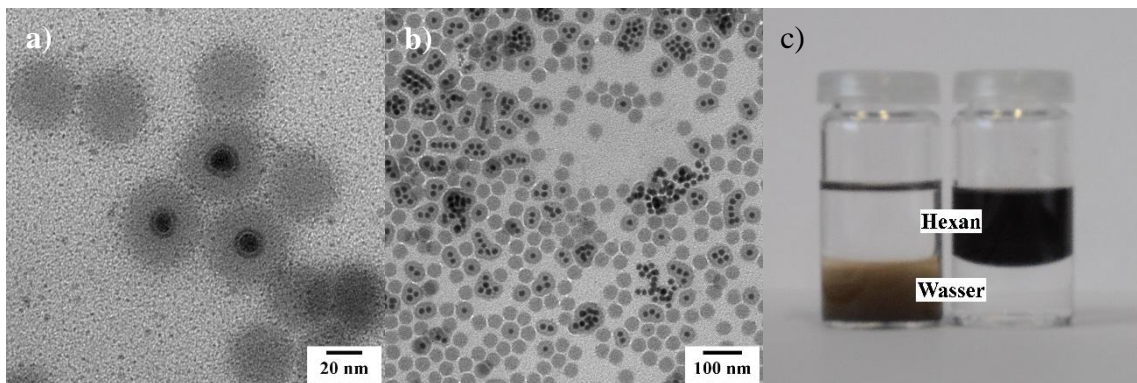




**Abbildung 75:** Magnetisierung der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve.

#### 4.4.2 Funktionalisierung der Kern-Schale-Partikel mit SiO<sub>2</sub>

Auch die Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikel konnten wie in Kapitel 2.2 beschrieben mit Silica umhüllt und so in polare Lösungsmittel überführt werden, das Resultat ist in der nachfolgenden Abbildung zu sehen.

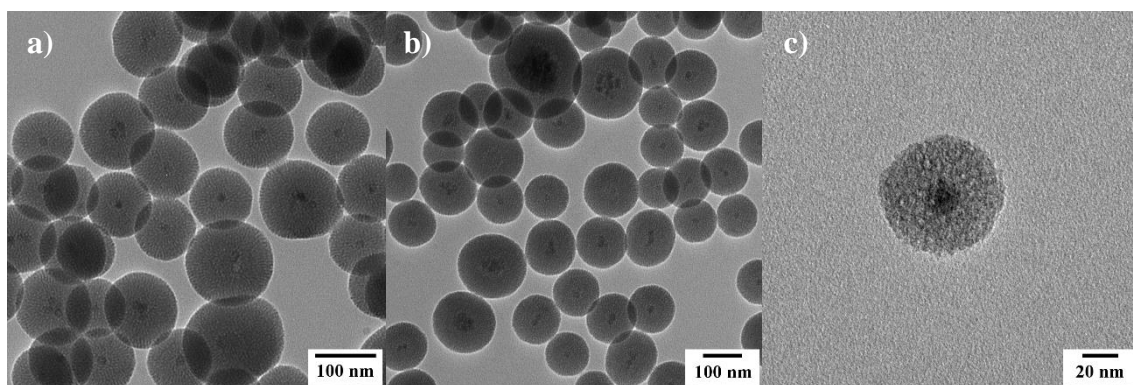


**Abbildung 76:** a+b) TEM-Aufnahmen von Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikeln mit Silicahülle, c) unterschiedliche Löslichkeit der Partikel in Hexan und Wasser vor (rechts) und nach (links) der Funktionalisierung mit SiO<sub>2</sub>.

Auf den TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 76a und 76b ist deutlich zu erkennen, dass die Funktionalisierung nicht ganz ideal verlaufen ist. Bei einem Teil der funktionalisierten Partikel befinden sich mehrere Kerne in derselben Silicahülle, daneben gibt es viele

Silicapartikel ganz ohne Eisen/Eisenoxidpartikel. Dies kann die Folge davon sein, dass die Kern-Schale-Partikel während der Synthese teilweise agglomeriert vorlagen. Um dies zu verhindern, müsste die Rührgeschwindigkeit bzw. die Micellenbildung optimiert werden. Die unterschiedliche Löslichkeit der Partikel mit und ohne Silicahülle in Hexan und Wasser, dargestellt in Abbildung 76c, zeigt deutlich, dass die Funktionalisierung dennoch erfolgreich war.

Ausgehend von den  $\text{SiO}_2@Fe/Fe_xO$ -Partikeln wurde eine mesoporöse Silicahülle auf die Kern-Schale-Partikel aufgebracht, um neben dem Vorteil der Wasserlöslichkeit zusätzlich noch die Möglichkeit zu haben, die Partikel z. B. mit Wirkstoffen auszustatten. Sowohl die Partikel- als auch die Porengröße kann durch die Wahl der Synthesebedingungen variiert werden (vgl. hierzu Kapitel 2.2). Die auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 77a und 77b gezeigten Partikeln sind mit Hülle zwischen 100-200 nm groß, wohingegen in Abbildung 77c ein  $m\text{SiO}_2@Fe/Fe_xO$ -Partikel aus einer anderen Charge abgebildet ist, dessen durchschnittliche Größe nur etwa 50 nm beträgt, aber die Porenstruktur des  $\text{SiO}_2$  dennoch gut zu erkennen ist.



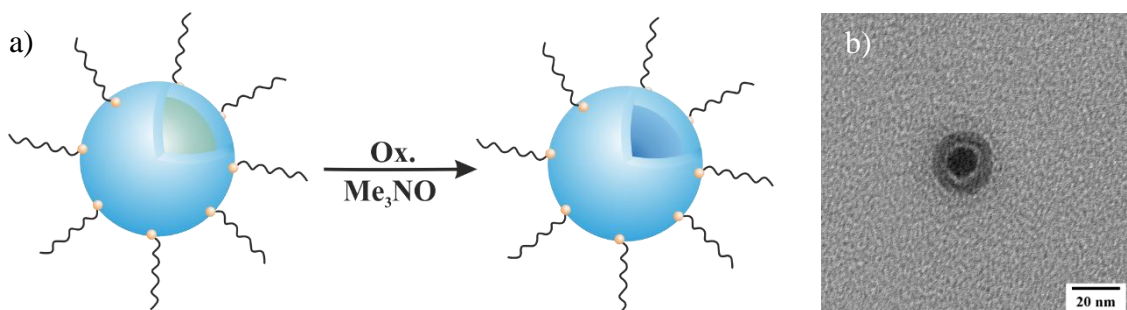
**Abbildung 77:** TEM-Aufnahmen von  $Fe/Fe_xO$ -Kern-Schale-Partikeln mit mesoporöser Silicahülle.

## 4.5 Hohle Eisenoxidnanopartikel

Hohle Nanopartikel haben im Vergleich zu gefüllten Partikeln den Vorteil, dass sie aufgrund des Hohlraums eine größere Oberfläche bei geringerer Materialdichte haben. Dies bietet die Möglichkeit, gezielt Wirkstoffe in den Hohlraum einzubringen. Durch das Anbringen von spezifischen Stoffen (Targetingmolekülen) auf die Partikeloberfläche gelangen sie an den gewünschten Ort im Organismus, wo die Wirkstoffmoleküle freigesetzt werden können.<sup>[50]</sup>

### 4.5.1 Synthese und Charakterisierung

Ausgehend von den Kern-Schale-Partikeln aus dem vorangegangenen Abschnitt lassen sich durch gezielte Oxidation hohle Eisenoxidpartikel ( $h\text{-Fe}_x\text{O}$ ) herstellen (vgl. Abbildung 78). Dabei wird der Partikelkern, bestehend aus atomarem Eisen, zu Eisenoxid oxidiert. Als Oxidationsmittel dient Trimethyl-*N*-oxid, das unter Abgabe des Sauerstoffs zu einem Amin reduziert wird.

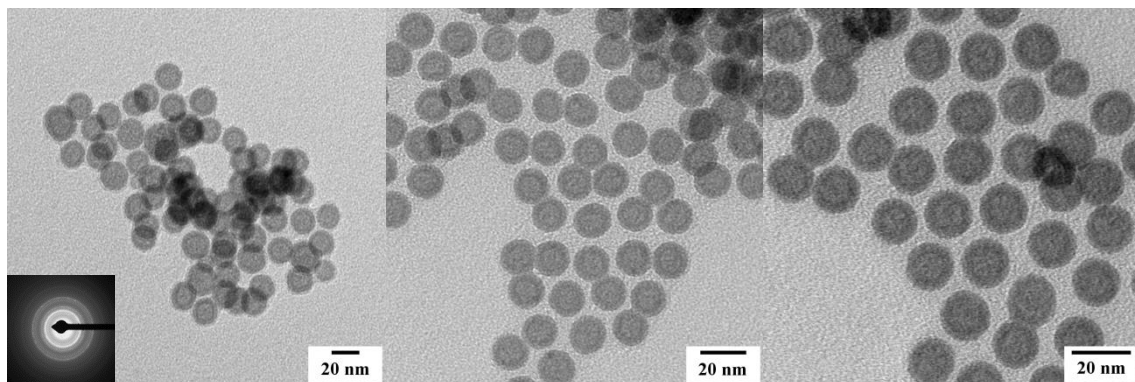


**Abbildung 78:** a) Schematische Darstellung der Oxidation der Kern-Schale-Partikel zu hohlen Eisenoxidnanopartikeln, b) TEM-Aufnahme eines Partikels im Zwischenstadium auf dem Weg zu einem hohlen Partikel zur Verdeutlichung des Kirkendall-Effektes.

Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit und somit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Eisen gelangen die Eisenatome schneller an die Partikeloberfläche als die Sauerstoffatome zum Partikelkern diffundieren können. Infolgedessen ergibt sich ein Fluss der entstandenen Leerstellen, wodurch sich an der Grenzfläche zwischen Partikelkern und Hülle nach und nach ein Hohlraum bildet, wie auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 78b zu sehen ist. Dieses Phänomen wird als Kirkendall-Effekt

bezeichnet. Er tritt immer dann an der Grenzfläche zweier Materialien auf, wenn sich die Diffusionskoeffizienten unterscheiden. Infolge des ungleichen Materialtransports kommt es zu einer Diffusion der Leerstellen, was wiederum zu einer relativen Verschiebung der Phasengrenze führt.<sup>[51]</sup>

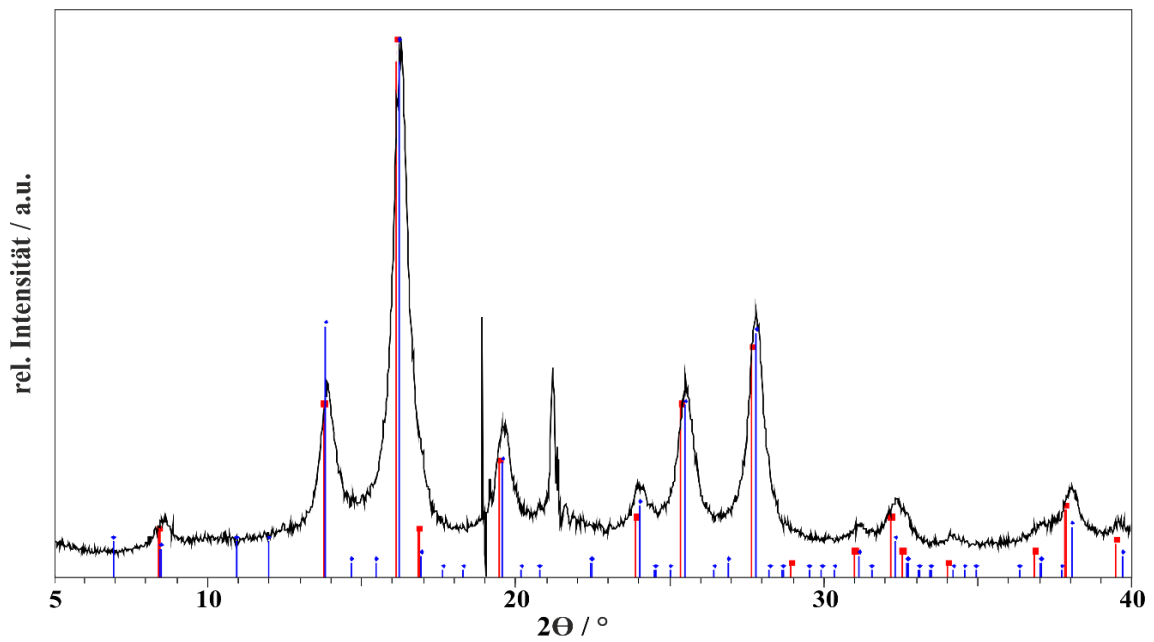
Läuft die Oxidation des Eisenkerns vollständig ab, wächst der Hohlraum so weit, dass aus den Kern-Schale-Partikeln schließlich hohle Partikel entstehen, wie auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 79 gezeigt.



**Abbildung 79:** TEM-Aufnahmen der hohlen Eisenoxidnanopartikel nach vollständiger Oxidation des Eisenkerns. Inset: Zugehöriges Beugungsbild.

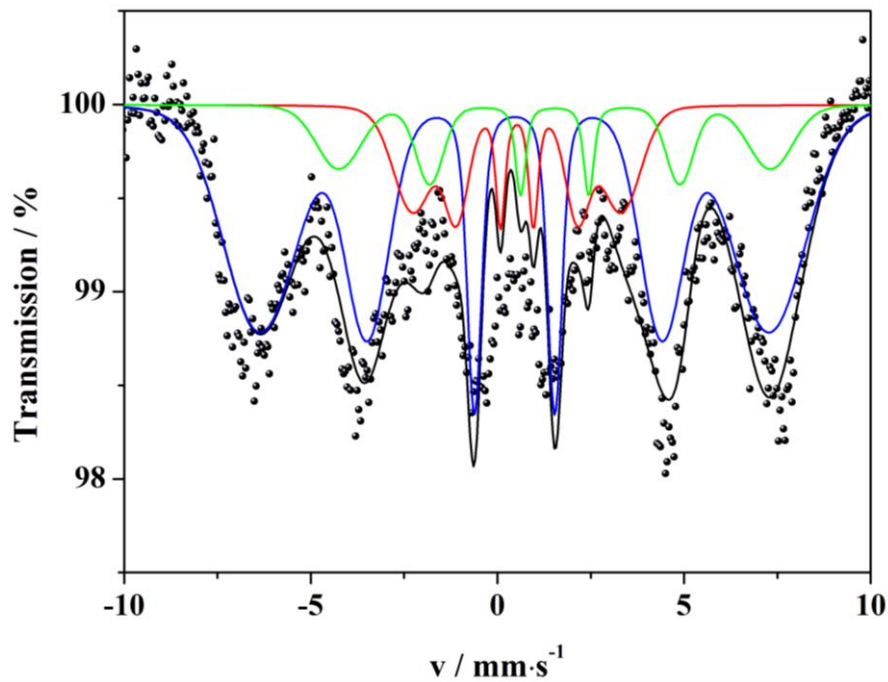
Auf diese Weise werden hohle Partikel erhalten, die einen Durchmesser von 17,8 nm ( $\pm 1,0$  nm) haben, d. h. durch die Oxidation sind die hohlen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel im Vergleich zu den Kern-Schale-Partikeln um 2-3 nm größer geworden. Der Hohlraum der Partikel hat einen durchschnittlichen Durchmesser von 11,0 nm ( $\pm 0,9$  nm), wodurch sich für die Hülle eine Dicke von etwa 3,4 nm ergibt. Die Debye-Scherrer-Ringe im Beugungsbild in Abbildung 79 lassen darauf schließen, dass diese Partikel polykristallin sind.

Ebenso wie bei den Kern-Schale-Partikeln lässt sich auch bei den hohlen Partikeln anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms in Abbildung 80 nicht eindeutig sagen, um welches Eisenoxid es sich handelt. Obwohl hier die Kristallinität und somit die Datenqualität etwas besser ist, können die Reflexe sowohl durch Maghemit als auch Magnetit erklärt werden. Eine Profilanpassung nach Rietveld ergab ein Eisen-zu-Sauerstoff-Verhältnis von 1,89(1):3, was noch unter dem Verhältnis in Maghemit (2:3) liegt, wonach auf Basis dieser kristallographischen Daten Magnetit auszuschließen wäre. Nähere Ausführungen zur Rietveldverfeinerung finden sich im Anhang bzw. in einer vorherigen Arbeit.<sup>[49]</sup>



**Abbildung 80:** Röntgenpulverdiffraktogramm der hohlen Eisenoxidnanopartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Maghemit, blau: Magnetit.<sup>[PDF-2]</sup>

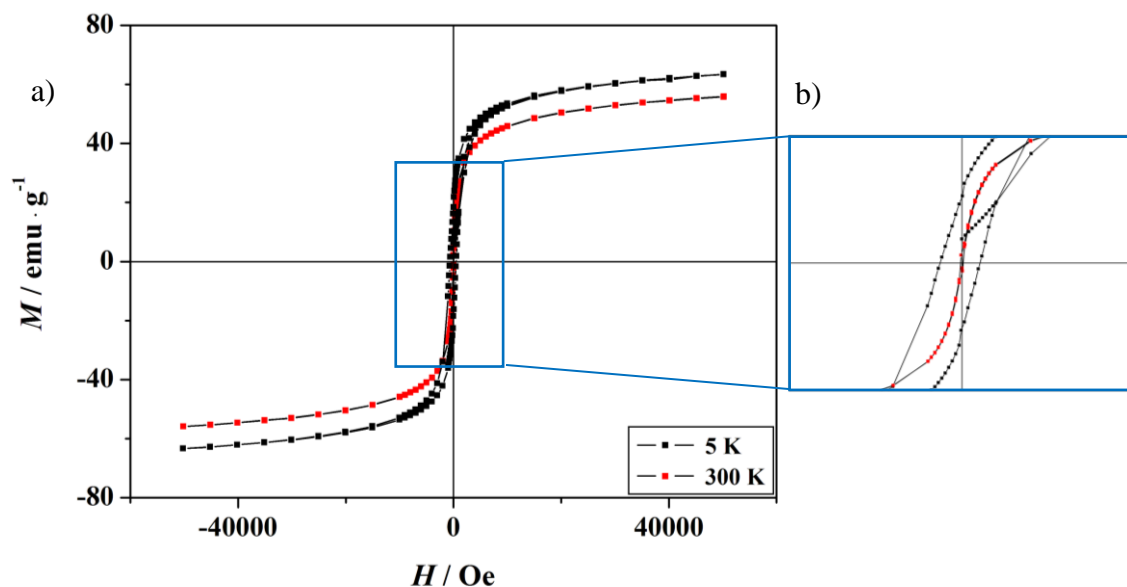
Zur weiteren Strukturbestimmung wurde ein Mößbauerspektrum aufgenommen, das in Abbildung 81 dargestellt ist.



**Abbildung 81:** Mößbauerspektrum der hohlen Eisenoxidpartikel, aufgenommen bei Raumtemperatur.

Das Spektrum zeigt eine Sextettaufspaltung der Banden, wonach es sich bei dem Eisenoxid um Maghemit handeln müsste. Im Falle des Vorliegens von Magnetit würden vier der Banden jeweils eine Aufspaltung des Signals in ein Duplett zeigen.<sup>[52]</sup>

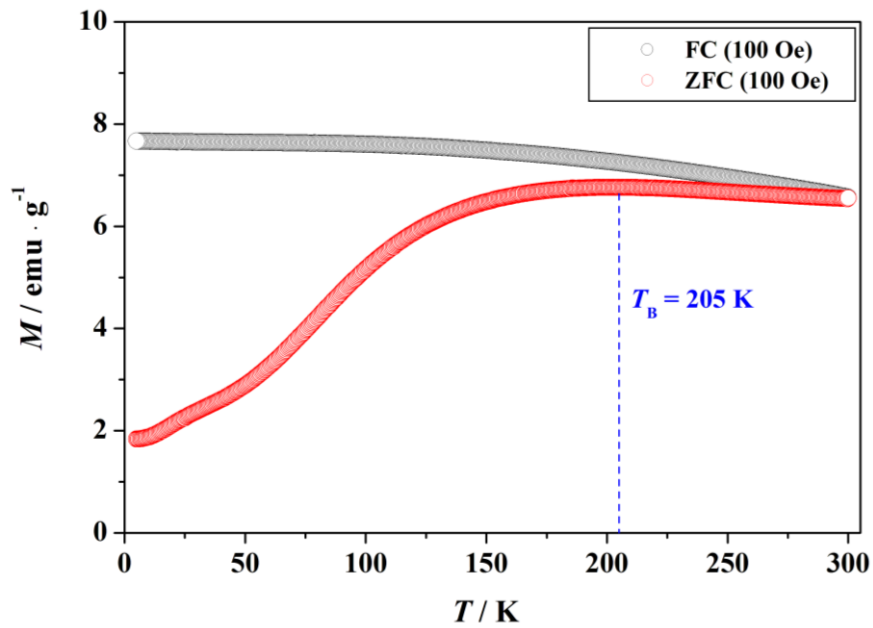
Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden die hohlen Partikel mit einem SQUID-Magnetometer vermessen. In Abbildung 82 ist die Magnetisierung von hohlen Eisenoxidpartikeln einer Größe von etwa 17,8 nm in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld gezeigt.



**Abbildung 82:** a) Magnetisierung der hohlen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von  $\pm 5000$  Oe.

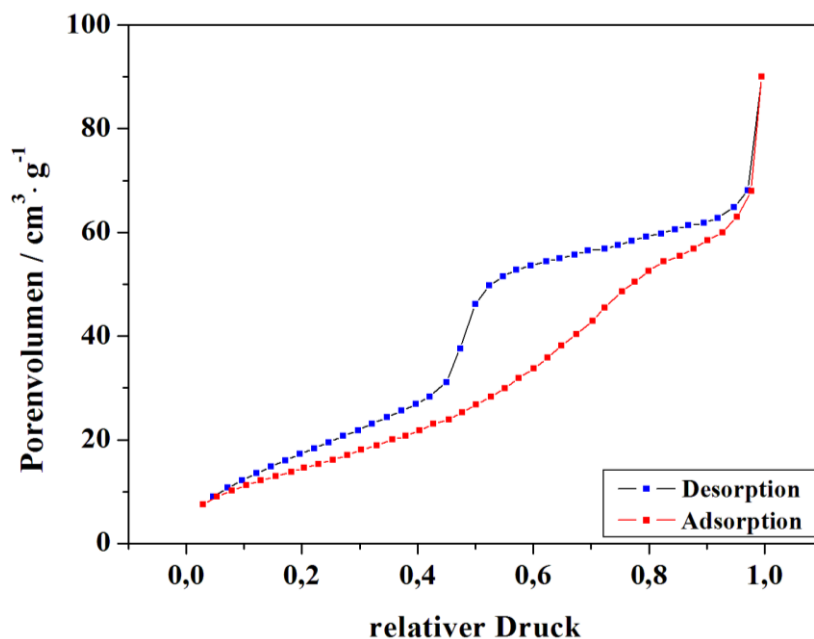
Der Verlauf der bei einer Temperatur von 300 K gemessenen Hysterese weist wie bei den Kern-Schale-Partikeln keine Remanenz auf, die Partikel verhalten sich bei dieser Temperatur also (super-)paramagnetisch. Bei 5 K hingegen ist eine Remanenz mit einer Koerzitivfeldstärke von etwa 650 Oe zu sehen, was für ferrimagnetisches Verhalten spricht. Die maximale Magnetisierung liegt bei 55,8  $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 300 K bzw. 63,4  $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 5 K.

Aus der ZFC-Kurve (vgl. Abbildung 83) wurde für die hohlen  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel eine Blockierungstemperatur von  $T_B = 205$  K bestimmt.



**Abbildung 84:** Magnetisierung der hohlen Fe<sub>x</sub>O-Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve.

Zur Größenbestimmung der Oberfläche und des Hohlrums der hohlen Partikeln wurden Physisorptionsmessungen vorgenommen. Bei dieser Messmethode wird ein Gas, meist Stickstoff, bei 77 K über das Material, in diesem Fall ein trocknes Pulver der Nanopartikel, geleitet. Dabei wird der Druck sukzessive erhöht, sodass sich zunächst die kleinen



**Abbildung 83:** Physisorptionsisotherme der hohlen Eisenoxidpartikel. Rot: Adsorption, blau: Desorption.

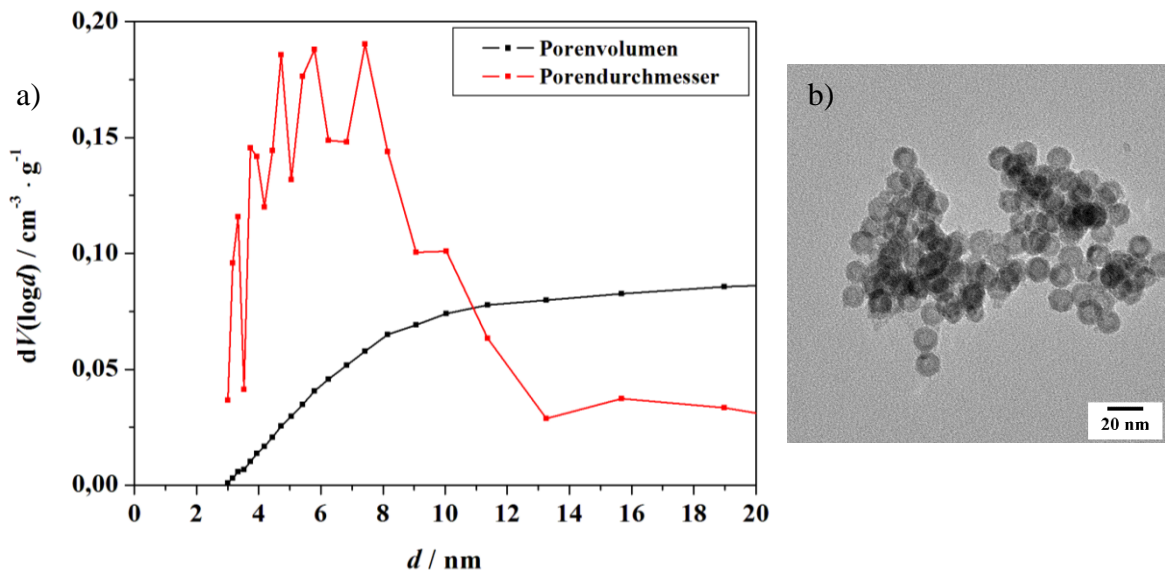
Poren füllen, nach und nach dann auch die größeren. Wenn die maximale Adsorption erreicht ist, wird der Druck verringert, sodass sich das Gas wieder von der Oberfläche löst. Die daraus resultierende Gasadsorptionsisotherme ist in Abbildung 83 dargestellt.

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen weisen eine ausgeprägte Hysterese auf, was nach IUPAC dem typischen Verlauf der Isotherme eines mesoporösen Materials entspricht, d. h. die Porengröße liegt zwischen 2 und 50 nm.<sup>[53],[54]</sup> Die Hysterese kommt aufgrund von Kapillarkondensation zustande. Dieses Phänomen tritt bei Mesoporen auf, wenn das adsorbierte Gas bei Mehrschichtenadsorption oberhalb eines bestimmten Drucks zu kondensieren beginnt. Das Porenvolumen füllt sich nun mit der entsprechenden Menge an Kondensat, was sich in einem sprunghaften Anstieg der Isotherme äußert. Aufgrund des gebildeten konkaven Meniskus tritt die Kondensation bereits bei niedrigeren Drücken auf als bei ebenen Flüssigkeitsoberflächen, weshalb hier von Kapillarkondensation gesprochen wird. Die Unterschiede im Verlauf von Adsorption und Desorption sind die Folge von noch nicht näher bestimmten Mechanismen beim Füllen und Entleeren der Poren in Abhängigkeit ihrer Größe und Form.<sup>[55]</sup>

Eine Auswertung aus der Steigung des ersten Kurvenabschnitts der Isotherme nach der BET-Methode ergab für die hohlen Partikel eine Oberflächengröße von 94,088 m<sup>2</sup>/g.

Für die Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung aus der Adsorptionsisotherme wurde die BJH-Methode angewendet, die zugehörigen Graphen befinden sich in Abbildung 85a. Das Volumen des Partikelhohlraums beträgt demnach 0,144 cm<sup>3</sup>/g. Der durchschnittliche Porendurchmesser wurde zu 6,5 nm bestimmt. Jedoch ist die Verteilung der Größen recht breit, was aber wiederum gut mit den Ergebnissen der Größenbestimmung anhand von TEM-Aufnahmen übereinstimmt (s. Abbildung 85b).



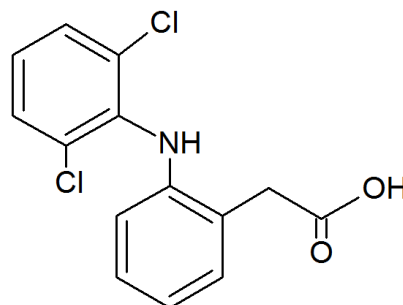


**Abbildung 85:** a) Porengrößenverteilung, bestimmt aus der Adsorptionsisotherme, b) TEM-Aufnahme der zugehörigen Probe hohler  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel.

#### 4.5.2 Wirkstoffbeladung und -freisetzung

Aufgrund ihres Hohlräume sind die h- $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikel prädestiniert für die Anwendung als Wirkstofftransporter. Hierzu werden die Partikel außerhalb des Körpers mit dem Wirkstoff beladen, um diesen dann nach Verabreichung an der gewünschten Stelle im Organismus wieder abzugeben. In diesem Kapitel soll anhand von Diclofenac beispielhaft gezeigt werden, wie die Beladung der Partikel mit einem Wirkstoff erfolgen kann, die anschließende Freisetzung wurde per UV/Vis-Spektrometrie zeitabhängig nachverfolgt.

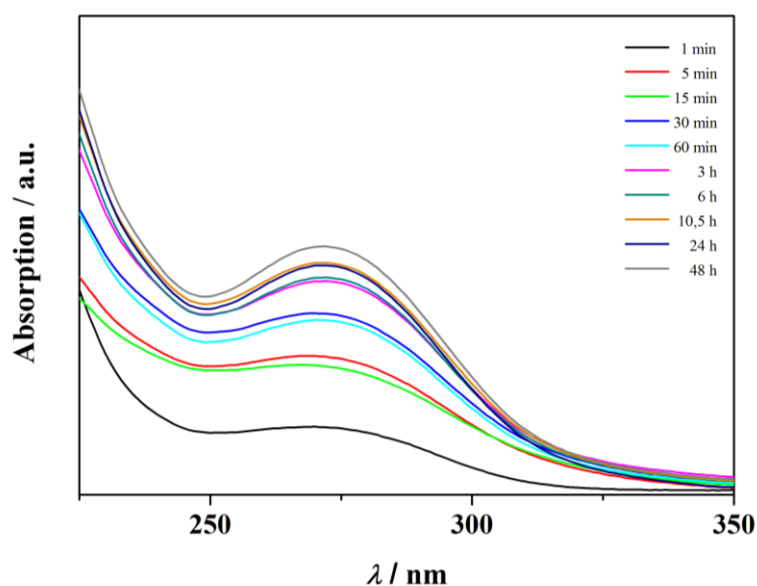
Bei Diclofenac (2-[2-(2,6-Dichlorphenylamino)phenyl]acetat, vgl. Abbildung 86) handelt es sich um einen Wirkstoff, der schmerzlindernd und entzündungshemmend wirkt



**Abbildung 86:** Strukturformel von Diclofenac.

und dementsprechend bei Schwellungen, Prellungen, Entzündungen und nach operativen Eingriffen am Bewegungsapparat verordnet wird. Das Diclofenacmolekül hat eine geeignete Größe, um in das Innere der hohlen Eisenoxidpartikel eingebracht werden zu können. Aufgrund seiner beiden aromatischen Ringe hat es Absorptionsbanden im UV-Bereich (z. B.  $\lambda = 272$  nm), wodurch Konzentrationsbestimmungen gemäß des Lambert-Beer'schen-Gesetzes spektrometrisch erfolgen können.

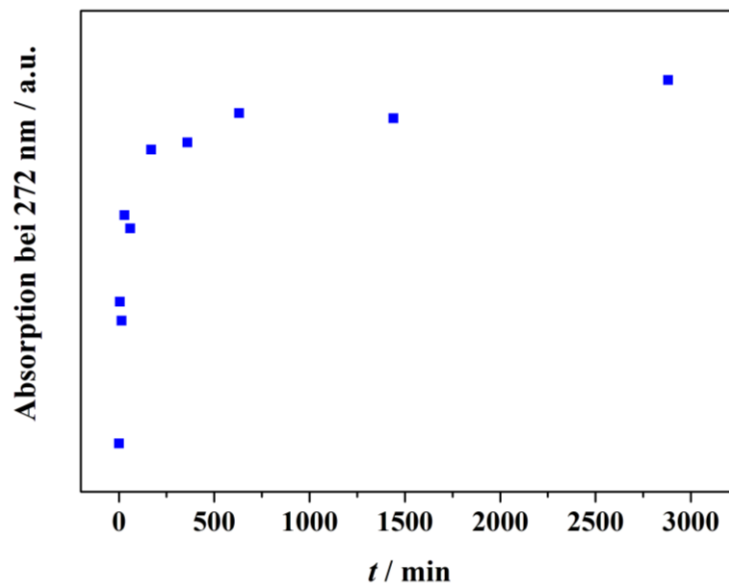
Die Beladung der h-Fe<sub>x</sub>O-Nanopartikel erfolgte mittels Gleichgewichtsreaktion. Hierzu wurden die Partikel sowie ein Überschuss an Diclofenac in Hexan gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die beladenen Partikel wurden anschließend durch Zentrifugation von der Lösung abgetrennt und in PBS-Puffer gegeben, um so die physiologischen Bedingungen des Zellmediums nachzuempfinden, da die Freisetzung des Wirkstoffs bei einer späteren Anwendung im Körper bzw. in einer Zelle stattfinden würde. Um den zeitlichen Verlauf der Wirkstofffreisetzung zu verfolgen, wurden in regelmäßigen Zeitabständen zwischen 1 min und 48 h Proben aus der Pufferlösung entnommen und mit einem UV/Vis-Spektrometer vermessen. Die daraus resultierenden Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 225 nm bis 350 nm sind in Abbildung 87 dargestellt.



**Abbildung 87:** Absorptionsspektren der entnommenen Proben nach verschiedenen Zeitspannen während der Freisetzung des Wirkstoffes Diclofenac aus den h-Fe<sub>x</sub>O-Partikeln in PBS-Puffer.

Die Maxima der Absorptionskurven wachsen mit zunehmender Dauer der Wirkstofffreisetzung merklich an. Das bedeutet, dass wie erwartet im Laufe der Zeit immer mehr des

Wirkstoffs aus den Partikeln an das Lösungsmittel abgegeben wird. Dies wird noch deutlicher, wenn der Wert für die Absorption am Maximum bei  $\lambda = 272$  nm gegen die Zeit aufgetragen wird (vgl. Abbildung 88). Die Freisetzung des Diclofenacs verläuft exponentiell, d. h. vor allem in den ersten drei Stunden nach der PBS-Zugabe verlässt der Wirkstoff den Hohlraum der Partikel. In der darauffolgenden Zeit bis zum Ende der Messung nach 48 Stunden steigt das Absorptionsmaximum und folglich die Wirkstoffkonzentration im PBS-Puffer kaum noch an, es kann von einer Sättigungsgrenze gesprochen werden. Was auf Basis dieser Daten allerdings nicht festgestellt werden kann, ist die Menge des Wirkstoffs, die noch in den Partikeln zurückgeblieben ist. Weiterhin wurde im Rahmen dieses Versuchs nicht bestimmt, wie viel des ursprünglich eingesetzten Wirkstoffs beim Beladungsvorgang überhaupt von den Partikeln aufgenommen wurde. Dies würde weitere Untersuchungen inklusive einer Kalibriergerade erfordern, wie es für Ibuprofen in einer anderen Arbeit erfolgt ist.<sup>[49]</sup>



**Abbildung 88:** UV/Vis-Spektrum: Zeitabhängige Freisetzung des Wirkstoffs Diclofenac in PBS-Puffer, ermittelt über die jeweilige Absorption bei  $\lambda = 272$  nm.

## 4.6 Heterodimere

Heterodimere haben gegenüber den bisher hier vorgestellten Nanopartikelsorten den Vorteil, dass sie die Eigenschaften ihrer unterschiedlichen Subkomponenten in ein und demselben Partikel vereinen. Infolgedessen können die beiden Komponenten jeweils individuell funktionalisiert werden, was die Dimere von Kern-Schale-Partikeln unterscheidet, bei denen nur die Oberfläche und somit die (chemischen) Eigenschaften des Materials der Schale zugänglich sind.

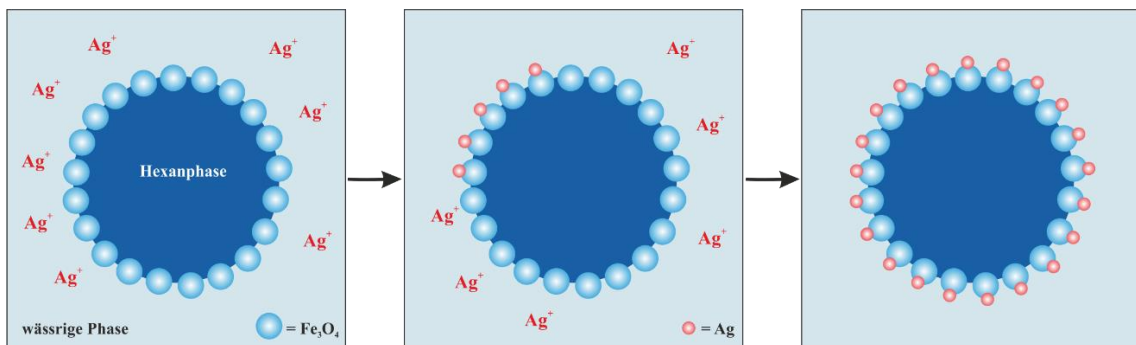
### 4.6.1 Silber-Eisenoxid-Heterodimere

Die nachfolgenden Synthesen von Silber-Eisenoxid-Heterodimeren verlaufen alle über den Prozess des heterogenen Wachstums: Fertige Eisenoxidnanopartikel mit unterschiedlicher Morphologie (hohl, sphärisch, würfelförmig) werden als Keime eingesetzt, auf die die Silberdomäne aufwächst. Die Ag-Atome werden durch Reduktion der jeweiligen Silber(I)salze mit Oleylamin generiert, es liegt hier also eine Abscheidung eines edlen Metalls auf unedlen Metalloxidpartikel vor.

#### **Ag@h-Fe<sub>x</sub>O via Ultraschallsynthese und Silbernitrat**

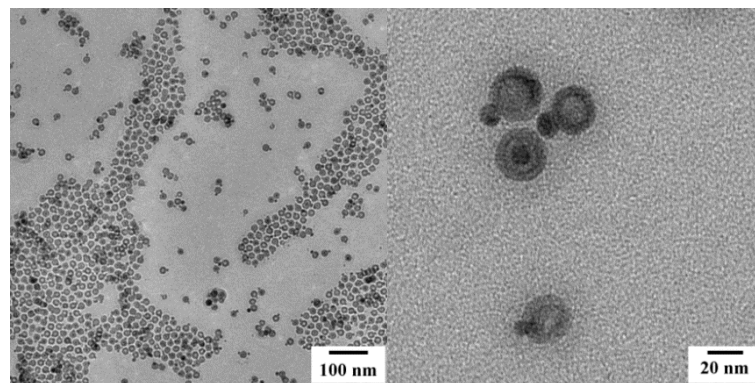
Eine Möglichkeit, Silber-Eisenoxidpartikel herzustellen, basiert auf einer Emulsionsreaktion, die in Abbildung 89 schematisch dargestellt ist. Hierzu werden hohle Eisenoxidpartikel (aus Kapitel 4.5) in Hexan gelöst und in eine wässrige Silbernitratlösung gegeben. Um die Bildung von zwei separierten Phasen zu verhindern, befindet sich das Reaktionsgefäß während der Synthese in einem Ultraschallbad. Dieses sorgt dafür, dass sich die organische Hexanphase mit den sich darin befindenden Eisenoxidpartikeln in Form kleinster Tröpfchen in der wässrigen Phase verteilt und sich so eine Microemulsion bildet. Die h-Fe<sub>x</sub>O-Partikel halten sich natürlich nicht nur im Inneren der Hexantröpfchen sondern auch an der Grenzfläche zur wässrigen Phase auf, wo sie mit den Ag<sup>+</sup>-Ionen in Kontakt treten können. Nach Xu *et al.* sind die Fe<sup>2+</sup>-Ionen an der Oberfläche der Eisenoxidpartikel für die Reduktion der Ag<sup>+</sup>-Ionen zu elementarem Silber verantwortlich.<sup>[25]</sup>

Zusätzlich wird der Reaktion Oleylamin als Reduktionsmittel zugesetzt, da die Oberfläche der Eisenoxidpartikel durch Liganden stabilisiert wird und das Eisen(II) dadurch nicht so leicht zugänglich ist bzw. nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung steht.



**Abbildung 89:** Schematische Darstellung der Ag@Fe<sub>x</sub>O-Partikel-Synthese via Ultraschallsynthese, basierend auf Xu *et al.*<sup>[25]</sup>

Während des gesamten Reaktionsverlaufs, also der Abscheidung des Silbers auf der Eisenoxidoberfläche, befinden sich die Eisenoxidpartikel überwiegend in der tropfenförmigen Hexanphase. So sind sie vor einer vollständigen Ummantelung durch das Silber geschützt und es entstehen keine Kern-Schale-, sondern Heteropartikel. In Abbildung 90 sind TEM-Aufnahmen der so erhaltenen Ag@h-Fe<sub>x</sub>O-Dimere zu sehen.

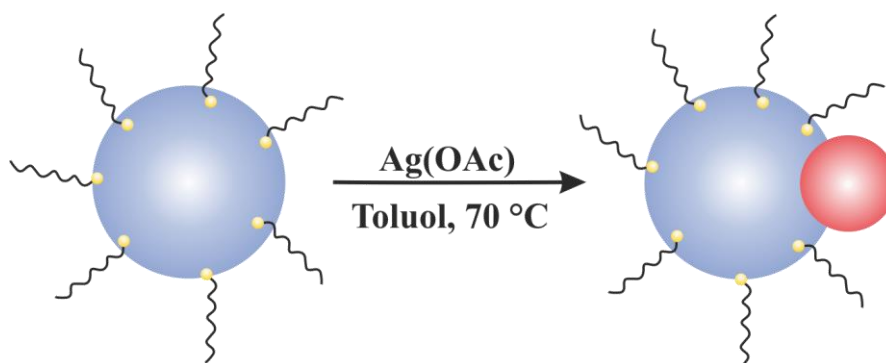


**Abbildung 90:** TEM-Aufnahmen von Ag@h-Fe<sub>x</sub>O-Heterodimeren mit hohlen sphärischen Eisenoxidpartikeln.

Eine Größenbestimmung mit Hilfe des Programms ImageJ ergab, dass die h-Fe<sub>x</sub>O-Partikel einen Durchmesser von etwa 15,3 nm ( $\pm 0,8$  nm) haben, die Silberdomäne ist mit 5,7 nm ( $\pm 0,7$  nm) deutlich kleiner.

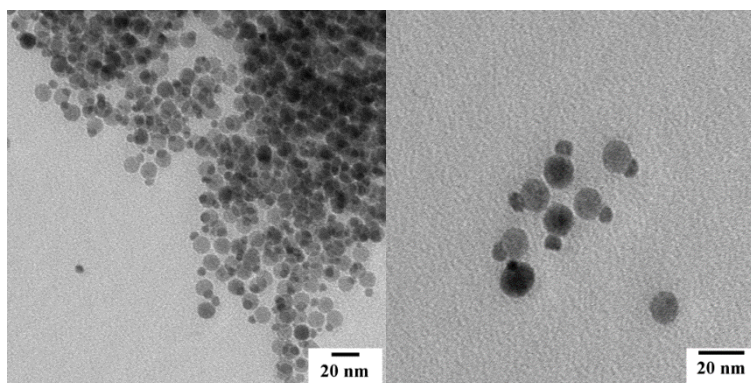
### Ag@Fe<sub>x</sub>O aus Silberacetat

Neben Silbernitrat kann auch Silberacetat als Ausgangsstoff für die Ausbildung einer Silberdomäne auf Eisenoxidpartikeln dienen. Da Silberacetat in unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. Toluol löslich ist, kann an dieser Stelle und im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Synthese in einem Reaktionsmedium gearbeitet und auf den Einsatz eines Ultraschallbades verzichtet werden. Wie dem Reaktionsschema in Abbildung 91 entnommen werden kann, befinden sich auch bei diesem Reaktionstyp bereits fertig synthetisierte sphärische Fe<sub>x</sub>O-Partikel mit Ölsäure als Oberflächenligand von Beginn an in der Reaktionslösung. Hinzu kommen Ag(OAc) als Silberquelle und Oleylamin als Reduktionsmittel, Toluol dient als Lösungsmittel.



**Abbildung 91:** Schematische Darstellung der Ag@Fe<sub>x</sub>O-Dimersynthese: Aufwachsen der Silberdomäne auf sphärische Eisenoxidpartikel.

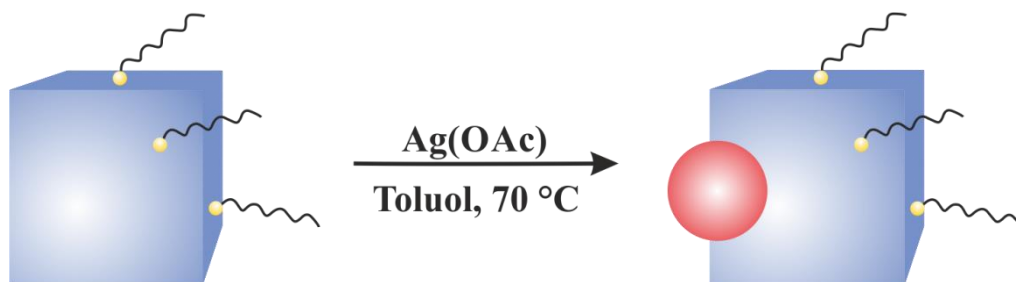
Das Ergebnis dieser heterogenen Nukleation von Silber auf Eisenoxid ist auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 92 zu sehen.



**Abbildung 92:** TEM-Aufnahmen von Ag@Fe<sub>x</sub>O-Heterodimeren mit sphärischen Eisenoxidpartikeln.

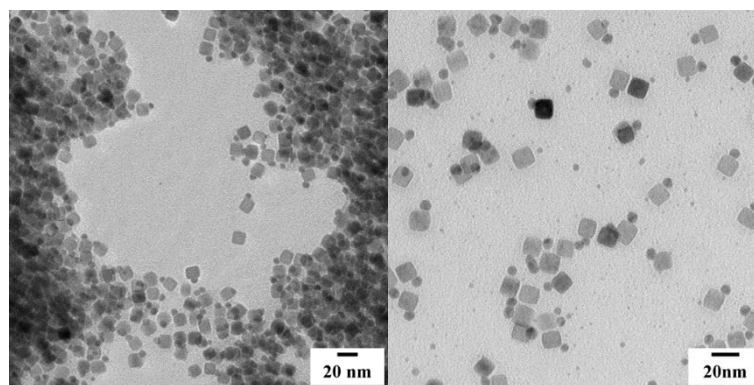
Anhand von TEM-Aufnahmen wurde die Größe der Eisenoxidpartikel zu 11,5 nm bestimmt, die Silberdomäne war etwa 5,5 nm groß.

Es ist möglich, die sphärischen Eisenoxidpartikel durch  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanowürfel zu ersetzen und nach demselben Prinzip  $\text{Ag}@\text{Fe}_x\text{O}$ -Heterodimere zu erhalten. In Abbildung 93 ist der Syntheseweg schematisch dargestellt, wobei sich die Ölsäuremoleküle auf der gesamten Oberfläche des Partikels befinden, auch wenn sie im Schema nur stellenweise angedeutet sind.



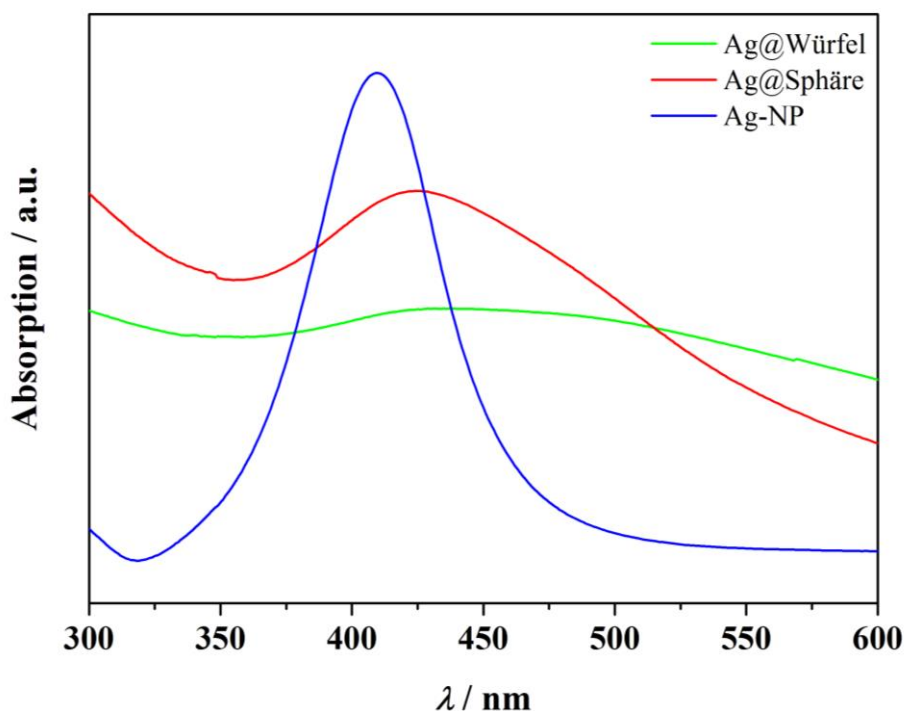
**Abbildung 93:** Schematische Darstellung der  $\text{Ag}@\text{Fe}_x\text{O}$ -Dimersynthese: Aufwachsen der Silberdomäne auf kubische Eisenoxidpartikel.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 94 zeigen, dass das Verhältnis zwischen den eingesetzten Eisenoxidpartikeln und der Menge an Silberacetat bei dieser Synthese noch nicht optimal ist. Offensichtlich ist die Konzentration der Silberatome so groß, dass neben dem Aufwachsen der Silberdomäne auf die  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Würfel (heterogene Nukleation) gleichzeitig eine homogene Nukleation einsetzt, aus der kleine sphärische Silberpartikel hervorgehen.



**Abbildung 94:** TEM-Aufnahmen von  $\text{Ag}@\text{Fe}_x\text{O}$ -Heterodimeren mit würfelförmigen Eisenoxidpartikeln.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der Silber-Eisenoxidpartikel wurden UV/Vis-Messungen durchgeführt. In Abbildung 95 sind die Absorptionsspektren der Dimere Ag@Fe<sub>x</sub>O und Ag@Fe<sub>x</sub>O-Würfel im Vergleich zu reinen sphärischen Silberpartikeln aufgetragen.



**Abbildung 95:** Absorptionsspektrum der Silber-Eisenoxid-Heterodimere. Grün: Ag@würfelförmige Fe<sub>x</sub>O-NP, rot: Ag@sphärische Fe<sub>x</sub>O-NP, blau: reine sphärische Silbernanopartikel zum Vergleich.

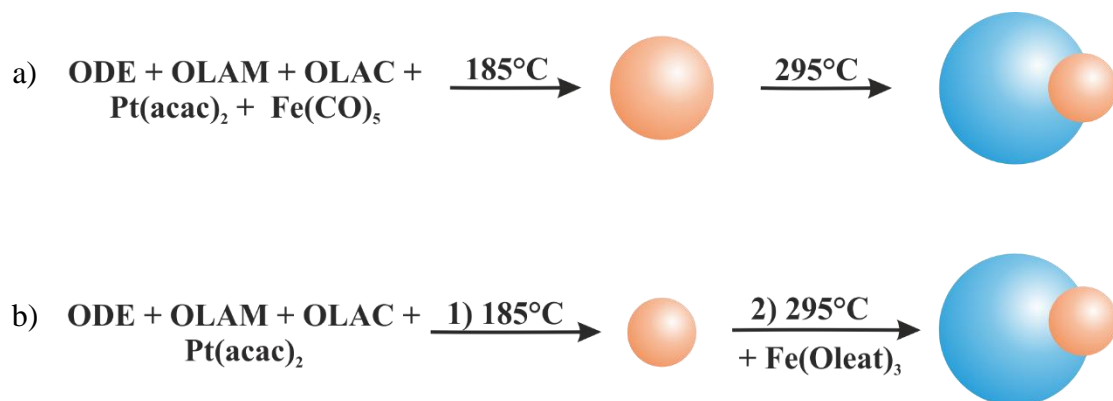
Die Spektren weisen die typische Oberflächenplasmonenbande von Silber im Wellenlängenbereich von etwas über 400 nm auf. Bei genauerer Betrachtung fallen eine Verbreiterung sowie eine Verschiebung der Absorptionspeaks zu höheren Wellenlängen auf. Während sich das ausgeprägte Maximum der Silberpartikel bei  $\lambda = 409$  nm befindet, ist es bei den Dimeren deutlich abgeflacht und liegt bei  $\lambda = 425$  nm (Ag@Fe<sub>x</sub>O) bzw.  $\lambda = 437$  nm (Ag@Fe<sub>x</sub>O-Würfel). Die Ursache für die Rotverschiebung und die beobachtete Peakverbreiterung ist dem Kontakt zwischen der Silber- und der Eisenoxiddomäne zuzuweisen, der einen Charge-Transfer-Vorgang ermöglicht. Hierbei erfolgt die Abgabe von Elektronen des metallischen Silbers über den Sauerstoff an die nur teilweise besetzten Orbitale der Eisen(III)-Ionen an der Fe<sub>x</sub>O-Oberfläche. Dies hat eine Dämpfung der Plasmonenmode zur Folge, wodurch weniger Energie für ihre Anregung benötigt wird.<sup>[56],[57]</sup>



#### 4.6.2 FePt@Fe<sub>x</sub>O und Pt@Fe<sub>x</sub>O

Dimere aus Eisenplatin bzw. Platin und Eisenoxid sind bimagnetische Materialien und haben zudem den Vorteil, dass sie die magnetischen Eigenschaften des Eisenoxids mit der katalytischen Aktivität des (Eisen-)platins kombinieren. Bei FePt handelt es sich um eine Legierung, die eine fcc-Struktur besitzt und somit gut geeignet ist, um epitaktisch auf der kubischen Spinellstruktur des Eisenoxids aufzuwachsen.<sup>[22]</sup>

Die FePt@Fe<sub>x</sub>O-Dimere können auf zwei unterschiedliche Weisen hergestellt werden. Bei der einen Route handelt es sich um eine sogenannte Eintopfsynthese, die zweite Variante orientiert sich an der Methode des keimvermittelten Wachstums. In Abbildung 96 sind beide Synthesewege schematisch dargestellt.



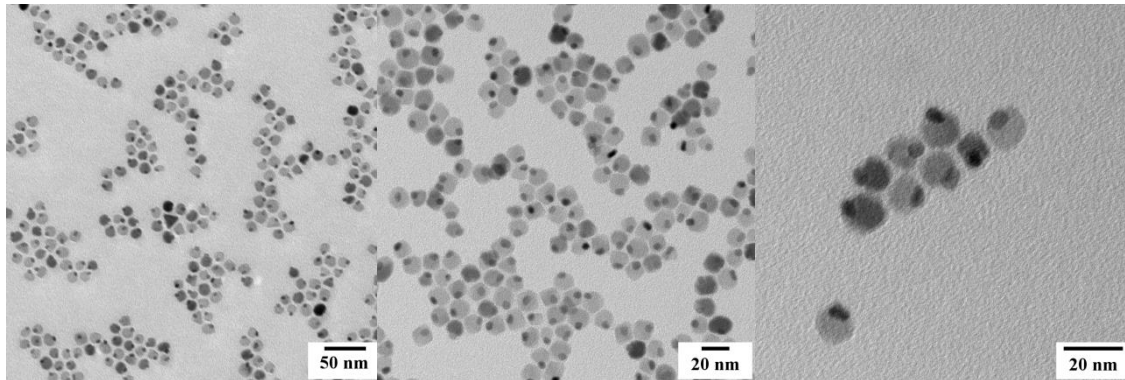
**Abbildung 96:** Schematische Darstellung der beiden Varianten der FePt@Fe<sub>x</sub>O-Dimersynthese. a) Eintopfsynthese, b) zweistufige Synthese.

Bei der ersten Variante (Abbildung 96a) befinden sich alle an der Reaktion beteiligten Komponenten bereits von Beginn an bzw. vor Einsetzen der Nukleation in der Reaktionslösung. Zunächst entstehen bei einer Temperatur von 185 °C aus Eisenpentacarbonyl und Platinacetylacetonat in einer homogenen Nukleation FePt-Keime. Für den zweiten Schritt ist eine Temperaturerhöhung auf 295 °C notwendig, damit das Eisenoxid auf die FePt-Partikel aufwachsen kann (heterogene Nukleation). Ölsäure und Oleylamin fungieren bei dieser Synthese als Oberflächenstabilisatoren.

Die zweite Variante der FePt@Fe<sub>x</sub>O-Herstellung (Abbildung 96b) entspricht einer klassischen Synthese des keimvermittelten Wachstums. Im ersten Schritt werden die FePt-Partikel synthetisiert, um dann nach Aufreinigung im zweiten Schritt als Nukleationskeime für das Eisenoxid zu dienen, das durch die thermische Zersetzung von Eisenoleat generiert wird. Der Vorteil der zweistufigen Synthese liegt darin, dass sich durch eine variable Mengenzugabe an Oleat die Größe der Eisenoxiddomäne gut steuern lässt.

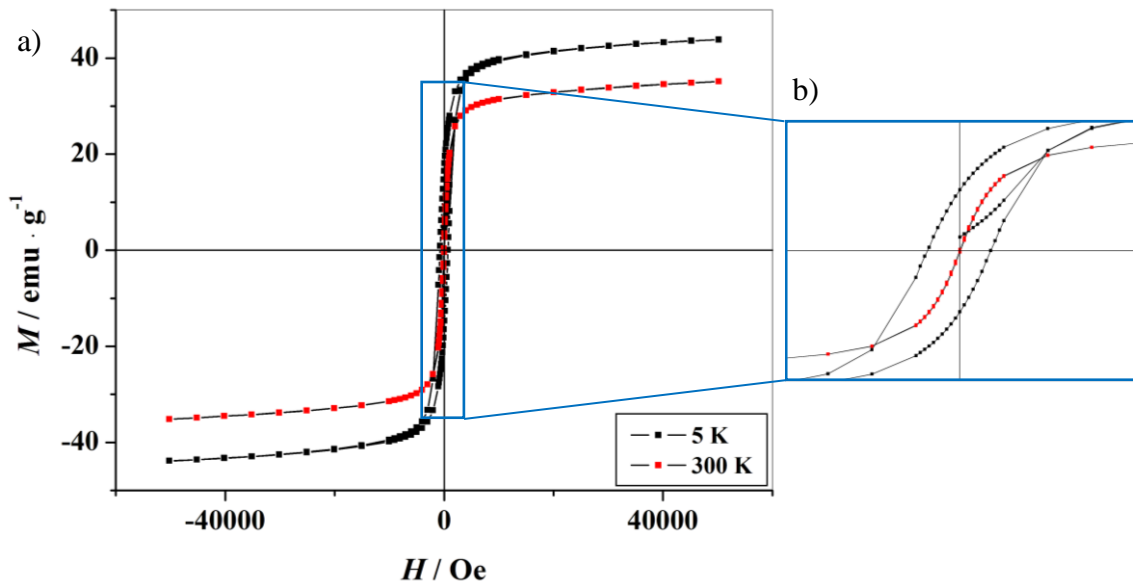
Des Weiteren ist es bei dieser Reaktionsroute relativ einfach möglich, die Dimere mit einer isotonenmarkierten Eisenoxidkomponente auszustatten. Wie bereits in Kapitel 4.3.3 für die sphärischen <sup>57</sup>Fe<sub>x</sub>O-Partikel beschrieben, wird auch hier Eisenoleat aus metallischem <sup>57</sup>Fe hergestellt, das dann wie herkömmliches Oleat in der zweiten Stufe der Dimersynthese eingesetzt werden kann. Die isotonenmarkierten FePt@<sup>57</sup>Fe<sub>x</sub>O-Partikel sind gegenüber den analogen „normalen“ Dimere zu bevorzugen, wenn spezielle Mößbauer- oder Kleinwinkelstreuungsmessungen vorgenommen werden sollen.

In Abbildung 97 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von FePt@Fe<sub>x</sub>O-Partikeln gezeigt.



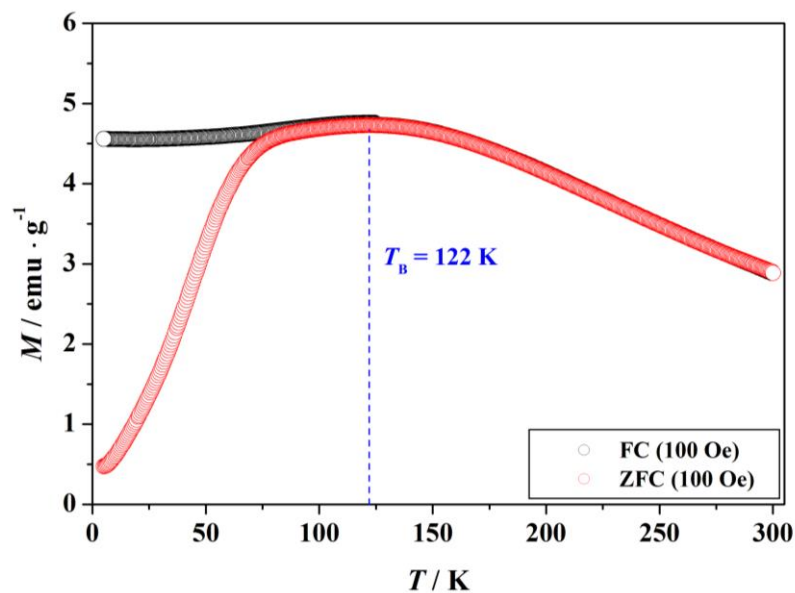
**Abbildung 97:** TEM-Aufnahmen der FePt@Fe<sub>x</sub>O-Dimere.

Auch die FePt@Fe<sub>x</sub>O-Dimere wurden hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. In den Abbildungen 98 und 99 sind das Hystereseverhalten sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung dargestellt.



**Abbildung 98:** a) Magnetisierung der FePt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von  $\pm 4000$  Oe.

Bei einem angelegten Feld von 50 kOe beträgt die maximale Magnetisierung ca. 35 emu/g bei Raumtemperatur und etwa 43 emu/g bei 5 K. Die Remanenz ist mit rund 700 Oe relativ gering und tritt nur bei der Messung bei 5 K auf, was dafür spricht, dass auch diese Partikel superparamagnetisch sind.



**Abbildung 99:** Magnetisierung der FePt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve.

Die Blockierungstemperatur wurde zu  $T_B = 122$  K bestimmt. Auffällig ist hierbei, dass das Maximum der ZFC-Kurve deutlich breiter ist als bei den sphärischen Eisenoxidpartikeln (vgl. Abbildung 60). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Dimere neben Eisenoxid mit FePt noch eine weitere magnetische Komponente besitzen, die sich bei der Magnetisierung bemerkbar macht.

Analog zu den FePt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln können **Pt@Fe<sub>x</sub>O-Dimere** in einer „Eintopfsynthese“ hergestellt werden, die synthetischen Details hierzu sind in Kapitel 3.2.13 zu finden. Ebenfalls möglich ist eine Zweistufenreaktion, indem anstelle von Eisenplatinkeime reine Platinpartikel vorgelegt werden und Eisenoxid via eines keimvermittelten Wachstumsprozesses darauf aufwächst.

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung Eisenoxid-basierter Nanopartikelsysteme hinsichtlich des Einflusses verschiedener Syntheseparameter mit dem Ziel, Partikel reproduzierbar mit der gewünschten Morphologie und einer engen Größenverteilung zu erhalten. Des Weiteren wurden die  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel umfassend charakterisiert und auf Eignung in potentiellen Anwendungsgebieten überprüft.

Es werden verschiedene Eisenoxidpartikelarten vorgestellt, die sich in ihrer Zusammensetzung und Morphologie unterscheiden. Die sphärischen, würfelförmigen und hohlen Partikel bestehen vollständig aus Eisenoxid, wohingegen die Kern-Schale-Partikel ( $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}$ ) sowie die Heterodimere ( $\text{Ag}@/\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{FePt}@/\text{Fe}_x\text{O}$ ) neben  $\text{Fe}_x\text{O}$  noch eine weitere (metallische) Komponente aufweisen.

Auf Basis der Pulverröntgendiffraktometrie kann bei den meisten Partikelproben keine Aussage darüber getroffen werden, um welches Eisenoxid es sich jeweils handelt, da es bei nanoskalierten Materialien schwierig ist, Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu unterscheiden. Da auch mößbauerspektroskopische Untersuchungen bezüglich dieser Problematik nicht immer aufschlussreich sind, wird Eisenoxid allgemein als  $\text{Fe}_x\text{O}$  bezeichnet. Des Weiteren ergab die Analyse der magnetischen Eigenschaften, dass alle hier präsentierten Partikel superparamagnetisches Verhalten aufwiesen.

Mit einer *Heating-Up*-Synthese konnten durch Zersetzung von Eisenoleat in ODE und mit Ölsäure als Oberflächenligand würfelförmige Eisenoxidpartikel mit einstellbarer Größe zwischen 12 und 20 nm erzeugt werden. Dabei spielt Natriumoleat als Additiv eine entscheidende Rolle, da ohne dessen Zugabe unter denselben Bedingungen sphärische

Partikel entstehen. Experimente, in denen das Natriumoleat mit den Kalium- und Lithiumanaloga ersetzt wurden, legen nahe, dass der Einfluss auf die Morphologie auf die selektive Anlagerung von  $\text{Na}^+$ -Kationen auf die  $\{100\}$ -Flächen der  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel zurückzuführen ist.

Für eine spätere Verwendung der Partikel im medizinischen Bereich ist es erforderlich, dass sie im physiologischen (wässrigen) Milieu stabil dispergierbar sind. Daher wurde der hydrophobe Oberflächenligand Ölsäure durch eine hydrophile, amorphe Silicahülle ersetzt. Die Bestimmung der Relaxationszeiten dieser  $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_x\text{O}$ -Würfel ergaben Werte für die  $T_2$ -Zeit im Bereich weniger Millisekunden, was den Einsatz der Partikel als MRI-Kontrastmittel möglich erscheinen lässt.

Die hohe Monodispersität der  $\text{Fe}_x\text{O}$ -Würfel war die Grundvoraussetzung für die Herstellung hochgeordneter Mesokristalle, die in ihrem Aufbau stark an die Struktur eines Opals erinnern. GISAXS-Untersuchungen bestätigten eine kristalline Anordnung der Partikel, die einer tetragonal innenzentrierten Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a \approx 16$  nm und  $c \approx 31$  nm entspricht.

Durch die erneute Umsetzung bereits hergestellter Eisenoxidwürfel in einer analogen Reaktion konnten Partikel erhalten werden, die entlang einer Richtung elongiert sind und somit in ihrer Morphologie Ziegelsteinen ähneln. Auch hier wurden die Auswirkungen verschiedener Alkalimetalle auf das Partikelwachstum untersucht, wobei offensichtlich wurde, dass Natriumkationen den entscheidenden Beitrag für die Formkontrolle liefern.

Sphärische Eisenoxidpartikel wurden in einer zur Würfelsynthese analogen Reaktion, jedoch ohne den Zusatz von Natriumoleat synthetisiert. Die Methode des keimvermittelten Wachstums sowie die Variation von Lösungsmittel, Temperatur und Oberflächenliganden ermöglichten die Herstellung der Partikel in unterschiedlichen Größen. Anwendungsmöglichkeiten fanden sich in Kombination mit dem Polymer PMMA in der Produktion von Hybridmaterialien oder in Form von isotopenmarkierten  $\text{SiO}_2@^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikeln bei der Entwicklung von innovativen Analysemethoden. Durch die Kopplung der magnetischen Eisenoxidpartikel an ein biokompatibles Polymer wie Polysarkosin, verknüpft mit dem  $^{68}\text{Ga}$ -Chelator DOTA kann zukünftig ein kombiniertes Bildgebungsverfahren aus PET und MRT in (lebenden) Organismen ermöglicht werden.

Neben den Eisenoxidpartikeln wurden in dieser Arbeit auch Mehrkomponentenpartikel präsentiert, zu denen u. a. Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikel zählen. Hierfür wurden ausgehend von Fe(CO)<sub>5</sub> in ODE mit Oleylamin als Oberflächenligand durch eine *Hot-Injection*-Methode zunächst Eisenpartikel hergestellt, die bei Kontakt mit (Luft-)Sauerstoff sofort eine Oxidschicht ausbildeten, wodurch die eigentlichen Kern-Schale-Partikel entstanden sind.

Ausgehend von den Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikeln konnten durch Oxidation mit Trimethyl-*N*-Oxid unter Ausnutzung des Kirkendall-Effektes hohle Eisenoxidpartikel (h-Fe<sub>x</sub>O) synthetisiert werden. Während der Durchmesser des Hohlraums knapp 7 nm betrug, ergaben Gasadsorptionsmessungen für das Porenvolumen 0,144 cm<sup>3</sup>/g sowie eine Oberfläche von 94 m<sup>2</sup>/g. Anhand der Be- und Entladung mit dem Wirkstoff Diclofenac konnte gezeigt werden, dass sich die hohlen Eisenoxidpartikel als Wirkstofftransporter eignen.

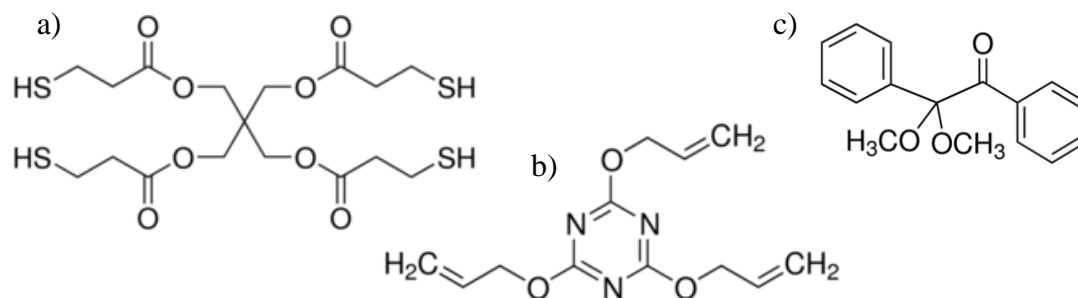
Im letzten Teil der Arbeit werden Heterodimere vorgestellt, die neben Eisenoxid noch eine weitere Komponente enthielten. Neben der Synthese von FePt@Fe<sub>x</sub>O wurden zwei Möglichkeiten aufgezeigt, mit denen Eisenoxidpartikel mit einer Silberdomäne ausgestattet werden können. Ag@h-Fe<sub>x</sub>O-Partikel wurden mit Hilfe einer Emulsionsreaktion im Ultraschallbad hergestellt, während für das Aufwachsen von Silber auf sphärischen und würfelförmigen Partikeln nach der Methode des keimvermittelten Wachstums eine *Heating-Up*-Synthese angewandt wurde. Auf diese Art konnte den magnetischen Eisenoxidpartikeln durch die Plasmonenaktivität der Ag-Domäne eine zusätzliche Eigenschaft hinzugefügt werden.

Aufgrund der Vielzahl an Parametern, die den Entstehungsprozess von nanoskalierten Materialien beeinflussen, gilt es auch in Zukunft, weitere Erkenntnisse in diesem Bereich zu erlangen, um sowohl mögliche Risiken als auch das Anwendungspotential von Nanopartikeln einschätzen zu können.

Im Zuge der Gewinnung zusätzlicher Erkenntnisse über den Wachstumsprozess der Eisenoxidwürfel sollten weitere Alkalimetalle wie Rubidium oder Cäsium, auch in anderen Konzentrationsbereichen, auf ihren Einfluss bezüglich der Partikelmorphologie untersucht werden.

Zukünftig sollen die Bausteine des Mesokristalls aus Eisenoxidwürfeln mit einem geeigneten Polymer vernetzt werden, sodass das Material widerstandsfähiger und dadurch für weitere Verwendungen vom Substrat abgelöst werden kann. Es gilt herauszufinden, ob

bzw. in welcher Konzentration es möglich ist, Monomere in die Partikeldispersion einzubringen, ohne dass der Selbstordnungsprozess gestört wird. Erste Versuche hierzu gab es bereits mit den in Abbildung 100a+b dargestellten Monomeren Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) und 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, die mittels des Photoinitiators 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (Abbildung 100c) nach der Herstellung des Mesokristalls über UV-Licht polymerisiert werden können.



**Abbildung 100:** Strukturformeln der Monomere a) Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) und b) 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, sowie c) des Initiators 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon.

Die Kombination von zwei unterschiedlichen Partikelsorten zu binären Überstrukturen, die wie Kristallgitter auf atomarer Ebene aufgebaut sind, erscheint vielversprechend, weil dadurch die Eigenschaften der Einzelkomponenten vereinigt werden können.

Bevor die Eisenoxidpartikel in der Biomedizin als „Wirkstofftransporter“ oder als MRT-Kontrastmittel zum Einsatz kommen können, sind weitere Untersuchungen erforderlich, um Aufschluss über den Weg bzw. den Verbleib der Nanopartikel im Organismus sowie über ihr Gefährdungspotential zu erhalten.



# 6 Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel: *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, Berlin: de Gruyter, 2004.
- [2] Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2373–2433.
- [3] Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103.
- [4] Schladt, T. D.; Schneider, K.; Schild, H.; Tremel, W. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (24), 6315.
- [5] Caruntu, D.; Caruntu, G.; O'Connor, C. J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40* (19), 5801–5809.
- [6] Chen, M.; Kim, J.; Liu, J. P.; Fan, H.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (22), 7132–7133.
- [7] Wang, Y.; He, J.; Liu, C.; Chong, W. H.; Chen, H. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (7), 2046–2079.
- [8] LaMer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11).
- [9] Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630.
- [10] Ho, D.; Sun, X.; Sun, S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (10), 875–882.
- [11] Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (11), 1182–1195.
- [12] Schladt, T. D.; Koll, K.; Prüfer, S.; Bauer, H.; Natalio, F.; Dumele, O.; Raidoo, R.; Weber, S.; Wolfrum, U.; Schreiber, L. M.; Radsak, M. P.; Schild, H.; Tremel, W. *J. Mater. Chem.* **2012**.

- [13] N.A. Spaldin: *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [14] Papaefthymiou, G. C. *Nano Today*. **2009**, 4 (5), 438–447.
- [15] Bedanta, S.; Kleemann, W. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, 42 (1), 13001.
- [16] M. Niederberger; N. Pinna. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*; Springer: London, 2009.
- [17] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin: de Gruyter, 2007.
- [18] Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T. *Nat Mater*. **2004**, 3 (12), 891–895.
- [19] Ahniyaz, A.; Sakamoto, Y.; Bergström, L. *PNAS*. **2007**, 45 (104), 17570–17574.
- [20] Peng, S.; Wang, C.; Xie, J.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (33), 10676–10677.
- [21] Sun, S.; Peng, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (22), 4155–4158.
- [22] Figuerola, A.; Fiore, A.; Di Corato, R.; Falqui, A.; Giannini, C.; Micotti, E.; Lascialfari, A.; Corti, M.; Cingolani, R.; Pellegrino, T.; Cozzoli, P. D.; Manna, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (4), 1477–1487.
- [23] B. Nakhjavan, *Designer Synthesis of Monodisperse Heterodimer and Ferrite Nanoparticles*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- [24] Buck, M. R.; Bondi, J. F.; Schaak, R. E. *Nature Chem.* **2011**, 4 (1), 37–44.
- [25] Gu, H.; Yang, Z.; Gao, J.; Chang, C. K.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (1), 34–35.
- [26] A.- M. Schilman, *Synthese multifunktionaler Nanopartikel zur Anwendung in der Theranostic*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **2011**.
- [27] Yusuf, S. M.; Teresa, J. M. de; Mukadam, M. D.; Kohlbrecher, J.; Ibarra, M. R.; Arbiol, J.; Sharma, P.; Kulshreshtha, S. K. *Phys. Rev. B.* **2006**, 74 (22).
- [28] Ramos Guivar, J. A.; Bustamante, A.; Flores, J.; Mejía Santillan, M.; Osorio, A. M.; Martínez, A. I.; Los Santos Valladares, L. de; Barnes, C. H. W. *Hyperfine Interact.* **2014**, 224 (1-3), 89–97.
- [29] U. Gonser, Ed.: *Topics in Applied Physics: Mössbauer Spectroscopy*; Berlin: Springer, 1975.
- [30] Jones, W.; Thomas, J. M.; Thorpe, R. K.; Tricker, M. J. *Applications of Surface Science*. **1978**, 1 (3), 388–407.

- [31] Zhou, Z.; Zhu, X.; Wu, D.; Chen, Q.; Huang, D.; Sun, C.; Xin, J.; Ni, K.; Gao, J. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (9), 3505–3515.
- [32] Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (20), 6352–6353.
- [33] C. Pabst, *Grundlagen der Magnetresonanztomographie (MRT)*, Lernskript für Mediziner, Universitätsklinikum Gießen und Marburg, 2013.
- [34] Kuhn, W *Angew. Chem.* **1990**, 102 (1), 1–118.
- [35] P. Blümler, *Magnetic Resonance Imaging*, Skript zum F-Praktikum in Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- [36] Ahmad, T.; Bae, H.; Rhee, I.; Chang, Y.; Lee, J.; Hong, S. *Current Applied Physics* **2012**, 12 (3), 969–974
- [37] LaConte, L. E. W.; Nitin, Nitin; Zurkiya, O.; Caruntu, D.; O'Connor, C.J.; Hu, X.; Bao, G. *JMRI* **2007**, 26 (6), 1634–1641.
- [38] Qin, J.; Laurent, S.; Jo, Y. S.; Roch, A.; Mikhaylova, M.; Bhujwala, Z. M. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (14), 1874–1878.
- [39] Wu, L.; Jubert, P.-O.; Berman, D.; Imano, W.; Nelson, A.; Zhu, H.; Zhang, S.; Sun, S. *Nano Lett.* **2014**, 14 (6), 3395–3399.
- [40] Desvaux, C.; Amiens, C.; Fejes, P.; Renaud, P.; Respaud, M.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Chaudret, B. *Nat Mater.* **2005**, 4 (10), 750–753.
- [41] Disch, S.; Wetterskog, E.; Hermann, R.; Salazar-Alvarez, G.; Busch, P.; Brückel, T. *Nano letters* **2011**, 11 (4), 1651–1656.
- [42] Disch, S.; Wetterskog, E.; Hermann, R. P.; Korolkov, D.; Busch, P.; Boesecke, P.; Lyon, O.; Vainio, U.; Salazar-Alvarez, G.; Bergström, L.; Brückel, T. *Nano-scale.* **2013**, 5 (9), 3969.
- [43] Oliver, W.C.; Pharr, W.M. *J.Mater.Res.* **2004**, 19 (1), 3–20.
- [44] Bronstein, L. M.; Huang, X.; Retrum, J.; Schmucker, A.; Pink, M.; Stein, B. D.; Dragnea, B. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (15), 3624–3632.
- [45] D.G. Maschke, *A New Class of Bragg Stacks and Its Principle Application*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2010.
- [46] López, C., Online verfügbar unter <http://www.icmm.csic.es/cefe/micrchar.html>, zuletzt geprüft am 11.12.2015.

- [47] M. Okrusch, S. Matthes: *Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 9. Auflage, Berlin: Springer-Spektrum, 2014.
- [48] Meermann, B.; Wichmann, K.; Lauer, F.; Vanhaecke, F.; Ternes, T. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2015**, to be submitted
- [49] K. Wichmann, *Synthese und Funktionalisierung von hohlen magnetischen Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2012.
- [50] An, K.; Hyeon, T. *Nano Today*. **2009**, 4 (4), 359–373.
- [51] Fan, H. J.; Gösele, U.; Zacharias, M. *Small*. **2007**, 3 (10), 1660–1671.
- [52] Costa, G.; Grave, E. de; Vandenberghe, R. *Hyperfine Interactions*. **1998** (117), 201–243.
- [53] Sing, K. S. W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, J. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57 (4), 603–619.
- [54] Groen, J. C.; Peffer, L. A.; Pérez-Ramírez, J. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2003**, 60 (1-3), 1–17.
- [55] Neimark, A.V.; Ravikovitch, P.I.; Vishnyakov, A. *Phys. Rev. E*, **2000**, 62 (2), R1493-R1496.
- [56] Muraca, D.; Odio, O. F.; Reguera, E.; Pirota, K. R. *IEEE Trans. Magn.* **2013**, 49 (8), 4606–4609.
- [57] Zhang, L.; Dou, Y.-H.; Gu, H.-C. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2006**, 297 (2), 660–664.
- [VESTA] Die Strukturmodelle wurden mit dem Programm VESTA erstellt, zur besseren Übersicht wurden die Atomradien anstelle der Ionenradien verwendet. Die benötigten cif-Dateien wurden der Datenbank *Mineralienatlas* (<https://www.mineralienatlas.de>) entnommen.
- [EVA] EVA 10.0 Rev. 1, Bruker AXS, Madison (WI) US (2003).
- [FP] Cheary, Coelho, *J. Appl. Cryst.* **25** (1992) 109.
- [PDF-2] PDF-2, Release 2004, JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Newton Square (PA) US (2004).

Die Zuordnung der Reflexe erfolgte auf Basis der Einträge 00-019-0629 (Magnetit) und 00-039-1346 (Maghemit) aus der PDF-2-Datenbank.

[TA41] Topas Academic V 4.1, Coelho Software, Brisbane, AUS (2007).

[11BM] Die technischen Daten wurden der Internetseite des ANL (<http://11bm.xray.aps.anl.gov/description.html>) entnommen.



# 7 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> LaMer-Modell zur Beschreibung des Wachstumsprozesses von Nanopartikeln mit $c_S =$ Übersättigung, $c_C =$ kritische Übersättigung. Basierend auf LaMer <i>et al.</i> <sup>[8]</sup> .....	7
<b>Abbildung 2:</b> Unterschiedliche Stabilität der Facetten führt zu unterschiedlicher Morphologie der Nanopartikel. a) Alle Facetten gleich stabil, b) zwei Facetten stabil, c)+d) jeweils nur eine Facette stabil. Basierend auf Wang <i>et al.</i> <sup>[7]</sup> .....	9
<b>Abbildung 3:</b> Schematische Darstellung der Umhüllung von (Eisenoxid-)Nanopartikeln mit einer SiO <sub>2</sub> -Schicht via reverser Mikroemulsionsreaktion. ....	13
<b>Abbildung 4:</b> Schematische Darstellung der Synthese von Eisenoxidpartikeln mit mesoporöser Silicahülle. ....	14
<b>Abbildung 5:</b> Struktur eines Dopa-PEG-Amins als typischer Vertreter eines amphiphilen, wasserlöslichen Polymers zur Überführung von Nanopartikeln in ein polares Medium. Pink: Ankergruppe, grau: wasserlöslicher Teil, violett: funktionelle Endgruppe. ....	15
<b>Abbildung 6:</b> Schematische Darstellung der Funktionalisierung von (Eisenoxid-) Nanopartikeln mit einem wasserlöslichen, amphiphilen Polymer via Gleichgewichtsreaktion. ....	16
<b>Abbildung 7:</b> Schematische Darstellung der Spinanordnung bei unterschiedlichen Typen des kooperativen Magnetismus. a) Ferromagnetismus, b) Ferrimagnetismus, c) Antiferromagnetismus. ....	18
<b>Abbildung 8:</b> Relative Stabilität von Ein- und Mehrdomänenpartikel in Abhängigkeit vom Radius. Grün: Mehrdomänenpartikel, blau: Eindomänenpartikel, $r_C$ : kritischer Radius. Basierend auf Spaldin. <sup>[13]</sup> .....	19

<b>Abbildung 9:</b> Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Vorzugsrichtung ( <i>easy axis</i> ) eines anisotropen magnetischen Partikels und der Magnetisierung $M$ über den Winkel $\Theta$ in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes $H$ . Basierend auf Papaefthymiou. <sup>[14]</sup> .....	20
<b>Abbildung 10:</b> Abhängigkeit der potentiellen Energie eines uniaxialen Partikels vom Winkel $\Theta$ zwischen Magnetisierung und <i>easy axis</i> in Abwesenheit (durchgezogene Linie) und Anwesenheit (gestrichelte Linie) eines externen magnetischen Feldes. $KV$ : Energiebarriere, $k_B T$ : thermische Energie. Basierend auf Papaefthymiou. <sup>[14]</sup> .....	21
<b>Abbildung 11:</b> Kristallstruktur von Magnetit. a) Elementarzelle des inversen Spinells, b) Blick entlang der c-Achse. Rot: Sauerstoff, dunkelblau: Eisen in den Oktaederlücken, hellblau: Eisen in den Tetraederlücken. <sup>[VESTA]</sup> .....	23
<b>Abbildung 12:</b> Kristallstruktur von Maghemit. a) Elementarzelle und b) Blick entlang der c-Achse. Rot: Sauerstoff, dunkelblau: Eisen in den Oktaederlücken, hellblau: Eisen in den Tetraederlücken. <sup>[VESTA]</sup> .....	24
<b>Abbildung 13:</b> Kristallstruktur von Hämatit. Rot: Sauerstoff, Blau: Eisen. <sup>[VESTA]</sup> .....	25
<b>Abbildung 14:</b> Kristallstruktur von Wüstit. Rot: Sauerstoff, blau: (oktaedrisch koordiniertes) Eisen. <sup>[VESTA]</sup> .....	25
<b>Abbildung 15:</b> Schematische Darstellung eines typischen Versuchsaufbaus zur nass-chemischen Synthese von Nanopartikeln unter Schlenkbedingungen. ....	28
<b>Abbildung 16:</b> Schematische Darstellung der Synthese würfelförmiger Eisenoxidpartikel mit Ölsäure als Oberflächenligand. ....	44
<b>Abbildung 17:</b> a) Größenverteilung der würfelförmigen Eisenoxidpartikel, b) zugehörige TEM-Aufnahme. ....	44
<b>Abbildung 18:</b> TEM-Aufnahmen zur Beobachtung der Größenentwicklung von Eisenoxidwürfeln nach a) 15 min, b) 30 min und c) 60 min Reaktionszeit bei $T = 320$ °C. ....	45
<b>Abbildung 19:</b> a) HRTEM-Aufnahme von würfelförmigen Eisenoxidpartikeln, b) FFT der Austrittswelle. ....	45
<b>Abbildung 20:</b> Röntgenpulverdiffraktogramm der Eisenoxidwürfel, aufgenommen mit Synchrotronstrahlung. Rot: Messdaten, schwarz: vollständiges Modell, grün: orientierte isotrope Phase. ....	46
<b>Abbildung 21:</b> a) Magnetisierung der würfelförmigen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot),	



b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von $\pm 5000$ Oe. ....	47
<b>Abbildung 22:</b> Dispersion der $\text{Fe}_x\text{O}$ -Würfel in Cyclohexan a) in Abwesenheit und b) in Anwesenheit eines Magnetfeldes. ....	48
<b>Abbildung 23:</b> Magnetisierung der würfelförmigen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve. ....	48
<b>Abbildung 24:</b> Mößbauerspektrum der würfelförmigen Eisenoxidpartikel, aufgenommen bei einer Temperatur von 293 K. ....	49
<b>Abbildung 25:</b> Mößbauerspektrum der würfelförmigen Eisenoxidpartikel, aufgenommen bei einer Temperatur von 6 K. ....	50
<b>Abbildung 26:</b> TEM-Aufnahmen zur Veranschaulichung des Einflusses von Lithiumoleat auf die Morphologie der Eisenoxidpartikel. a+b) Einfache und c) doppelte Menge an zuge-setztem Lithiumoleat. ....	52
<b>Abbildung 27:</b> TEM-Aufnahmen zur Veranschaulichung des Einflusses von Kaliumoleat auf die Morphologie der Eisenoxidpartikel. a) Einfache und b) doppelte Menge an zugesetztem Kaliumoleat. ....	53
<b>Abbildung 28:</b> TEM-Aufnahmen zur Veranschaulichung des Einflusses von Natriumchlorid auf die Morphologie der Eisenoxidpartikel. ....	53
<b>Abbildung 29:</b> TEM-Aufnahmen von Eisenoxidwürfeln mit unterschiedlich dicker Silica-hülle. ....	55
<b>Abbildung 30:</b> Präzessionsbewegung vor und nach eines $90^\circ$ -Pulses. Blau und grün: Protonenvektor, grau: Gesamtvektor. Basierend auf C. Pabst. <sup>[33]</sup> ....	56
<b>Abbildung 31:</b> Schematische Darstellung des $T_1$ -Relaxationsprozesses. Grau: Gesamtvektor. Basierend auf C. Pabst. <sup>[33]</sup> ....	56
<b>Abbildung 32:</b> Schematische Darstellung des $T_2$ -Relaxationsprozesses (Dephasierung). Blau: Protonenvektor, grau: Gesamtvektor. Basierend auf C. Pabst. <sup>[33]</sup> ....	57
<b>Abbildung 33:</b> Bestimmung der $T_1$ -Zeit für eine wässrige Lösung der $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel mit einer Konzentration $c(\text{Fe}) = 6$ mmol/L. ....	58
<b>Abbildung 34:</b> Bestimmung der $T_2$ -Zeit für eine wässrige Lösung der $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel mit einer Konzentration $c(\text{Fe}) = 6$ mmol/L. ....	59
<b>Abbildung 35:</b> Bestimmung der Relaxivität der $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel aus den $T_2$ -Zeiten für $c(\text{Fe}) = 1,5, 3$ und $6$ mmol/L. ....	60

<b>Abbildung 36:</b> Selbstanordnung der würfelförmigen Eisenoxidpartikel auf einem TEM-Netzchen.....	61
<b>Abbildung 37:</b> TEM-Aufnahmen selbst-angeordneter Eisenoxidwürfel. Inset: Zugehöriges Beugungsbild.....	62
<b>Abbildung 38:</b> Schematischer Versuchsaufbau zur Herstellung geordneter Multilagen von Eisenoxidnanopartikeln mittels langsamer Verdampfung des Lösungsmittels.....	63
<b>Abbildung 39:</b> REM-Aufnahmen von Mesokristallen aus würfelförmigen Eisenoxidnanopartikeln. a)-c) Unterschiedliche Schichtdicken, d) Vergrößerung von b). .....	64
<b>Abbildung 40:</b> REM-Aufnahmen der Kolloidkristalle aus Eisenoxidwürfeln. a) Bruchkante des Si-Wafers nicht entlang der Wachstumsrichtung, b) Punktdefekte: Leerstellen im „Gitter“, c) Liniendefekt: Schrauben-(rot) und Stufenversetzung (gelb), d) Vergrößerung von b). .....	65
<b>Abbildung 41:</b> Mößbauerspektrum (CEMS) eines Mesokristalls aus würfelförmigen Eisenoxidpartikeln, aufgenommen bei einer Temperatur von 295 K.....	66
<b>Abbildung 42:</b> Mößbauerspektrum (CEMS) eines Mesokristalls aus würfelförmigen Eisenoxidpartikeln, aufgenommen bei einer Temperatur von 295 K und einem senkrecht zur Probenebene angelegten externen Magnetfeld einer Stärke von 1,6 kOe.....	67
<b>Abbildung 43:</b> a) GISAXS-Messungen bei einem Einfallswinkel $\alpha_i = 0,1^\circ$ , b) REM-Aufnahme der zugehörigen Probe.....	68
<b>Abbildung 44:</b> Kraftkurven in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters bei a) 50 $\mu\text{N}$ und b) 200 $\mu\text{N}$ .....	69
<b>Abbildung 45:</b> Elastischer Modulus in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters, gemessen bei unterschiedlichen Kräften. Schwarz: 25 $\mu\text{N}$ , rot: 50 $\mu\text{N}$ , gelb: 100 $\mu\text{N}$ , blau: 200 $\mu\text{N}$ .....	70
<b>Abbildung 46:</b> Abhängigkeit der mechanischen Härte von der Eindringtiefe des Indenters, gemessen bei unterschiedlichen Kräften. Schwarz: 25 $\mu\text{N}$ , rot: 50 $\mu\text{N}$ , gelb: 100 $\mu\text{N}$ , blau: 200 $\mu\text{N}$ .....	71
<b>Abbildung 47:</b> Schematische Darstellung der Umsetzung von Eisenoxidwürfeln zu teilweise elongierten Partikeln. ....	72
<b>Abbildung 48:</b> TEM- und HR-TEM-Aufnahmen von Eisenoxidwürfeln, die teilweise zu quaderförmigen Partikeln elongiert sind. ....	72
<b>Abbildung 49:</b> Röntgenpulverdiffraktogramm der teilweise elongierten Eisenoxidpartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Magnetit, blau: Maghemit. <sup>[PDF-2]</sup> .....	73

<b>Abbildung 50:</b> a) Magnetisierung der elongierten Eisenoxidwürfel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von $\pm 5000$ Oe. .....	74
<b>Abbildung 51:</b> Magnetisierung der elongierten Eisenoxidwürfel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve. .....	75
<b>Abbildung 52:</b> Mößbauerspektren von elongierten Eisenoxidwürfeln, gemessen bei verschiedenen Temperaturen. a) 293 K, b) 85 K und c) 6 K.....	76
<b>Abbildung 53:</b> TEM-Aufnahmen von a) den ursprünglichen Eisenoxidwürfeln und b+c) diesen Würfeln nach der Umsetzung mit Eisen- und Lithiumoleat.....	77
<b>Abbildung 54:</b> TEM-Aufnahmen von a) den ursprünglichen Eisenoxidwürfeln und b+c) diesen Würfeln nach der Umsetzung mit Eisen- und Kaliumoleat.....	78
<b>Abbildung 55:</b> TEM-Aufnahmen von a) den ursprünglichen Eisenoxidwürfeln und b+c) diesen Würfeln nach der Umsetzung mit Eisenoleat unter dem Einfluss von Natriumcitrat.....	78
<b>Abbildung 56:</b> Schematische Darstellung der Synthese von sphärischen Eisenoxidnanopartikeln. ....	80
<b>Abbildung 57:</b> a) Größenverteilung sphärischer Eisenoxidpartikel, b) zugehörige TEM-Aufnahme.....	81
<b>Abbildung 58:</b> Röntgenpulverdiffraktogramm der sphärischen Eisenoxidpartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Magnetit, blau: Maghemit. <sup>[PDF-2]</sup> .....	81
<b>Abbildung 59:</b> a) Magnetisierung der sphärischen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von $\pm 10000$ Oe.....	82
<b>Abbildung 60:</b> Magnetisierung der sphärischen Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve.....	83
<b>Abbildung 61:</b> a) Größenverteilung der sphärischen Eisenoxidpartikel, mit denen die magnetischen Messungen durchgeführt wurden, b) zugehörige TEM-Aufnahme.....	83

<b>Abbildung 62:</b> TEM-Aufnahmen von sphärischen Eisenoxidpartikeln zur Veranschaulichung des Lösungsmittelleffektes auf die Partikelgröße. Reaktion in a) ODE und b) TOA. ....	84
<b>Abbildung 63:</b> TEM-Aufnahmen von vergrößerten Eisenoxidpartikeln durch Aufwachsen von Oleat auf fertige $\text{Fe}_x\text{O}$ -Partikel nach der Methode des keimvermittelten Wachstums. Partikel a) vor und b) nach der Vergrößerung. ....	85
<b>Abbildung 64:</b> TEM-Aufnahme von zwei verschiedenen Eisenoxidpartikelproben, die jeweils aus zwei unterschiedlichen Eisenoleaten hergestellt wurden. ....	86
<b>Abbildung 65:</b> REM-Aufnahmen von Bragg-Stapeln mit je 8 Schichten aus PMMA und sphärischen Eisenoxidpartikeln. ....	88
<b>Abbildung 66:</b> TEM-Aufnahme von sphärischen $\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikeln, die sich in Überstrukturen angeordnet haben. ....	89
<b>Abbildung 67:</b> REM-Aufnahmen von a-c) selbst-angeordneten sphärischen Eisenoxidnanopartikeln auf einem Siliciumwafer, d) der Struktur eines künstlichen Opals (mit Genehmigung von C. López <sup>[46]</sup> ). ....	89
<b>Abbildung 68:</b> TEM-Aufnahme von $\text{SiO}_2@^{57}\text{Fe}_x\text{O}$ -Nanopartikeln. ....	91
<b>Abbildung 69:</b> Schematischer Aufbau des mehrteiligen Systems aus Nanopartikel (schwarz), wasserlöslichem Polysarkosin und Chelator-Gallium-Komplex. ....	92
<b>Abbildung 70:</b> Schematische Darstellung der Synthese von Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}$ -Kern-Schale-Partikeln mit dem Oberflächenliganden Oleylamin. ....	93
<b>Abbildung 71:</b> TEM-Aufnahmen von Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}$ -Kern-Schale-Partikeln. ....	94
<b>Abbildung 72:</b> a) Größenverteilung der Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}$ -Kern-Schale-Partikel, b) Bildung von Überstrukturen auf dem TEM-Grid. ....	94
<b>Abbildung 73:</b> Röntgenpulverdiffraktogramm der Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}$ -Kern-Schale-Nanopartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Magnetit, blau: Maghemit. <sup>[PDF-2]</sup> ....	95
<b>Abbildung 74:</b> a) Magnetisierung der Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}$ -Kern-Schale-Partikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von $\pm 1500$ Oe. ....	96
<b>Abbildung 75:</b> Magnetisierung der Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}$ -Kern-Schale-Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve. ....	97

<b>Abbildung 76:</b> a+b) TEM-Aufnahmen von Fe/Fe <sub>x</sub> O-Kern-Schale-Partikeln mit Silicahülle, c) unterschiedliche Löslichkeit der Partikel in Hexan und Wasser vor (rechts) und nach (links) der Funktionalisierung mit SiO <sub>2</sub> . .....	97
<b>Abbildung 77:</b> TEM-Aufnahmen von Fe/Fe <sub>x</sub> O-Kern-Schale-Partikeln mit mesoporöser Silicahülle. ....	98
<b>Abbildung 78:</b> a) Schematische Darstellung der Oxidation der Kern-Schale-Partikel zu hohlen Eisenoxidnanopartikeln, b) TEM-Aufnahme eines Partikels im Zwischenstadium auf dem Weg zu einem hohlen Partikel zur Verdeutlichung des Kirkendall-Effektes... ..	99
<b>Abbildung 79:</b> TEM-Aufnahmen der hohlen Eisenoxidnanopartikel nach vollständiger Oxidation des Eisenkerns. Inset: Zugehöriges Beugungsbild. ....	100
<b>Abbildung 80:</b> Röntgenpulverdiffraktogramm der hohlen Eisenoxidnanopartikel. Schwarz: Messdaten, rot: Maghemit, blau: Magnetit. <sup>[PDF-2]</sup> .....	101
<b>Abbildung 81:</b> Mößbauerspektrum der hohlen Eisenoxidpartikel, aufgenommen bei Raumtemperatur.....	101
<b>Abbildung 82:</b> a) Magnetisierung der hohlen Fe <sub>x</sub> O-Partikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von ± 5000 Oe... ..	102
<b>Abbildung 83:</b> Magnetisierung der hohlen Fe <sub>x</sub> O-Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve. ....	103
<b>Abbildung 84:</b> Physisorptionsisotherme der hohlen Eisenoxidpartikel. Rot: Adsorption, blau: Desorption.....	103
<b>Abbildung 85:</b> a) Porengrößenverteilung, bestimmt aus der Adsorptionsisotherme, b) TEM-Aufnahme der zugehörigen Probe hohler Fe <sub>x</sub> O-Partikel. ....	105
<b>Abbildung 86:</b> Strukturformel von Diclofenac.....	105
<b>Abbildung 87:</b> Absorptionsspektren der entnommenen Proben nach verschiedenen Zeitspannen während der Freisetzung des Wirkstoffes Diclofenac aus den h-Fe <sub>x</sub> O-Partikeln in PBS-Puffer.....	106
<b>Abbildung 88:</b> UV/Vis-Spektrum: Zeitabhängige Freisetzung des Wirkstoffes Diclofenac in PBS-Puffer, ermittelt über die jeweilige Absorption bei λ = 272 nm. ....	107
<b>Abbildung 89:</b> Schematische Darstellung der Ag@Fe <sub>x</sub> O-Partikel-Synthese via Ultraschallsynthese, basierend auf Xu <i>et.al.</i> <sup>[25]</sup> .....	109

<b>Abbildung 90:</b> TEM-Aufnahmen von Ag@h-Fe <sub>x</sub> O-Heterodimeren mit hohlen sphärischen Eisenoxidpartikeln.....	109
<b>Abbildung 91:</b> Schematische Darstellung der Ag@Fe <sub>x</sub> O-Dimersynthese: Aufwachsen der Silberdomäne auf sphärische Eisenoxidpartikel. ....	110
<b>Abbildung 92:</b> TEM-Aufnahmen von Ag@Fe <sub>x</sub> O-Heterodimeren mit sphärischen Eisenoxidpartikeln.....	110
<b>Abbildung 93:</b> Schematische Darstellung der Ag@Fe <sub>x</sub> O-Dimersynthese: Aufwachsen der Silberdomäne auf kubische Eisenoxidpartikel. ....	111
<b>Abbildung 94:</b> TEM-Aufnahmen von Ag@Fe <sub>x</sub> O-Heterodimeren mit würfelförmigen Eisenoxidpartikeln.....	111
<b>Abbildung 95:</b> Absorptionsspektrum der Silber-Eisenoxid-Heterodimere. Grün: Ag@würfelförmige Fe <sub>x</sub> O-NP, rot: Ag@sphärische Fe <sub>x</sub> O-NP, blau: reine sphärische Silber-anopartikel zum Vergleich. ....	112
<b>Abbildung 96:</b> Schematische Darstellung der beiden Varianten der FePt@Fe <sub>x</sub> O-Dimersynthese. a) Eintopfsynthese, b) zweistufige Synthese.....	113
<b>Abbildung 97:</b> TEM-Aufnahmen der FePt@Fe <sub>x</sub> O-Dimere. ....	114
<b>Abbildung 98:</b> a) Magnetisierung der FePt@Fe <sub>x</sub> O-Nanopartikel in Abhängigkeit von einem äußeren angelegten Feld bei 5 K (schwarz) und 300 K (rot), b) Vergrößerung von a) zur Veranschaulichung des Hystereseverhaltens im Feldstärkenbereich von ± 4000 Oe. ....	115
<b>Abbildung 99:</b> Magnetisierung der FePt@Fe <sub>x</sub> O-Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem angelegten Feld von 100 Oe. Schwarz: FC-Kurve, rot: ZFC-Kurve. ....	115
<b>Abbildung 100:</b> Strukturformeln der Monomere a) Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) und b) 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, sowie c) des Initiators 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon. ....	120
<b>Abbildung 101:</b> Bestimmung der $T_1$ -Zeit für eine wässrige Lösung der SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>x</sub> O-Würfel mit einer Konzentration $c(\text{Fe}) = 1,5 \text{ mmol/L}$ . ....	139
<b>Abbildung 102:</b> Bestimmung der $T_1$ -Zeit für eine wässrige Lösung der SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>x</sub> O-Würfel mit einer Konzentration $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol/L}$ . ....	140
<b>Abbildung 103:</b> Bestimmung der $T_2$ -Zeit für eine wässrige Lösung der SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>x</sub> O-Würfel mit einer Konzentration $c(\text{Fe}) = 1,5 \text{ mmol/L}$ .....	140

<b>Abbildung 104:</b> Bestimmung der $T_2$ -Zeit für eine wässrige Lösung der $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel mit einer Konzentration $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol/L}$ .....	141
<b>Abbildung 105:</b> Pulver-XRD der $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}$ -Kern-Schale-Partikel mit Pawley-Anpassung. Rot: Messpunkte, schwarz: Pawley-Fit, blau: Differenz zwischen Messung und Fit, grün: Reflexe von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	142
<b>Abbildung 106:</b> Pulver-XRD der $h\text{-Fe}_x\text{O}$ -Partikel mit Rietveld-Anpassung. Rot: Messpunkte, schwarz: Rietveld-Fit, blau: Differenz zwischen Messung und Fit, grün: Reflexe von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	143





# 8 Tabellenverzeichnis

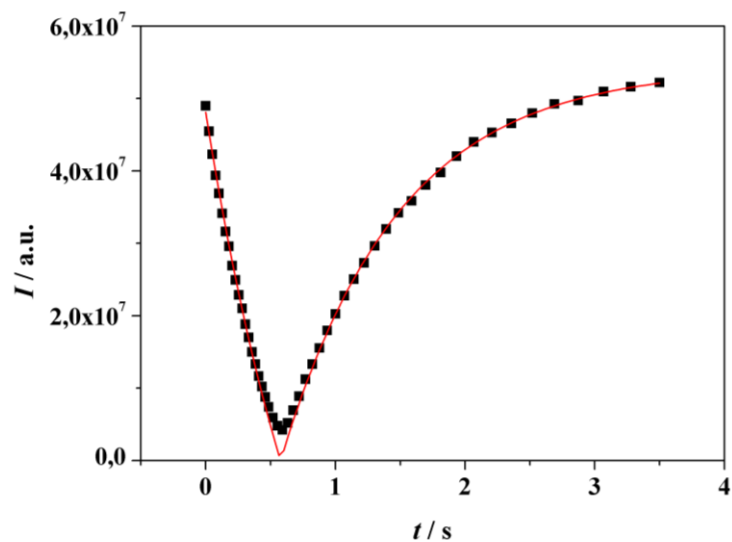
<b>Tabelle 1:</b> Fitfunktion und Fitparameter für die Bestimmung der $T_1$ -Zeit für $c(\text{Fe}) = 6 \text{ mmol/L}$ . .....	59
<b>Tabelle 2:</b> Fitfunktion und Fitparameter für die Bestimmung der $T_1$ -Zeit für $c(\text{Fe}) = 1,5 \text{ mmol/L}$ . .....	139
<b>Tabelle 3:</b> Fitfunktion und Fitparameter für die Bestimmung der $T_1$ -Zeit für $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol/L}$ . .....	140
<b>Tabelle 4:</b> Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Proben KW078 und KW087b. ....	143



# 9 Anhang

## 9.1 Bestimmung der $T_1$ - und $T_2$ -Zeiten für $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel

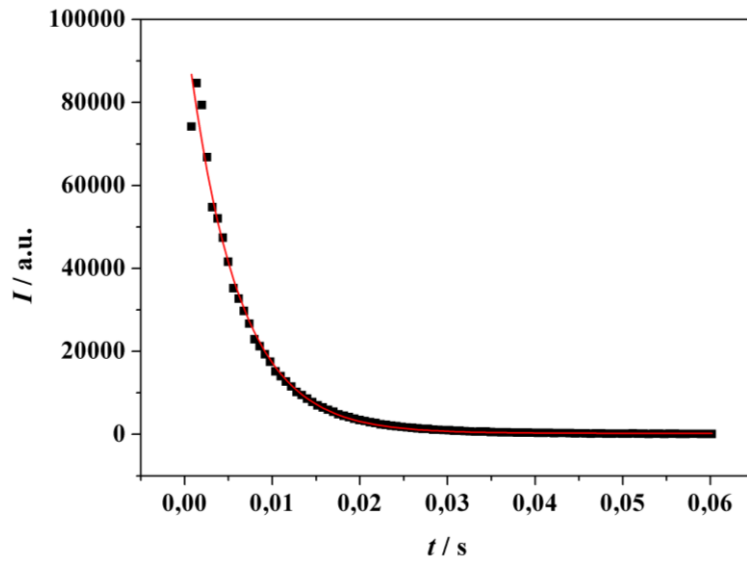
$c(\text{Fe}) = 1,5 \text{ mmol/L}$ :



**Abbildung 101:** Bestimmung der  $T_1$ -Zeit für eine wässrige Lösung der  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel mit einer Konzentration  $c(\text{Fe}) = 1,5 \text{ mmol/L}$ .

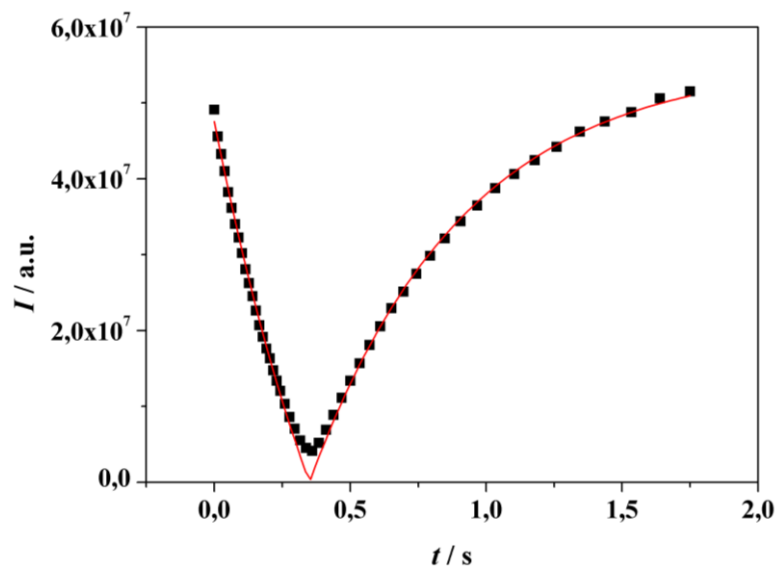
**Tabelle 2:** Fitfunktion und Fitparameter für die Bestimmung der  $T_1$ -Zeit für  $c(\text{Fe}) = 1,5 \text{ mmol/L}$ .

Fitfunktion	$I_2(t) = I_0 \cdot (1 - 2 \cdot \exp(-t/T_1) + b)$	
	Startwert	Wert der Fitfunktion
$I_0$	$5,220 \cdot 10^7$	$(5,121 \pm 0,024) \cdot 10^7$
$T_1 / \text{s}$	0,591	$0,910 \pm 0,012$
$b$	$8,407 \cdot 10^5$	$(3,110 \pm 0,367) \cdot 10^6$



**Abbildung 103:** Bestimmung der  $T_2$ -Zeit für eine wässrige Lösung der  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel mit einer Konzentration  $c(\text{Fe}) = 1,5 \text{ mmol/L}$

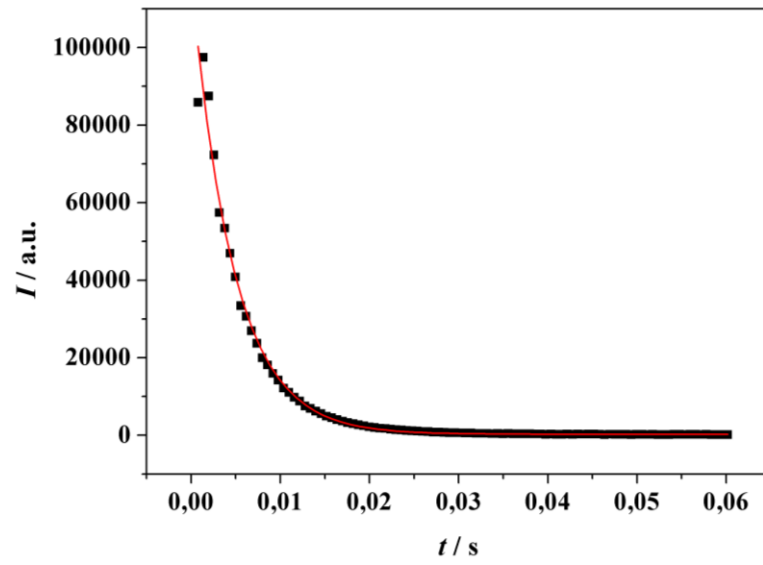
$c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol/L}$ :



**Abbildung 102:** Bestimmung der  $T_1$ -Zeit für eine wässrige Lösung der  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel mit einer Konzentration  $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol/L}$ .

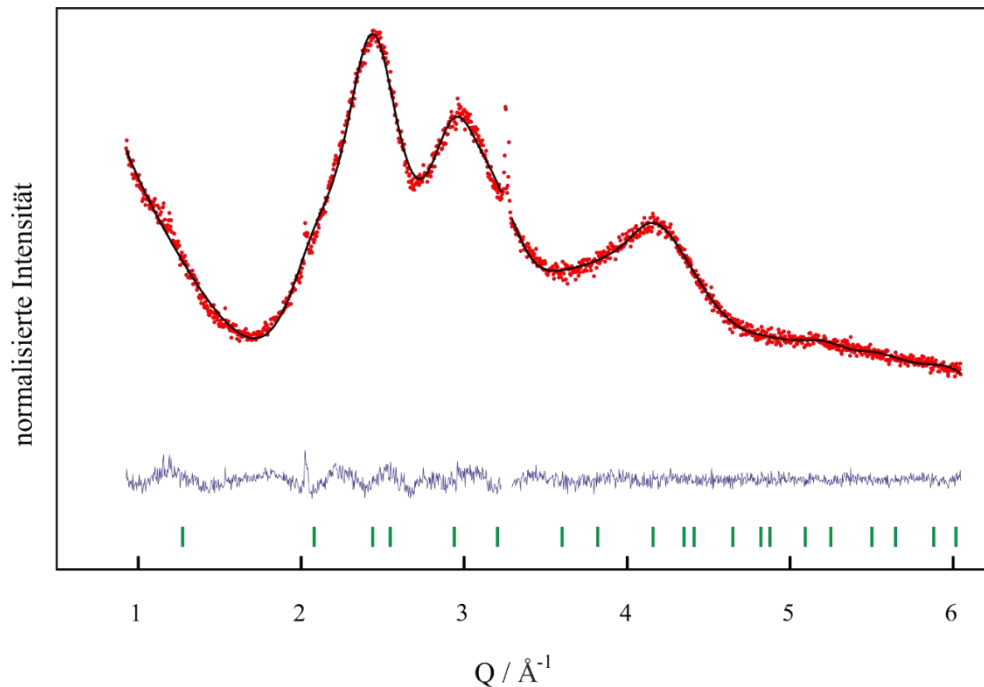
**Tabelle 3:** Fitfunktion und Fitparameter für die Bestimmung der  $T_1$ -Zeit für  $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol/L}$ .

Fitfunktion	$I_2(t) = I_0 \cdot (1 - 2 \cdot \exp(-t/T_1) + b)$	
	Startwert	Wert der Fitfunktion
$I_0$	$5,15 \cdot 10^7$	$(5,159 \pm 0,027) \cdot 10^7$
$T_1 / \text{s}$	0,520	$0,566 \pm 0,009$
$b$	$6,446 \cdot 10^5$	$(4,041 \pm 0,413) \cdot 10^6$



**Abbildung 104:** Bestimmung der  $T_2$ -Zeit für eine wässrige Lösung der  $\text{SiO}_2@Fe_xO$ -Würfel mit einer Konzentration  $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol/L}$ .

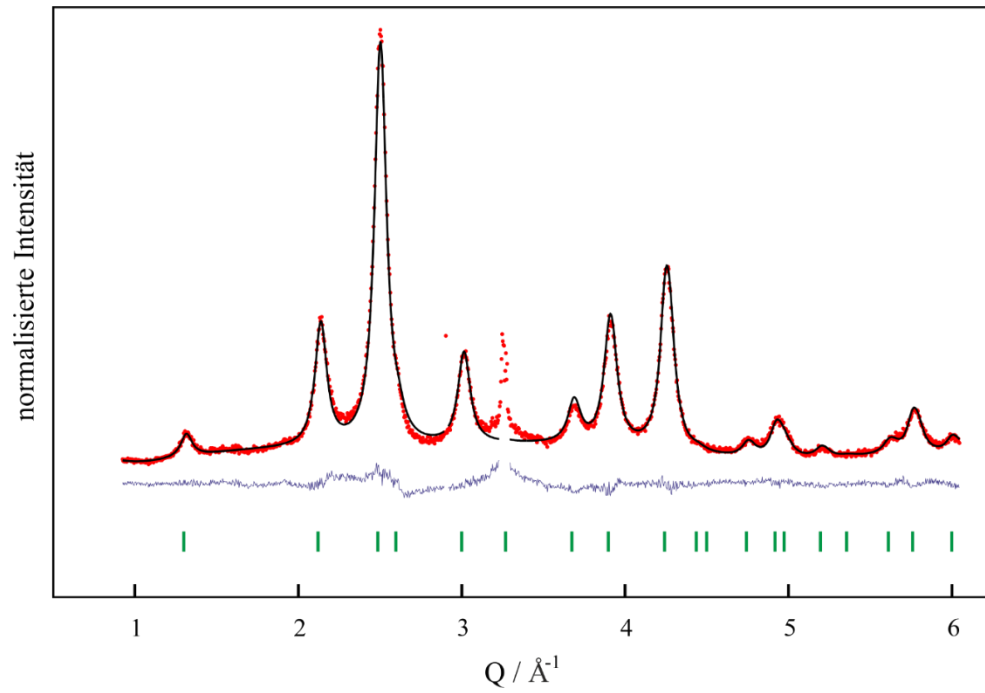
## 9.2 XRD-Anpassungen mit Mess- und Verfeinerungsparameter



**Abbildung 105:** Pulver-XRD der Fe/Fe<sub>x</sub>O-Kern-Schale-Partikel mit Pawley-Anpassung. Rot: Messpunkte, schwarz: Pawley-Fit, blau: Differenz zwischen Messung und Fit, grün: Reflexe von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabelle 4:** Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Proben KW078 und KW087b.

	KW078: Fe/Fe <sub>x</sub> O	KW087b: h-Fe <sub>x</sub> O
Gerät	Bruker D8 Advance, SolX-Detektor, MoK $\alpha$	
Probenpräparation	loses Pulver auf Si-Einkristall	
Messbedingungen	Summe aus 8 Messungen á 5 ≤ 2 $\Theta$ /° ≤ 40, $\Delta$ 2 $\Theta$ = 0.025°, $\Delta$ t = 10.2 sec entsprechend 0,772 ≤ Q · Å ≤ 6.047	
Methode	Pawley-Anpassung	Rietveld-Anpassung
Strukturmodell	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (PCD1614451)	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PCD1920215)
Untergrund-Parameter (Chubyshev)	8	9
Profilfunktion	Fundamental Parameter	
Kristallitgröße /nm	1.2(1)nm	7.5(1)nm
r_wp, gof	2.64, 1.34	7.67, 0.48
Raumgruppe	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>P4</i> <sub>1</sub> <i>32</i>
Gitterparameter /Å	8.548(9)	8.380(2)
Parameter	-/-	sof (Fe-8b) = 0.861(9) sof (Fe-16c) = 0.80(1)
Zusammensetzung	-/-	Fe <sub>0.631(4)</sub> O = Fe <sub>1.89(1)</sub> O <sub>3</sub>



**Abbildung 106:** Pulver-XRD der h-Fe<sub>x</sub>O-Partikel mit Rietveld-Anpassung. Rot: Messpunkte, schwarz: Rietveld-Fit, blau: Differenz zwischen Messung und Fit, grün: Reflexe von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.