

Studien über die Oberflächeneigenschaften von Nanopartikeln

Dissertation zur Erlangung des akademischen
Grades des Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie,
Pharmazie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Goroncy
aus Eisenhüttenstadt
2018

Die Arbeit wurde von Juli 2012 bis Januar 2018 in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Graf und unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Graf am Institut für Chemie und Biochemie angefertigt.

1. Gutachter: Frau Prof. Dr. C. Graf
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. E. Rühl

Datum der Disputation: 20.06.2018

meiner Familie

Kurzfassung

Die einzigartigen Eigenschaften von Nanopartikeln haben ihren Ursprung oftmals in der Oberflächenregion oder resultieren aus der Oberflächenbeschaffenheit dieser. So ist das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für ihre Anwendung in der Katalyse entscheidend. Ohne die Wechselwirkung der magnetischen Oberfläche der Nanopartikel mit umgebenden Wassermolekülen wären keine Kontrastverstärkungen in der Magnetresonanztomografie (MRT) sichtbar. Eisenoxidnanopartikel, die durch thermische Zersetzung von organometallischen Verbindungen gewonnen werden, bestehen in einem von der Synthese und Behandlung abhängigen, nicht definierten Verhältnis aus Magnetit (Fe_3O_4) und Maghämīt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Die beiden Modifikationen können mit Standardmethoden wie Röntgenkristallbeugung nicht voneinander unterschieden werden. Da Magnetit eine wesentlich höhere Sättigungsmagnetisierung aufweist, ist eine genaue Kenntnis der Oberflächenzusammensetzung für eine spätere Verwendung in der MRT entscheidend.

Zunächst wurde in dieser Arbeit mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption spectroscopy*, XAS) und zirkularem magnetischen Röntgendi-chroismus (engl. *X-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) die lokale Struktur und Zusammensetzung sowie die elektronischen Eigenschaften der äußeren Schicht von unterschiedlich großen Eisenoxidnanopartikeln studiert. Anschließend wurde der Einfluss einer gezielten Oxidation auf die Oberfläche untersucht, wobei mit zunehmender Oxidationszeit ein Anstieg des Maghämītanteils und eine Abnahme von Spinverkantungen mit einer daraus resultierenden höheren Magnetisierbarkeit der Proben beobachtet wurde.

Zudem besitzen solche Eisenoxidnanopartikel eine hydrophobe Ligandenhülle, die eine *in-vivo*-Verwendung verhindert, weswegen ein postsynthetischer Ligandenaus-

tausch gegen hydrophile Liganden durchgeführt werden muss. Deswegen wurde der Einfluss von typischen Ankergruppen solcher Liganden wie zum Beispiel Zitronensäure oder Catecholen auf die Oberfläche der Nanopartikel nach diesem Austausch mittels XAS und XMCD untersucht. Dabei zeigte sich, dass am aromatischen System nitrierte Catecholverbindungen die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikeloberfläche beim Phasentransfer ins Wasser am effektivsten schützten. Auf den Oxidationszustand des Eisens hatte die Nitrierung, verglichen mit nicht nitrierten Catecholen, jedoch keinen Einfluss und auch eine Lagerung in isotonischer Kochsalzlösung bei 37 °C für 24 h führte zu keinen signifikanten Änderungen der Zusammensetzung der Nanopartikeloberfläche.

Die Rauheit von Nanopartikeln kann die Wechselwirkung dieser mit Oberflächen verändern. Dennoch gibt es bis heute kaum Studien zur Bestimmung von Rauheiten von Nanopartikeln. So wurden in dieser Arbeit erstmalig drei unterschiedlich große Silicananopartikelsysteme mit Durchmessern von 100 nm, 250 nm und 500 nm mit jeweils drei unterschiedlichen Rauheiten im Subnanometerbereich dargestellt. Anschließend wurde mit einer neuartigen Analysemethode für Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen der Umfang und die zu erwartende Oberfläche sowie die Rauheit dieser bestimmt. Lediglich mittels Rasterkraftmikroskopieaufnahmen konnten zumindest für die größeren Systeme ähnliche Werte für die Rauheit ermitteln werden, wobei der Aufwand sowohl in der Probenvorbereitung als auch in der anschließenden Analyse um ein Vielfaches höher ist.

Abstract

The origin of nanoparticles unique properties often lies within their surface region or is based on the texture of their surface. The use of nanoparticles as catalysis eventuates from their high surface to volume ratio. Also without the interplay of the nanoparticle surface with the surrounding water molecules no contrast enhancement in magnetic resonance imaging (MRI) would exist. Iron oxide nanoparticles, synthesized by thermal decomposition from organometallic compounds, consists of non-defined ratios of magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) based on synthesis conditions and post-synthetic treatment. Therefore, it is not possible to distinguish the two modifications via standard methods such as X-ray diffraction. Since magnetite shows a much higher saturation magnetization than maghemite, the knowledge of the exact composition of the nanoparticle surface is crucial for later application in MRI.

Within this thesis, the local structure and composition as well as the electronic properties of the outer layer of varying sized iron oxide nanoparticles were investigated via X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD). Additionally, the influence of specific, post-synthetic oxidation was studied. Ongoing oxidation time resulted in an increase in the maghemite proportion and a reduction in the spin canting which were found to result in a higher magnetizability of the samples.

Since iron oxide nanoparticles synthesized by thermal decomposition possess a hydrophobic ligand shell, which hinders any *in-vivo*-application, a post-synthetic ligand exchange with hydrophilic ligands is necessary. The influence of typical an-

chor groups of these ligands, such as catechols or citric acid, on the nanoparticle surface after an exchange, was studied by XMCD and XAS. Here it was revealed, that the magnetic properties of the nanoparticle surface, after the transfer into water, was the most preserved if the aromatic system of the anchor group was nitrated. The nitration did not influence the oxidation state of the iron in contrast to non nitrated derivatives and also the storage in isotonic saline solution at 37 °C for 24 h leads to no significant changes in the composition of the nanoparticle surface.

The roughness of nanoparticles surface was also seen to influence the particle interaction with other surfaces. Until now only limited studies dealing with the determination of the roughness of nanoparticles exist. Three different silica nanoparticles systems with diameters of 100 nm, 250 nm and 500 nm, each with three different roughnesses in the sub-nanometer regime, were synthesized for the first time. The perimeter and the expected surface, as well as the surface roughness were determined with a novel method based on transmission electron microscopy images. Only atomic force microscopy was able to provide similar roughness, however the degree of sample preparation and post-acquisition analysis is much greater.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christina Graf dafür bedanken, dass ich in den letzten Jahren meine Dissertation in ihrer Gruppe durchführen konnte. Auch die Möglichkeiten der relativ freien Themenwahl sowie die Möglichkeit an Strahlzeiten in der Schweiz und Frankreich teilnehmen zu können, sorgten für ständige Motivation während dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Eckart Rühl danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie der engen Kooperation an Projekten, die auch in verschiedenen Publikationen von Erfolg gekrönt war.

Herrn Prof. Dr. Rainer Haag danke ich für die Unterstützung als Zweitbetreuer während der Dissertation und die konstruktiven Diskussionen insbesondere hinsichtlich der Liganden. Auch für die Finanzierung innerhalb des SFB765 sowie die Möglichkeit seine DLS nutzen zu können, möchte ich mich bei ihm bedanken.

Des Weiteren danke ich Frau Dr. Madlen Schmutde während der letzten Jahre. Ihre Unterstützung bei Synthesen oder REM-Aufnahmen waren eine große Hilfe. Die vielen, manchmal auch wissenschaftlichen Diskussionen waren eine Bereicherung und ich danke ihr für ihre unendliche Geduld, Ruhe und dass sie so viele Jahre täglich mit mir ausgehalten hat.

Auch dem Rest der AG Graf Cynthia Kembuan, Maysoon Saleh, Sabine Eisold und Dr. Benjamin Stein danke ich für die wundervolle Zeit und ihre Unterstützung.

Den von mir betreuten Studierenden Claudia Kästner, Patrick Saloga, Mathias Gruner, Jens Fernando Götze, Marcel Horn, Julius Fritscher, Maria Maranska, Nadine Zöphel und Lucas van der Saag danke ich für ihre Unterstützung und ich hoffe, ihnen auch etwas beigebracht zu haben.

Aber auch meinen Freunden Ina Halfpap, Dr. Daniel Nordmeyer, Anke Schindler, Janis Berkemeyer, Christopher Raschpichler und Valerie Mondes in der AG Rühl danke für die tolle Zeit. Auch dem Rest der Mensagruppe danke ich für die lustigen Diskussionen übers Essen und für die Zerstreuung in der Mittagspause. Patrick Stumpf und Hendrik Ronneburg danke ich für die Vorbereitung und Durchführung der Strahlzeit, deren Daten in Kapitel 3 ausgewertet wurden. Dr. Roman Flesch sowie Dr. Egill Antonsson und Dr. Burkhard Langer danke ich für ihre wissenschaftliche Unterstützung bei verschiedenen Fragestellungen. Frau Anke Schindler danke ich zudem für das Anfertigen der SEM-Aufnahmen.

Dr. Jonathan Vonnemann aus der AG Haag danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit hinsichtlich der catecholartigen Liganden.

Ich danke Dr. Edwige Otero für die Hilfe während der Strahlzeit am Synchrotron SOLEIL und ihrer ausgezeichneten Betreuung.

Für die Messung im Rahmen der Bestimmung der Oberflächenrauheit der Silicananopartikel danke ich Claudia Kästner und Herrn Dr. Andreas Thünemann von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Valentin Reiter von der Humboldt-Universität Berlin sowie Dr. Johannes Schmidt von der Technischen Universität Berlin. Auch Herrn Rolf Nitzsche von Malvern danke für die Unterstützung bei der Bestimmung der hydrodynamischen Durchmessern der 500 nm großen Silicananopartikeln.

Herrn Sören Selve danke ich für das Anfertigen der HR-TEM-Aufnahmen am Zentrum für Elektronenmikroskopie an der Technischen Universität Berlin.

Besonderem Dank gilt auch Herrn Dr. Herbert Renz von der Zahnmedizin der Charité Berlin. Seine stets zuvorkommende und hilfsbereite Art machten die regelmäßigen TEM-Aufnahmen zu keiner Pflichtübung und ich danke ihm auch für die vielen, konstruktiven Diskussionen.

Außerdem danke ich meinen Freunden Dr. Christian Grunewald und Dr. Sabine Reimann für die tolle Zeit. Unsere Donnerstagsrunde und Kaffeepausen waren immer eine tolle Zeit, die ich nicht vergessen werde.

Besonderen Dank gilt auch meinem besten Freund Rico Emersleben dafür, dass er in den letzten Jahren einfach immer für mich da war.

Natürlich danke ich auch meiner gesamten Familie, die mich in den letzten Jahren immer wieder unterstützt und aufgemuntert hat. Mama, Papa, Oma, Opa, Felix, Felicitas, Uwe, Katrin, Frank, Michael, Karo, Kathleen, Nico, Antje, Stefan, Tom und ich hoffe, ich habe keinen vergessen.

Mein allergrößter Dank gebührt meiner Freundin Anne Maeder. Sie hält es seit einer Ewigkeit mit mir aus und schafft es immer wieder, meine besten Seiten hervorzuholen. Auch die letzten Jahre als Familie nach der Geburt unserer beiden wunderbaren Kinder waren eine tolle, nicht immer ganz stressfreie, Zeit, die ich nicht missen möchte. Durch die drei bin ich immer auf dem Boden geblieben und sie haben mir gezeigt, was im Leben wirklich wichtig ist.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretische und methodische Grundlagen | 7 |
| 2.1. Nanopartikel | 7 |
| 2.2. Eisenoxidnanopartikel | 8 |
| 2.2.1. Eisenoxide | 9 |
| 2.2.2. Darstellung von Eisenoxidnanopartikeln | 12 |
| 2.2.3. Verwendung von Eisenoxidnanopartikeln | 14 |
| 2.3. Silicananopartikel | 16 |
| 2.3.1. Darstellung von Silicananopartikeln | 16 |
| 2.4. Röntgenabsorptionsspektroskopie | 18 |
| 2.4.1. Synchrotronstrahlung | 18 |
| 2.4.2. NEXAFS-Spektroskopie | 19 |
| 2.4.3. XMCD-Spektroskopie | 20 |
| 2.5. Grundlagen zu weiteren verwendeten Charakterisierungsmethoden | 23 |
| 2.5.1. Elektronenmikroskopie | 23 |
| 2.5.2. Dynamische Lichtstreuung | 26 |
| 2.5.3. Rasterkraftmikroskopie | 28 |
| 2.5.4. BET-Messungen | 29 |
| 2.5.5. Thermogravimetrie | 32 |
| 3. Untersuchung von Oxidationseffekten an Eisenoxidnanopartikeln mittels Röntgenabsorption | 41 |
| 3.1. Bestimmung der Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie | 44 |
| 3.2. Experimententeil | 47 |
| 3.2.1. Synthese der Eisenoxidnanopartikel | 47 |
| 3.2.2. Röntgenspektroskopie | 47 |
| 3.2.3. Simulation der XMCD-Spektren | 50 |
| 3.3. Charakterisierung der Eisenoxidnanopartikel | 52 |
| 3.4. Röntgenabsorptionmessungen an Eisenoxidnanopartikeln | 55 |
| 3.4.1. XAS _{iso} -Spektren der Eisenoxidnanopartikel | 55 |
| 3.4.2. XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel | 59 |
| 3.4.3. Bestimmung der Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen | 65 |
| 3.4.4. Asymmetrische XMCD-Spektren | 70 |
| 3.4.5. Untersuchung von Spin-Canting an Eisenoxidnanopartikeln | 73 |
| 3.5. Zusammenfassung | 76 |

| | |
|---|------------|
| 4. Einfluss von Liganden auf die Partikeloberfläche von Eisenoxidnanopartikeln | 81 |
| 4.1. Eigenschaften der verwendeten Liganden | 85 |
| 4.2. Experimentaltteil | 88 |
| 4.2.1. Verwendete Chemikalien | 88 |
| 4.2.2. Synthesevorschriften | 88 |
| 4.2.3. Probencharakterisierung | 91 |
| 4.3. Darstellung und Charakterisierung der Proben | 94 |
| 4.3.1. Darstellung des Nitrocatechols | 94 |
| 4.3.2. Darstellung der Eisenoxidnanopartikel | 95 |
| 4.3.3. Umfunktionalisierung der Eisenoxidnanopartikel | 96 |
| 4.4. Untersuchung des Ligandeneinflusses auf die Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie | 99 |
| 4.4.1. Veränderung der XAS _{iso} -Spektren durch Ligandenaustausch | 99 |
| 4.4.2. Einfluss der Funktionalisierung der Eisenoxidnanopartikel auf die XMCD-Spektren | 102 |
| 4.4.3. Einfluss der Temperatur auf die XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel | 109 |
| 4.4.4. Einfluss des Mediums auf die funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel | 110 |
| 4.5. Zusammenfassung | 113 |
| 5. Charakterisierung von Oberflächenrauheiten von Silicananopartikeln mittels Elektronenmikroskopie | 119 |
| 5.1. Messung und Bestimmung der Rauheit von Nanopartikeln | 122 |
| 5.1.1. Berechnung von Rauheiten von Oberflächen | 122 |
| 5.1.2. Methoden zur Bestimmung der Rauheit | 123 |
| 5.2. Experimentaltteil | 128 |
| 5.2.1. Verwendete Chemikalien | 128 |
| 5.2.2. Synthese der Silicananopartikel | 128 |
| 5.2.3. Probencharakterisierung | 131 |
| 5.3. Verwendete Nanopartikelsysteme | 133 |
| 5.3.1. Synthese der Silicananopartikel | 134 |
| 5.3.2. Übersicht der verwendeten Silicananopartikel | 137 |
| 5.3.3. Charakterisierung der verwendeten Proben | 142 |
| 5.4. Bestimmung der Oberflächenstruktur von Silicananopartikeln mittels Elektronenmikroskopie | 147 |
| 5.4.1. Anforderungen an die Probenaufnahme | 147 |
| 5.4.2. Datenbearbeitung mittels <i>FIJI</i> | 149 |
| 5.4.3. Bestimmung des Umfangs von unterschiedlich rauen Silicananopartikeln | 150 |
| 5.4.4. Bestimmung der Gesamtoberfläche von unterschiedlich rauen Silicananopartikeln | 152 |
| 5.4.5. Bestimmung der Rauheit von unterschiedlich rauen Silicananopartikeln | 154 |

| | |
|---|------------|
| 5.5. Charakterisierung der Oberfläche mit alternativen Messmethoden | 161 |
| 5.5.1. BET-Messungen an Silicananopartikeln | 161 |
| 5.5.2. AFM-Messungen an Silicananopartikeln | 164 |
| 5.6. Zusammenfassung | 171 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 177 |
| | |
| Anhang | 181 |
| A. Weitere Abbildungen | 183 |
| B. Publikationen und Tagungsbeiträge | 191 |
| C. Selbständigkeitserklärung | 193 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----|
| 2.1. Kristallstruktur von Magnetit | 10 |
| 2.2. Zweistufenmodell zur Erklärung des XMCD-Effektes | 22 |
| 2.3. Aufbau eines Transmissions- und eines Rasterelektronenmikroskops | 25 |
| 2.4. Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops | 28 |
| 3.1. XAS-Spektren mit unterschiedlicher Polarisierung und die anschließenden Schritte zur Normierung der XMCD-Spektren | 48 |
| 3.2. TEM-Aufnahmen der Eisenoxidnanopartikel bevor und nach der Oxidation | 52 |
| 3.3. XAS _{iso} -Spektren der Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit der Oxidationszeit | 56 |
| 3.4. Zeitabhängiges XMCD-Spektrum der Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser | 60 |
| 3.5. Zeitabhängiges XMCD-Spektrum der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser | 61 |
| 3.6. Zeitabhängige, auf die Intensität des Signals A (s. Abb. 3.4b) normierte XMCD-Spektren | 63 |
| 3.7. Simulationen der XMCD-Spektren | 66 |
| 3.8. Anteil der Eisenspezies in oktaedrischer Umgebung am XMCD-Spektrum und das Verhältnis (A:B) der tetraedrischen zu oktaedrischen Eisenspezies | 67 |
| 3.9. Vergleich der simulierten XAS _{iso} -Spektren mit den simulierten XMCD-Spektrum | 71 |
| 3.10. Zeitabhängige, asymmetrische XMCD-Spektren | 72 |
| 3.11. XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit der Feldstärke | 74 |
| 3.12. XMCD _{Td} -Spektren der Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit der Feldstärke | 75 |
| 4.1. Verwendete Liganden zur Untersuchung des Oxidationseinflusses auf Eisenoxidnanopartikel | 83 |
| 4.2. Schematische Darstellung der Nitrierung von Hydrokaffeensäure | 95 |
| 4.3. TEM-Aufnahmen von Eisenoxidnanopartikeln mit verschiedenen Oberflächenfunktionalisierungen | 97 |
| 4.4. XAS _{iso} -Spektrum der verschiedenen funktionalisierten Nanopartikel | 100 |
| 4.5. Einfluss des Liganden auf die normierten XMCD-Spektren von Eisenoxidnanopartikeln | 103 |
| 4.6. Einfluss des Liganden auf die XMCD _{Td} -Spektren von Eisenoxidnanopartikeln | 105 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.7. | Mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen ermittelte Zusammensetzung der funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel | 107 |
| 4.8. | Einfluss der Temperatur auf die XMCD-Spektren von funktionalisierten Eisenoxidnanopartikeln | 109 |
| 4.9. | Einfluss des Mediums auf die XMCD-Spektren von funktionalisierten Eisenoxidnanopartikeln | 111 |
| 5.1. | Exemplarisches Höhenprofil und messbare Parameter | 122 |
| 5.2. | Probleme bei AFM-Messungen: Spitzenumhüllungseffekt | 125 |
| 5.3. | Synthesepfad der Silicananopartikel für die Oberflächenstudien | 135 |
| 5.4. | STEM-Aufnahmen verschieden großer Silicananopartikel, die mittels der Pumpensynthese dargestellt wurden. | 138 |
| 5.5. | SEM- und TEM-Aufnahmen der 100 nm großen Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit | 139 |
| 5.6. | SEM- und TEM-Aufnahmen der 250 nm großen Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit | 140 |
| 5.7. | SEM- und TEM-Aufnahmen der 500 nm großen Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit | 142 |
| 5.8. | TGA-Messungen der verwendeten Silicananopartikel | 144 |
| 5.9. | Extrem raue Silicananopartikel | 146 |
| 5.10. | Strahlenschäden an Silicananopartikeln | 148 |
| 5.11. | Schritte der Bildbearbeitung zur Bestimmung der Oberflächenrauheit | 149 |
| 5.12. | Ausschnitt aus einem direkt von <i>FIJI</i> bestimmten Umfangs sowie der nachträglich geglättete Umfang | 150 |
| 5.13. | Übersicht über die Oberflächenzunahme der Silicananopartikel | 154 |
| 5.14. | Skizze zur Bestimmung der Parameter zur Oberflächenanalyse | 154 |
| 5.15. | Übersicht über die direkt bestimmte Rauheit RMS_{direkt} der Proben und eine exemplarische Oberfläche der Probe <i>500G</i> | 155 |
| 5.16. | Übersicht über die Rauheit eines Silicananopartikels der Probe <i>250M</i> , Savitzky-Golay-Filter mit unterschiedlicher Fensterbreite und die Oberfläche nach Abzug des Filters mit einer Fensterbreite von 25% sowie die so bestimmten Rauheiten RMS_{fit} für alle in dieser Arbeit synthetisierten Proben. | 158 |
| 5.17. | AFM-Aufnahmen der Silicananopartikel | 165 |
| 5.18. | Höhenprofil und zugehörige Halbkreisanzpassung eines Silicananopartikels der Probe <i>100G</i> und <i>100R</i> sowie die so bestimmten RMS_{AFM} aller Proben | 167 |
| 5.19. | Exemplarische, mittels AFM bestimmte Höhenprofile der untersuchten Silicananopartikel mit unterschiedlichen Durchmessern | 168 |
| A.1. | Röntgenabsorptionsspektren der Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser | 183 |
| A.2. | Röntgenabsorptionsspektren der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser | 184 |
| A.3. | Vergleich der simulierten XMCD-Spektren der oxidierten Eisenoxidnanopartikel mit den experimentell bestimmten | 185 |

| | |
|--|-----|
| A.4. Messreihe mit sichtbaren Strahlenschäden in den Röntgenabsorptionsspektren der Probe <i>Oleat</i> | 185 |
| A.5. XMCD-Spektren der verschiedenen funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel über die gesamte Fe-L _{3,2} -Kante | 186 |
| A.6. Vergleich der simulierten XMCD-Spektren der funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel mit den experimentell bestimmten | 187 |
| A.7. Zusammenhang der eingesetzten Menge an Partikellösung und dem resultierenden Durchmesser der synthetisierten Silicananopartikel | 187 |
| A.8. Farbstoff dotierte Silicananopartikel | 188 |
| A.9. Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Silicananopartikel | 188 |
| A.10. BET-Messungen an Silicananopartikeln unterschiedlicher Größe und Rauheit | 189 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| 3.1. Vergleich der bestimmten Größen der in dieser Studie verwendeten Eisenoxidnanopartikel | 54 |
| 4.1. Verwendete Chemikalien für die Umfunktionalisierung von Eisenoxidnanopartikeln | 88 |
| 4.2. Einfluss der Umfunktionalisierung auf die Größe der Eisenoxidnanopartikel | 98 |
| 5.1. Verwendete Chemikalien für die Synthese von Silicananopartikeln . | 128 |
| 5.2. Benötigte Volumina von TEOS, ODS und Ethanol zum Aufwachsen von Schalen mit verschiedener Rauheit auf Silicananopartikel | 130 |
| 5.3. Überblick über die Durchmesser, die Größenverteilungen und den Masseverlust Δ_m der verwendeten Silicananopartikel | 143 |
| 5.4. Vergleich des Umfanges der glatten Silicananopartikel vor (U_{direkt}) und nach (U_{FIJI}) der Glättung mit dem Umfang $U_{\bar{r}}$ eines Kreises mit dem dazugehörigen Radius sowie die Darstellung des Verhältnis p_U | 151 |
| 5.5. Ermittelte Parameter für die Bestimmung der Nanopartikeloberfläche. | 153 |
| 5.6. Übersicht über die mittels Elektronenmikroskopie bestimmten Parameter der Silicananopartikel | 159 |
| 5.7. Mittels BET-Messungen bestimmte Oberflächen A_{BET} von Silicananopartikeln unterschiedlicher Rauheit und Größe im Vergleich zu Silicananopartikeln mit der zu erwartenden Oberfläche $A_{\bar{r}}$ sowie die zugehörige BET-Konstante C | 162 |
| 5.8. Gegenüberstellung der mittels AFM bestimmten Rauheiten RMS_{AFM} und denen aus den Elektronenmikroskopieaufnahmen RMS_{fit} . . . | 169 |

1. Einleitung

Nanopartikel zeichnen sich aufgrund ihrer charakteristischen Größe im Bereich von 1 - 1000 nm durch besondere Eigenschaften aus. Diese Charakteristika sind jedoch nicht erst seit der Neuzeit bekannt, da schon im Altertum Goldnanopartikel verwendet wurden, um Glas einzufärben. Damals wusste man jedoch weder von der Existenz noch von den Eigenschaften der verwendeten Goldnanopartikel^[1] und erst im 19. Jahrhundert gelang es Faraday, den Zusammenhang zwischen der Größe der dispergierten Partikel und der resultierenden Farbe zu erkennen.^[2] Auch heute werden Nanopartikel Lacken, Keramiken, Glas und Kunststoffen zugesetzt, da es so zu einer Steigerung der Kratz- und Abriebsfestigkeit kommt, die Entzündungs- sowie Flammdurchschlagstemperatur erhöht wird und sie zur Härtung, Färbung oder UV-Stabilisierung beitragen.^[1,3] Zinkoxid- oder Titandioxidnanopartikel (Durchmesser = 40 - 80 nm) werden in Sonnencremes eingesetzt, da sie die eingestrahlte UV-Strahlung reflektieren.^[1] Eisenoxidnanopartikel werden seit über 30 Jahren als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomografie (MRT) eingesetzt,^[4] sind aber immer noch Teil der aktuellen Forschung.^[5-8] Dabei ist bis heute die Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln aus thermischen Zersetzungen von metallorganischen Vorstufen nicht abschließend geklärt,^[9-11] da die beiden Eisenoxidmodifikationen Magnetit (Fe_3O_4) und Maghämmit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit Standardmethoden nicht ausreichend unterscheidbar sind. Magnetit und Maghämmit differieren dabei sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel der Sättigungsmagnetisierung,^[10,12] als auch in ihrer toxikologischen Wirkung stark.^[13,14] Beim Einsatz in der MRT spielt jedoch die Oberfläche und die Zusammensetzung der Nanopartikel eine entscheidende Rolle, da die T_2 -Kontrastverstärkung in der Magnetresonanztomographie, die Spin-Spin-Relaxation, auf der Wechselwirkung der äußeren Schale der Nanopartikel mit umgebenden Wassermolekülen beruht.^[15]

In dieser Arbeit wird sich zunächst intensiv mit der Zusammensetzung der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikel beschäftigt. Dafür werden als erstes in einem Grundlagenkapitel (siehe Kapitel 2) die Hintergründe erörtert, wobei sowohl auf die Eigenschaften von Nanopartikeln als auch auf die hier verwendeten Charakterisierungsmethoden eingegangen wird. Im folgenden Kapitel 3 wird eine Studie zum induzierten Oxidationsverhalten von Eisenoxidnanopartikeln vorgestellt, welches anhand von zwei Systemen mit unterschiedlich großen Eisenoxidnanopartikeln, die nach der Synthese unter definierten Bedingungen oxidiert wurden, untersucht wurde. Die Veränderung der Oberfläche der Systeme wurden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption spectroscopy*, XAS) untersucht. Um ionenspezifische Veränderungen zu finden, wurden die Eisenoxidnanopartikel auch mittels zirkularen, magnetischen Röntgendichroismus (engl. *X-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) vermessen. Dabei sollte vor allem untersucht werden, ob es zu einer signifikanten Abnahme an oktaedrischen Fe^{2+} -Ionen kam, die bei einem Übergang von Magnetit zu Maghämmit zu erwarten wäre. Anschließend wurde mit Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen versucht, die Beiträge der einzelnen Eisenionen zu quantifizieren und so die Zusammensetzung der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel vollständig zu beschreiben. Abschließend sollte mittels feldabhängigen XMCD-Messungen eine mögliche Verkantung der Oberflächenspins nachgewiesen werden, da diese die Sättigungsmagnetisierung der Eisenoxidnanopartikel stark hindern können. Durch die Verwendung von Eisenoxidnanopartikeln mit unterschiedlichen Durchmessern wurde der Einfluss der Partikelgröße auf die verschiedenen Charakteristika evaluiert.

Auch die Wechselwirkung von Liganden mit der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln kann einen Einfluss auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften haben.^[16–20] Zudem kann eine durch die Liganden induzierte Oxidation zu veränderten Eigenschaften und Zusammensetzung führen.^[21] Aufgrund dessen wird im Kapitel 4 der Einfluss der Ankergruppe von Liganden auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel studiert. Dafür sollte mittels verschiedener hydrophiler Liganden untersucht werden, wie sich deren Austausch gegen die nach der Hochtempera-

tursynthese gebundenen hydrophoben Oleatgruppen auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel auswirkte. Auch hierfür wurden XAS- und XMCD-Messungen an den verschiedenen funktionalisierten Eisenoxidnanopartikeln durchgeführt und die Spektren in Bezug auf die Zusammensetzung der Oberfläche und mögliche Veränderungen untersucht. Zudem wurde mittels verschiedener Applikationsmedien, in dieser Studie isotonische Kochsalzlösung und humanes Blutserum, ermittelt, ob diese ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenschaften der Eisenoxidnanopartikeloberfläche haben. Anhand dieser Befunde soll eine Empfehlung für die geeignete Wahl der Ankergruppe des Liganden gegeben werden, um unerwünschte Oxidation bestmöglich vermeiden zu können.

Neben dem physikalischen und chemischen Einfluss der Oberfläche zeigen neuere Arbeiten, dass auch geometrische Faktoren wie die Rauheit einen großen Einfluss haben können. So haften raue Silicananopartikel wesentlich besser an Goldoberflächen als glatte und ermöglichen so neuartige Strukturen.^[22] In diesem Zusammenhang wurde jedoch festgestellt, dass Methoden zur Bestimmung der Rauheiten für Nanopartikel kaum etabliert sind. Im letzten Ergebniskapitel (siehe Kapitel 5) wird deswegen eine Methode zur Bestimmung von Oberflächenrauheiten vorgestellt. Dazu wurden zunächst mithilfe einer Pumpensynthese drei unterschiedlich große, monodisperse Silicananopartikelspezies dargestellt, die jeweils mit drei verschiedenen Rauheiten ausgestattet waren. Anschließend wurde an diesen Systemen eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenrauheit und Gesamtoberfläche mittels Transmissionselektronenmikroskopie entwickelt und die so ermittelten Werte mit denen von Standardmethoden wie Gasabsorptionsmessungen und Rasterkraftmikroskopie verglichen. Auch die notwendigen präparativen Schritte für die verschiedenen Charakterisierungsansätze wurden aufgezeigt und bezüglich des Zeitbedarfs gegenübergestellt.

Abschließend werden in Kapitel 6 die Beobachtungen, Interpretationen und Schlussfolgerungen zusammengefasst. Auch ein Ausblick auf eine mögliche Verwendung dieser Ergebnisse wird gegeben.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Becht, S. Ernst, R. Bappert, C. Feldmann, *Chem. Unserer Zeit* **44**, 14 (2010)
- [2] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **147**, 145 (1857)
- [3] H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1454 (2007)
- [4] M. H. M. Dias, P. C. Lauterbur, *Magn. Reson. Med.* **3**, 328 (1986)
- [5] D. Nordmeyer, P. Stumpf, D. Gröger, A. Hofmann, S. Enders, S. B. Riese, J. Dervede, M. Taupitz, U. Rauch, R. Haag, E. Rühl, C. Graf, *Nanoscale* **6**, 9646 (2014)
- [6] L.-S. Lin, Z.-X. Cong, J.-B. Cao, K.-M. Ke, Q.-L. Peng, J. Gao, H.-H. Yang, G. Liu, X. Chen, *ACS Nano* **8**, 3876 (2014)
- [7] A. Boni, G. Bardi, A. Bertero, V. Cappello, M. Emdin, A. Flori, M. Gemmi, C. Innocenti, L. Menichetti, C. Sangregorio, S. Villa, V. Piazza, *Nanoscale* **7**, 7307 (2015)
- [8] C. Graf, C. Goroncy, P. Stumpf, E. Weschke, C. Boeglin, H. Ronneburg, E. Rühl, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19404 (2015)
- [9] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, B. Dragnea, *Chem. Mater.* **19**, 3624 (2007)
- [10] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, *Nanoscale* **3**, 225 (2011)
- [11] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004)
- [12] H. T. Hai, H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 194 (2010)
- [13] N. Perron, J. Brumaghim, *Cell Biochem. Biophys.* **53**, 75 (2009)
- [14] S. Hippeli, E. F. Elstner, *FEBS Letters* **443**, 1 (1999)
- [15] Z. Zhou, Z. Zhao, H. Zhang, Z. Wang, X. Chen, R. Wang, Z. Chen, J. Gao, *ACS nano* **8**, 7976 (2014)
- [16] E. Amstad, H. Fischer, A. U. Gehring, M. Textor, E. Reimhult, *Chem. Eur. J.* **17**, 7396 (2011)

- [17] E. Amstad, A. U. Gehring, H. Fischer, V. V. Nagaiyanallur, G. Hähner, M. Textor, E. Reimhult, *J. Phys. Chem. C* **115**, 683 (2011)
- [18] A. K. L. Yuen, G. A. Hutton, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Dalton Trans* **41**, 2545 (2012)
- [19] M. Darbandi, F. Stromberg, J. Landers, N. Reckers, B. Sanyal, W. Keune, H. Wende, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 195001 (2012)
- [20] J. Salafranca, J. Gazquez, N. Pérez, A. Labarta, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, X. Batlle, M. Varela, *Nano letters* **12**, 2499 (2012)
- [21] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage (2003)
- [22] M. Schmudde, C. Grunewald, C. Goroncy, C. N. Noufele, B. Stein, T. Risse, C. Graf, *ACS Nano* **10**, 3525 (2016)

2. Theoretische und methodische Grundlagen

Zunächst sollen die theoretischen und methodischen Grundlagen dieser Arbeit erörtert werden, wofür zunächst die Eigenschaften von Nanopartikeln allgemein erklärt werden. Anschließend wird auf die hier verwendeten Systeme, Eisenoxidnanopartikel und Silicananopartikel, genauer eingegangen. Auch die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden werden anschließend erklärt. Spezifische Fragestellungen dieser Methoden und der Stand der Forschung werden jeweils in den jeweiligen Kapiteln erläutert.

2.1. Nanopartikel

Nanopartikel können sich in ihren Eigenschaften stark von denjenigen der entsprechenden makroskopischen Materialien unterscheiden. Als Nanopartikel werden hierbei Körper mit einer Ausdehnung von 1 - 1000 nm bezeichnet,^[1] wobei es auch Ansätze gibt, diese Größe bis auf 100 nm zu senken.^[2] Dabei können Nanopartikel besondere magnetische,^[3] elektronische, aber auch optische Eigenschaften^[4] aufweisen und besitzen meist eine wesentlich höhere Reaktivität als ihre makroskopischen Analoga. Die Ursachen für diese Abweichungen sind zum einen das größere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und zum anderen auftretende quantenphysikalische Effekte.^[5] Die dabei beobachteten Effekte sind meist stark größenabhängig,^[6] weswegen in den letzten Jahren stark an Nanopartikeln, ihrer Synthese und ihren Eigenschaften geforscht wurde. Werden magnetische Nanopartikel zum Beispiel in der Datenspeicherung eingesetzt, so können durch spontane Selbstan-

ordnung dieser, Speicherdichten von mehreren Terabit/cm² erreicht werden, welche wesentlich höher ist als zum Beispiel die einer DVD mit 0.4 Gigabit/cm² ist.^[7] Die magnetischen Eigenschaften von Eisenoxidnanopartikeln ändern sich dabei in Bereichen von nur wenigen Nanometern.^[3] Auch die Maxima der Photolumineszenz von CdTe/CdSe-Quantenpunkten verschieben sich von sichtbaren bis in den nahen infraroten Bereich mit zunehmender Größe dieser.^[8]

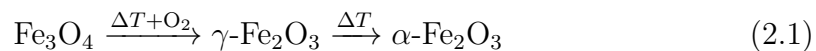
Die Darstellungsmethoden von Nanopartikeln werden in zwei Gruppen unterteilt. Beim *top-down*-Verfahren wird ein makroskopisches Material immer weiter zerkleinert bis man Nanopartikel erhält.^[9] Hierzu zählen Metallverdampfung,^[10] Mahlverfahren^[11] oder elektrolytische Abscheidung.^[12] Die Nanopartikel können dabei zwar im großen Maßstab dargestellt werden, jedoch ist beispielsweise eine definierte Größe und geringe Größenverteilung schwer zu erreichen. Diese Verfahren werden allerdings hauptsächlich in der Industrie verwendet, weswegen hier nicht genauer auf diese eingegangen wird. Dagegen verwenden sogenannte *bottom-up*-Verfahren, wie zum Beispiel Co-Fällungssynthesen, thermische Zersetzung, Hydrothermalsynthese und Sol-Gel-Methoden, molekulare Vorstufen als Edukte für die Nanopartikelsynthese.^[9] Auf diese wird im Kapitel 2.2.2 anhand der Eisenoxidnanopartikel und in Kapitel 2.3.1 mittels Silicananopartikel genauer eingegangen.

2.2. Eisenoxidnanopartikel

Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen von Eisenoxidnanopartikeln behandelt. Im Gegensatz zu anderen Nanopartikeln, die nur aus reinen Elementen, wie zum Beispiel Gold oder Silber, bestehen, können Metalloxidnanopartikel in unterschiedlichen Modifikationen auftreten. Aufgrund der Vielzahl an Eisenoxidmodifikationen spielt dies eine entscheidende Rolle bei Eisenoxidnanopartikeln. Da in dieser Arbeit vor allem die Problematik ihrer Zusammensetzung und deren möglichen Bestimmung stand, sollen zunächst die zwei Eisenoxidmodifikationen Magnetit und Maghämmit vorgestellt werden, bevor genauer auf Eisenoxidnanopartikel eingegangen wird.

2.2.1. Eisenoxide

Eisenoxide treten in einer Vielzahl an Modifikationen auf, die sich in ihren Eigenschaften stark unterscheiden können. Bis zum heutigen Tag sind 15 verschiedene Vertreter an Eisenoxiden, Eisenhydroxiden und Eisenoxidhydroxiden bekannt. Von diesen sind sechs Verbindungen reine Eisenoxide, wobei Wüstit (FeO), Hämatit (α -Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄) und Maghämilit (γ -Fe₂O₃) noch die bekanntesten sind.^[13] Dabei kann es je nach Zusammensetzung der Eisenoxide zu unterschiedlichen Farben dieser kommen. Während zum Beispiel das Magnetit (Fe₃O₄) schwarz ist, besitzt Maghämilit (γ -Fe₂O₃) eine rote bis braune und Hämatit (α -Fe₂O₃) eine stark rote Farbe.^[13] Zwischen den Eisenoxidmodifikationen Hämatit, Maghämilit und Magnetit besteht folgender Zusammenhang (siehe Gleichung 2.1).^[13]



Eine leichte Oxidation von Magnetit unterhalb von 300 °C in sauerstoffhaltiger Umgebung führt zur Bildung von Maghämilit. Diese Reaktion kann dabei je nach gewählter Temperatur innerhalb von Minuten oder Tagen stattfinden.^[14,15] Bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff kommt es zu einer Umlagerung des Kristallgitters und das rhomboedrische Hämatit wird gebildet.^[14]

2.2.1.1. Magnetit

Magnetit besitzt eine inverse Spinellstruktur, deren Aufbau in Abbildung 2.1 gezeigt ist.^[16] In dieser Einheitszelle bilden die Sauerstoffionen (graue Kugeln in Abbildung 2.1) ein flächenzentriertes, kubisch dichtes Gitter, in dem sich 32 Oktaeder- und 64 Tetraederlücken befinden.^[17] Dabei sind die Tetraederplätze, auch A-Gitterplätze genannt, nur zu einem Achtel besetzt und diese auch nur mit Fe³⁺-Ionen (grüne Kugeln in Abbildung 2.1, im Folgenden Fe_{Td}³⁺) gefüllt. Die Oktaederlücken, auch B-Gitterplätze genannt, sind nur zur Hälfte besetzt (blaue Kugeln in Abbildung 2.1), wobei eine gleich Anzahl Fe²⁺-Ionen (im Folgenden Fe_{Oh}²⁺) und Fe³⁺-Ionen (im Folgenden Fe_{Oh}³⁺) vorhanden ist.^[13] Im Magnetit liegt somit ein 1:1:1-Verhältnis der verschiedenen Eisenionen vor. Eine Möglichkeit die Struktur

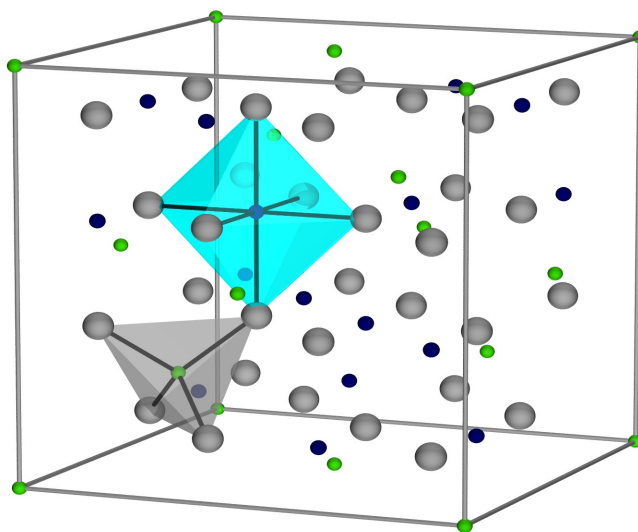


Abbildung 2.1.: Kristallstruktur von Magnetit mit Sauerstoff (graue Kugeln), Eisenionen in Oktaeder- (blaue Kugeln) und Tetraederlücken (grüne Kugeln).^[16]

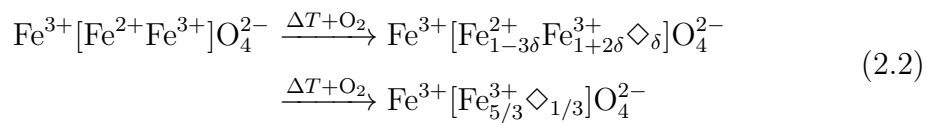
im Schriftbild darzustellen, ist die Spinellschreibweise, bei der Ionen auf Oktaederplätzen in eckige Klammern geschrieben werden: $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$.^[14,18]

Magnetit ist ein Halbmetall mit einzigartigen Eigenschaften,^[19] so hat es zum Beispiel die höchste Sättigungsmagnetisierung aller Übergangsmetalloxide.^[13,20] Sein magnetisches Verhalten entspricht dem eines Ferrimagneten, welches typisch für eisenhaltige Spinelle ist. Hierbei kommt es zu einer entgegengesetzten Ausrichtung der einzelnen Spins in den verschiedenen Untergittern. Dabei wird angenommen, dass die Austauschwechselwirkung zwischen den oktaedrischen und tetraedrischen Eisenionen stark negativ ist, die unter gleichen Ionen aber wesentlich geringer ausfällt. Deswegen nehmen die verschiedenen Untergitter, Tetraeder und Oktaeder, entgegengesetzte Ausrichtungen ihrer Spins zueinander ein. Innerhalb dieser Gitter kommt es jedoch zu einer parallelen Ausrichtung der Spins. Da die Fe^{2+} -Ionen einen Spin von $S = 2$ ($4 \mu\text{B}$) und die Fe^{3+} -Ionen einen Spin von $S = 5/2$ ($5 \mu\text{B}$) aufweisen, ergibt sich eine effektive Sättigungsmagnetisierung von $(5 - 5 + 4) \mu\text{B} = 4 \mu\text{B}$.^[21] Die Neel-Temperatur, oberhalb derer Magnetit durch thermische Anregung diese Ordnung verliert und paramagnetisch wird, ist zudem mit 850 K vergleichsweise hoch.^[13]

Eine weitere Besonderheit von Magnetit ist der sogenannte Verwey-Übergang. Hierbei beobachtet man unterhalb von 120 K eine Abnahme der Leitfähigkeit, der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität sowie der Magnetisierung.^[22-24] Unterhalb der Verwey-Temperatur kommt es dabei zu einem Übergang der kubischen in eine monokline Phase. Die genauen Ursachen sowie die daraus resultierenden Eigenschaften von Magnetit sind immer noch im Fokus der aktuellen Forschung, wobei hauptsächlich Studien an volumenartigen Filmen durchgeführt wurden. Erste Untersuchungen dieses Verhaltens an Nanopartikeln zeigten ebenfalls diesen Übergang, jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als bei makroskopischen Filmen.^[23] Es ist jedoch zu beachten, dass Maghämite diesen Übergang nicht zeigen und Abweichungen vom idealen Magnetit hin zum Maghämite zu einer geringeren Verwey-Temperatur führen.^[25,26]

2.2.1.2. Maghämite

Durch gezielte Oxidation ist es möglich, Magnetit in Maghämite umzuwandeln (siehe Gleichung 2.2), wobei δ den Oxidationsgrad angibt. Dieser kann bei der Umwandlung Werte zwischen 0 (Magnetit) und 1/3 (Maghämite) annehmen, wobei um die Ladungsgleichheit zu erhalten, Fehlstellen \diamond ausgebildet werden.^[14,18]



Somit besitzt Maghämite im Gegensatz zu Magnetit nur Fe^{3+} -Ionen, wobei die $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen in $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen umgewandelt werden und das Verhältnis von Eisenionen auf Tetraederplätzen zu Oktaederplätzen (A:B-Verhältnis) von 0.5 auf 0.6 steigt.^[20] Die Fehlstellen sind im Maghämite gleichmäßig verteilt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass mit abnehmender Größe von Maghämite-Nanopartikeln diese Ordnung verloren geht und bei solchen mit einem Durchmesser unter 20 nm keine geordnete Verteilung dieser Fehlstellen mehr auftritt.^[27] Maghämite weist ebenso wie Magnetit ferrimagnetische Eigenschaften auf. Da es bei höheren Temperaturen jedoch zu Umlagerung zum Hämatit kommt, kann seine Neel-Temperatur nicht bestimmt werden.^[20]

2.2.2. Darstellung von Eisenoxidnanopartikeln

Da in dieser Arbeit nur Hochtemperatursynthesen zur Darstellung von Eisenoxidnanopartikeln verwendet wurden, werden diese zunächst ausführlich behandelt, bevor andere Darstellungswege zum Aufzeigen der Unterschiede kurz erläutert werden. Es ist bekannt, dass sich die Eigenschaften der Eisenoxidnanopartikel, wie zum Beispiel ihre Sättigungsmagnetisierung oder Kristallinität, je nach Syntheseart unterscheiden können.^[28,29]

Hochtemperatursynthesen

Eisenoxidnanopartikel wurden in dieser Arbeit mithilfe der thermischen Zersetzung von eisenhaltigen Vorläuferverbindungen gewonnen. Dafür werden zum Beispiel Eisenoleat oder Eisenpentacarbonyl in einem hochsiedenden Lösungsmittel, wie Octadecen oder Trioctylamin, gelöst und anschließend unter definierten Bedingungen erhitzt, wobei Temperaturen über 300 °C notwendig sind.^[3,6,30] Es kommt zu einer thermischen Zersetzung der eisenhaltigen Vorläuferverbindung, aus der die Nanoteilchen gewonnen werden können.^[5] Diese zeichnen sich durch eine geringe Größenverteilung^[3] sowie durch ein hohes magnetisches Moment aus.^[31] Es entstehen bei der thermischen Zersetzung monodisperse Eisenoxidnanopartikel, da die Nukleation und das Wachstum der Kerne bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden. So findet die Nukleation schon bei 200-275 °C durch die Dissoziation der Vorläufersubstanz statt, wohingegen für das Wachstum der Keime Temperaturen über 300 °C benötigt werden.^[32] Dabei kann man sowohl die Form, als auch die Größe der entstehenden Eisenoxidnanopartikel durch die Reaktionsbedingungen wie der Siedetemperatur des Lösemittels,^[3,32-37] die Heizrate zum Refluxieren,^[37,38] der Siedezeit,^[33,36,39] der verwendeten Vorläufersubstanz,^[6,33,40] der Verwendung von präsynthetisierten Eisenoxidnanopartikeln als Nukleationskeime^[6,34,35,41] und das Verhältnis von Vorläufersubstanz zum zusätzlichen Oleat^[35,36,42] beeinflussen.

Die dabei entstehenden Eisenoxidnanopartikel setzen sich aus verschiedenen Verhältnissen von Magnetit und Maghämite zusammen.^[3,6] Aber auch weitere Modifikation sind nach Ansicht anderer Autoren möglich. So meinen Bronstein et al.

mittels XRD-Messungen belegen zu können, dass in so synthetisierten Eisenoxidnanopartikeln ein messbarer Anteil an Wüstit (Fe_{1-x}O) vorhanden sei.^[33] Neben der erwähnten nahezu gleichmäßigen Größenverteilung besitzen diese Partikel eine höhere Kristallinität sowie bessere magnetische Eigenschaften, wie einer höheren Magnetisierung, als diejenigen aus Co-Fällungssynthesen.^[43] Hierbei fallen allerdings mehr Syntheseschritte an, da die Vorläufersubstanz dargestellt werden muss. Zudem ist die Synthese auch anspruchsvoller als die obengenannten Co-Fällungssynthesen. Ein weiterer Nachteil sind die hydrophoben Eigenschaften der Partikel, sodass für biokompatible, hydrophile Eisenoxidnanopartikel eine nachträgliche Umfunktionalisierung mit einem Phasentransfer durchgeführt werden muss.

Weitere Synthesemöglichkeiten von Eisenoxidnanopartikel

Eine weitverbreitete Möglichkeit zur Darstellung von Eisenoxidnanopartikel sind Co-Fällungssynthesen. Hierbei werden Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Salzlösungen vorgelegt, aus denen durch Zugabe einer Base Eisenoxidnanopartikel gewonnen werden können. Dabei kann eine Vielzahl von Salzen, wie Chloride, Sulfate, Nitrate etc., eingesetzt werden. Die Größe, Form und Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel kann dann über das Verhältnis der Eisenionen, den pH-Wert, die Art des Salzes und die Ionenstärke der Lösung eingestellt werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass kein Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) gebildet wird.^[29] Da es hier nicht zu einer Trennung der Keimbildung und des Wachstums kommt, werden in diesem Fall eher polydisperse Systeme geformt. Zudem ist nicht eindeutig, ob die Bildung der Eisenoxidnanopartikel über das Wachsen von Kernen aus einer übersättigten Lösung stattfindet,^[13] was einer Ostwaldreifung entspräche, oder durch die Agglomeration kleinerer Nanopartikel.^[44,45] Die großen Vorteile dieses Syntheseweges sind jedoch die geringeren Anforderungen der Darstellung und eine hohe Zeitersparnis durch den Wegfall der Herstellung der Vorstufe und des nachträglichen Ligandenaustausches.

Zudem können Eisenoxidnanopartikel über Mikroemulsionen dargestellt werden, welche durch den Einsatz von Tensiden sowie zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten

gebildet wird.^[24,46] Sie sind im Gegensatz zu einer Makroemulsion thermisch stabil und transparent, da ihre Mizellen Durchmesser von bis zu 50 nm aufweisen.^[47] Die Eisensalze lösen sich hierbei in den wässrigen Mizellen und ihr Größenwachstum ist durch die Mizellengröße vorgegeben.^[29]

Auch werden Hydrothermalsynthesen eingesetzt, um Eisenoxidnanopartikel darzustellen.^[48] Hierbei werden die Edukte in einem Autoklaven mehrere Stunden bei ungefähr 200 °C umgesetzt.^[5] So konnten Deng et al. 200 - 800 nm große Eisenoxidnanopartikel aus FeCl₃, Ethylenglycol, Natriumacetat und Polyethylenglycol synthetisieren.^[49]

2.2.3. Verwendung von Eisenoxidnanopartikeln

Magnetitnanopartikel wurden als Ferrofluide ursprünglich für Ventile in der Raumfahrt entwickelt, wofür die Magnetitnanopartikel in einer Flüssigkeit redispergiert werden. Diese weist ohne ein äußeres Magnetfeld keine Magnetisierung auf. Durch Anlegen eines solchen kann die Flüssigkeit, in der magnetische Eisenoxidnanopartikel dispergiert sind, an einen spezifischen Ort gebunden werden und somit ein Ventil verschließen.^[20] Maghämnanopartikel werden seit über 70 Jahren in magnetischen Bändern zum Speichern von Daten verwendet. Dabei ist Maghäm besonders geeignet, da es eine hohe physikalische und chemische Stabilität aufweist.^[50]

Eisenoxidnanopartikel werden auch als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomografie (MRT) eingesetzt. Während andere medizinische Diagnostikmethoden zum Abbilden radioaktive Diagnostika benötigen, wie die Einzelphotonen-Emissionscomputertomographie (SPECT) und die Positronen-Emissions-Tomographie (PET), oder den Einsatz von Röntgenstrahlung erfordern, wie beispielsweise die Computertomographie (CT), ist die MRT strahlungsfrei und besitzt gleichzeitig einen höheren Kontrast als die CT. Um jedoch eine geringe Sensitivität gegenüber SPECT und PET ausgleichen zu können, werden Kontrastmittel benötigt.^[51] Dabei erhöhen superparamagnetische Eisenoxidnanopartikel den T₂-Kontrast, wel-

cher auch als Spin-Spin-Kontrast bezeichnet wird. Sie können besonders zur Unterscheidung von Läsionen und ungeschädigten Gewebe genutzt werden.^[52] Dabei sind Eisenoxidnanopartikel gegenüber Gadoliniumoxidnanopartikeln, die den T_1 -Kontrast erhöhen, dahingehend im Vorteil, dass das physiologische Eisendepot von ca. 3500 mg^[53] wesentlich größer ist, als die ca. 50 - 200 mg Eisen, die während einer MRT-Untersuchung appliziert werden und das Risiko einer Überdosierung verringert.^[54] In klinischer Verwendung sind dabei jedoch nur Eisenoxidnanopartikel aus einfachen Fällungssynthesen.^[55,56] So synthetisierte Eisenoxidnanopartikel sind polydispers und polyamorph, weswegen sie keine optimalen magnetischen Eigenschaften besitzen.^[31]

Der Einsatz von Eisenoxidnanopartikeln als MRT-Kontrastmittel erfordert ein superparamagnetisches Verhalten. Superparamagnetische Nanopartikel besitzen auch unterhalb ihrer Curie-Temperatur keine dauerhafte Magnetisierung, auch Remanenz genannt. Man spricht von Superparamagnetismus, da sich eine Ansammlung solcher Teilchen makroskopisch wie ein Paramagnet verhält, aber eine wesentlich höhere magnetische Sättigung, wie ein Ferromagnet, aufweist. Durch thermische Anregung verlieren die Nanopartikel nach Entfernen des magnetischen Feldes ihre Magnetisierung und ändern ihre Vorzugsrichtung unabhängig voneinander.^[57] Die Temperatur, ab der genügend thermische Energie zum Ändern der Vorzugsrichtung in Abwesenheit eines magnetischen Feldes vorhanden ist, wird als *blocking*-Temperatur bezeichnet. Hier bieten sich superparamagnetische Eisenoxidnanopartikel in der Verwendung als MRT-Kontrastmittel an, da diese nicht agglomerieren und eine Verstopfung von Blutbahnen somit verhindert wird.^[20] In einer MRT-Untersuchung sorgen die Eisenoxidnanopartikel für ein schnelleres Dephasieren der Spins in ihrer Umgebung und erhöhen somit den T_2 -Kontrast. Dabei gilt, je größer die verwendeten Nanopartikel, desto besser ist ihr T_2 -Kontrastverhalten, solange sie noch superparamagnetisches Verhalten aufweisen.^[58] Eine hohe Magnetisierung ist hierbei neben einer hohen Bioverträglichkeit entscheidend,^[20] weswegen Magnetitnanopartikel maghämithaltigen in ihrer Verwendung überlegen sein sollten.^[59]

Zudem wurden schon 1957 erste Hyperthermie-Studien mit Eisenoxidnanopartikel an Lymphknoten vorgestellt. Dabei konnten Tumorzellen, an die sich Eisenoxidnanopartikel angelagert hatten, zerstört werden, da es durch Anlegen eines alternierenden Magnetfeldes zu einer Erwärmung der Nanopartikel und ihrer lokalen Umgebung kommt.^[60] Hierbei macht man sich zunutze, dass Krebszellen schon bei geringeren Temperaturen zerstört werden können und das umliegende, gesunde Gewebe erhalten bleibt.^[61]

2.3. Silicananopartikel

Siliziumoxide, zu denen auch Silica gehören, sind die mit Abstand häufigste Verbindung unserer Erdoberfläche.^[62] Da Silicananopartikel von der amerikanischen Behörde für Lebens- und Arzneimittel (engl. *Food and Drug Administration*, FDA) als unbedenklich angesehen werden,^[63] finden sie auch außerhalb der Forschung Verwendung. So werden sie in der Lebensmittelindustrie seit Jahren zum Reinigen von Bier und Wein oder zur Verbesserung der Fließeigenschaften von dickflüssigen Lebensmitteln eingesetzt. Dabei hat Silica als Lebensmittelzusatzstoff die Nummer E551.^[64] Silicananopartikel spielen aber auch in der modernen Forschung eine wichtige Rolle. So werden sie meist als Referenzsystem genutzt, da ihre Größe gut einstellbar ist, sie als biokompatibel angesehen werden und zudem vielseitig funktionalisiert werden können.^[65–69] Auch können Metalloxide mit Silicaschalen ummantelt werden,^[70–72] wodurch ursprünglich toxische Nanopartikel Menschen appliziert werden könnten.

2.3.1. Darstellung von Silicananopartikeln

Um Silicananopartikel darzustellen, werden hauptsächlich chemische Methoden verwendet, da natürlich vorkommendes Silica häufig mit Metallionen verunreinigt ist und so eine Verwendung in der Industrie nicht möglich ist.^[62] Aus diesem Grund spielen *bottom up*-Verfahren in der Darstellung von Silicananopartikel eine entscheidende Rolle. Dabei können Silicananopartikel sowohl über nasschemische Verfahren wie Kondensation oder Mikroemulsion gewonnen werden, als auch über

Gasphasensynthesen, wobei hier sogenanntes pyrogenes Silica gewonnen wird.^[62] In nasschemischen Verfahren wird Silica durch die Kondensation von Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) gewonnen.^[73] Da Kieselsäure jedoch auch unter neutralen Bedingungen kondensiert, werden meist Silicate, wie Tetraethylorthosilicat, verwendet, bei dem die Kieselsäure unter sauren oder basischen Bedingungen *in situ* erzeugt wird. Hierbei gilt, dass saure Bedingungen durch fehlende Oberflächenladung eher zur Bildung von Gelen führen, wogegen unter basischen Bedingungen Nanopartikeln entstehen.^[62]

Basenkatalysierte Kondensation von organischen Silicaten

Silicananopartikel können über die basenkatalysierte Kondensation in einem weiten Größenbereich^[73] mit Durchmessern von wenigen Nanometern^[74,75] bis zu mehreren Mikrometern^[73,76] dargestellt werden. Erste Reaktionen, bei denen organische Silicate verwendet wurden, sind schon seit fast 50 Jahren bekannt.^[73] Die dabei synthetisierten Silicananopartikel haben den Nachteil, dass sie zum einen wenig sphärisch sind und zum anderen auch eine hohe Größenverteilung besitzen. Durch schrittweises Wachsen der Partikel unter Anwendung von Varianten dieser Synthese können sphärische und monodisperse Silicananopartikel erhalten werden. Hierbei ist dies jedoch durch die vielen Wachstumsschritte mit einem hohen Zeitaufwand verbunden und die resultierenden Silicananopartikel weisen einen Durchmesser über 100 nm auf.^[77] Kleinere, monodisperse Silicananopartikel erhält man beispielsweise durch die Verwendung eines Zweiphasensystems, bei dem das Silicat kontinuierlich aus einer organischen Phase ins Wasser abgegeben wird.^[74] Dabei kommt es zur Bildung von Silicananopartikel mit einer hohen Oberflächenrauheit.^[74,78] Mittels der Wachstumsschritte nach Stöber ist eine Glättung der rauen Silicananopartikel aber möglich.^[78]

Weitere Synthesen

Man kann auch Silicananopartikel durch Microemulsionsreaktionen gewinnen, wobei durch die definierte Größe der Micellen monodisperse Silicananopartikel erhalten werden können.^[65,79,80] Jedoch ist die Entfernung des Tensides nicht immer trivial und erfordert mehrere Waschprozesse.

Wenn Silicananopartikel über eine Gasphasenreaktion gewonnen werden, nutzt man hingegen eine andere chemische Vorstufe, das toxische Tetrachlorsilan, welches vor Ort aus Silizium und Salzsäure dargestellt wird. Dieses wird anschließend auf über 1000 °C erhitzt, wobei in Gegenwart von Wasserstoff und Sauerstoff Silicananopartikel und Salzsäure, welches in einem Kreislauf wieder verwendet werden kann, entstehen. Die so gewonnenen Silicananopartikel haben einen Durchmesser von 7 - 40 nm.^[62]

2.4. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption spectroscopy*, XAS) eignet sich hervorragend um Informationen über die lokale, elektronische Struktur eines Elements in einer Verbindung treffen zu können. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die Zusammensetzung von Nanopartikeln aus Metalloxiden zu verifizieren. Generell können Röntgenabsorptionsmessungen sowohl durch Detektion der Transmission, der Fluoreszenz als auch der Elektronenausbeute durchgeführt werden, wobei in dieser Arbeit nur die gesamte Elektronenausbeute (engl. *total electron yield*, TEY) bestimmt wurde.^[81] Die genannte Messung eignet sich vor allem zur Charakterisierung der Oberfläche der Proben,^[82] wobei beachtet werden muss, dass Sättigungseffekte während einer Veränderung der Magnetisierung in der Messung auftreten können.^[81] Im Folgenden sollen zunächst die verwendeten Messmethoden erklärt werden und im Anschluss der Aufbau und die Anforderungen an die Messapparaturen erläutert werden.

2.4.1. Synchrotronstrahlung

In dieser Arbeit wurde für die Röntgenabsorptionsspektroskopie Synchrotronstrahlung verwendet. Dafür müssen sich Elektronen in einem großen Kreisbeschleuniger oder Speicherring mit nahezu Lichtgeschwindigkeit (99.9999%) fortbewegen. Diese werden zunächst mittels eines Filamentes erzeugt und mithilfe eines Linearbeschleunigers auf eine höhere Geschwindigkeit akzeleriert. Im weiteren Verlauf werden diese in einem Synchrotron auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und

anschließend in einen Speicherring überführt. Diese werden mithilfe von Undulatoren, einer regelmäßigen Anordnungen unterschiedlich ausgerichteter Magneten, in eine sinusförmige Bahn gezwungen und geben dabei Synchrotronstrahlung ab. Um dabei polarisiertes Röntgenlicht zu erhalten, werden die vier Reihen des Undulators mit sich periodisch wiederholenden Magnetreihen zueinander verschoben. Über den Grad der Verschiebung ist es möglich, die Polarisation des Röntgenlichtes zu ändern, wobei sowohl linear polarisiertes, als auch zirkular und elliptisch polarisiertes Licht generiert werden kann.^[23,83,84] Die Elektronen in einem Speicherring müssen mittels Magneten immer wieder beschleunigt werden, um so ihre abgegebene Strahlungsenergie zu kompensieren.^[85]

Der Vorteil von Synchrotronstrahlung ist zum einen der Besitz einer hohen Energiedichte und zum anderen die Fähigkeit einen breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erzeugen.^[81] Um daraus anschließend monochromatisches, polarisiertes Röntgenlicht zu erhalten, wird ein Monochromator benötigt. In dem sogenannten Bereich der weichen Röntgenstrahlung (engl. *soft-X-ray*, Photonenenergien von 50 - 2000 eV), der für diese Messungen verwendet wurde, werden hierfür Beugungsgitter oder -spiegel genutzt.^[81]

2.4.2. NEXAFS-Spektroskopie

Kommt es zu Wechselwirkungen eines Elementes der Probe mit Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge, so sieht man im XAS-Spektrum eine starke Zunahme der Absorption der Röntgenstrahlung und somit eine Zunahme der gemessenen Elektronenausbeute. Solche Punkte werden deswegen in der Röntgenabsorptionsspektroskopie als Kanten bezeichnet, welche bei jeweils charakteristischen Energien für ein Element beziehungsweise für ein Ion auftreten. Es kommt hierbei zu einer Anregung von Elektronen bestimmter Orbitale in leere, antibindende Orbitale mit diskreten Energiezustände. Liegen diese Zustände unterhalb der Ionisierungsenergie, so entstehen scharfe Resonanzen. Untersucht man einen Bereich von ungefähr 50 eV um diese Kante, so wird diese als Nahkanten-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (engl. *near edge X-ray absorpti-*

on fine structure, NEXAFS) bezeichnet.^[86] Dieser Bereich enthält Informationen über die unbesetzten elektronischen Zustände und die chemischen Umgebung des untersuchten Elements.^[87] Betrachtet man einen wesentlich größeren Bereich um die Absorptionskante, so untersucht man den EXAFS-Bereich (engl. extended X-ray absorption fine structure), wobei durch die Streuung der emittierten Elektronen an Nachbaratomen Informationen über die lokale Geometrie des emittierenden Atoms gewonnen werden können.^[88]

2.4.3. XMCD-Spektroskopie

Spektren, denen der zirkular, magnetische Röntgendifferenzismus (engl. *X-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) zugrunde liegt, eignen sich besonders zur Analyse von Eisenoxidnanopartikel, da hier zum einen Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel und zum anderen genaue Aussagen über die geometrische Umgebung und Oxidationszustand des untersuchten Elements getroffen werden können. Allgemein bedeutet Dichroismus die Polarisationsabhängigkeit der Photoabsorption einer Verbindung, wobei die Abhängigkeit in dem magnetischen Dichroismus auf der Anisotropie der Spins beruht.^[81] Ein XMCD-Spektrum ist die Differenz in der Absorption unterschiedlich polarisierten Lichtes, wobei hier links und rechts polarisiertes weiches Röntgenlicht benötigt wird.^[81,89] Dabei können schon minimale Änderungen im Besetzungszustand der verschiedenen Gitterplätze in einem Kristall zu stark veränderten Signalintensitäten führen.^[90,91] Dieser wurde lange Zeit nur theoretisch vorhergesagt und konnte erst 1987 von Schütz et al. an elementarem Eisen nachgewiesen werden.^[92] Bei zirkular polarisiertem Licht sind das oszillierende elektrische und magnetische Feld jeweils um 90° verschoben. Es muss beachtet werden, dass es je nach Fachgebiet zu unterschiedlichen Definitionen von links und rechts polarisiertem Licht kommt.^[81] Dabei kommt es zu keiner Änderung der Intensitäten und der Spektrenform, sondern zu XMCD-Spektren, die zueinander spiegelverkehrt bezüglich der Abszisse sind, wenn diese mit anders definiertem Licht aufgenommen sind (vergleiche Ref.^[23] und Ref.^[93]).

Für eine XMCD-Messungen benötigt man einen komplexen Aufbau. So ist eine hohe Strahlungsintensität an polarisiertem Licht entscheidend, da die Unterschiede im Vergleich zum Röntgenabsorptionsspektrum signifikant geringer sind. Die Proben werden meist an speziellen Messvorrichtungen vermessen, da hier sowohl durch den Einsatz von supraleitenden Magneten höhere magnetische Felddichten erreicht werden können und zum anderen auch die Temperierung mittels ^4He -Kryostaten nur in komplett abgedichteten Systemen möglich ist.^[81]

Mithilfe von XMCD-Spektren ist es möglich den magnetischen Bahnmoment m_l und Spinmoment m_s zu bestimmen. Dafür können die Summenregeln nach Thole et al.^[94] und Carra et al.^[95] angewendet werden, die in den Gleichungen 2.3 und 2.4 gezeigt werden.^[96] Hierbei ist q das Integral über das gesamte XMCD-Spektrum (L_3 - und L_2 -Kante), r_{XAS} das Integral über das gesamte XAS-Spektrum, p das XMCD-Spektrum nur über die L_3 -Kante und n_{3d} die Anzahl der Elektronen im 3d-Orbital, welche 5 für Fe^{3+} -Ionen und 6 für Fe^{2+} -Ionen ist.

$$m_l = \frac{4 * q}{3 * r_{XAS}} * (10 - n_{3d}) \quad (2.3)$$

$$m_s = \frac{6 * p - 4 * q}{r_{XAS}} * (10 - n_{3d}) \quad (2.4)$$

Es muss jedoch beachtet werden, dass es in der Literatur noch starke Diskussionen über die Größe vor allen von m_l von Magnetitfilmen gibt.^[97,98] Auch die Bestimmung von n_{3d} ist gerade für Mischverbindungen aus Maghämite und Magnetit nicht trivial^[19,98] und XMCD-Spektren von Nanopartikeln können durch Artefakte wie Sättigungseffekte gestört sein.^[99] Zudem gibt es je nach untersuchtem Metall eine starke Diskrepanz zwischen dem gemessenen und dem theoretisch zu erwartenden Wert, da zum Beispiel eine eindeutige Trennung der unterschiedlichen Kante nicht immer möglich ist.^[100] Da es in dieser Arbeit um die Oxidationsprozesse an Eisenoxidnanopartikel geht und auch unbekannte Verhältnisse an Maghämite und Magnetit vorlagen, werden diese Regeln nicht angewendet. Sinnvoll ist jedoch, das XMCD-Spektrum auf das integrierte XAS-Spektrum (r_{XAS}) zu normieren, da die-

ses nach den Gleichungen 2.3 und 2.4 proportional zum magnetischen Moment der Probe ist.

2.4.3.1. Zweistufenmodell

Der XMCD-Effekt kann mit unterschiedlichen Modellen erklärt werden, wobei hier das sogenannte Zweistufenmodell verwendet wird.^[101] Dieses wird im Folgenden anhand der hier untersuchten L-Kanten erläutert (siehe Abbildung 2.2 nach Referenz^[86]).

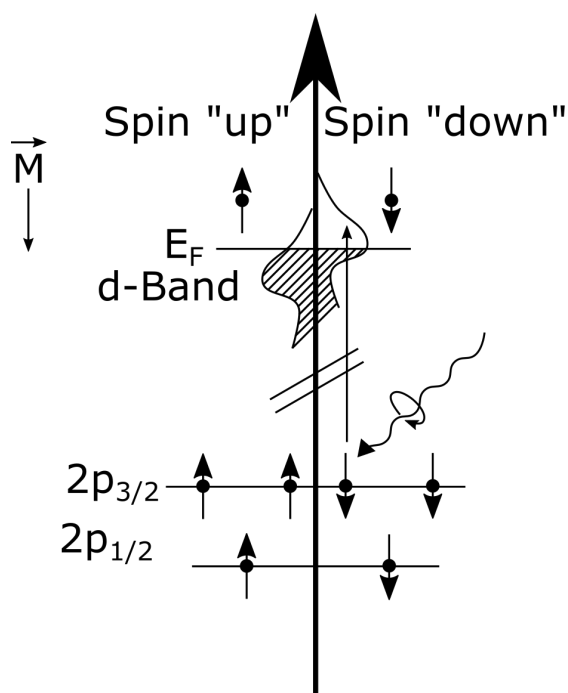


Abbildung 2.2.: Zweistufenmodell zur Erklärung des XMCD-Effektes.

Die L-Kanten sind aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten, wobei an der L_3 -Kante Elektronen aus dem $2p_{3/2}$ -Zustand und an der L_2 -Kante Elektronen aus dem $2p_{1/2}$ -Zustand angeregt werden. Im ersten Schritt übertragen die polarisierten Photonen der Synchrotronstrahlung ihr Drehmoment auf die anzuregenden Photoelektronen der $L_{3,2}$ -Kante.^[102] Dieser Schritt ist noch magnetfeldunabhängig. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes (\vec{M}) wird das 3d-Orbital in sogenannte *spin-up*- und *spin-down*-Zustände aufgespalten, die zueinander energetisch verschoben sind. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Besetzungsdichten der vorhandenen 3d-Elektronen und verschiedenen Anteilen an freien Zuständen im d-Band.^[102] Im

zweiten Schritt fungiert dieser Besetzungsunterschied als Detektor des Spins der angeregten, spinpolarisierten Photoelektronen. Hierbei müssen die Auswahlregeln für Dipolübergänge berücksichtigt werden: $\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$ und $\Delta M_L = \pm 1$.^[86] Somit gilt, dass links polarisierte Röntgenstrahlung bevorzugt spin-down Elektronen aus dem $2p_{3/2}$ -Niveau und spin-up Elektronen aus dem $2p_{1/2}$ -Niveau anregt. Für die rechts polarisierte Röntgenstrahlung gilt hier das Gegenteil.^[83] Es ist somit möglich, mittels XMCD-Spektroskopie die Größe, Richtung und Anisotropien des magnetischen Moments eines Atoms oder Ions zu bestimmen. Für Nanopartikel wird zudem eine zufällige Verteilung ihrer Kristallorientierung während der Messung angenommen, sodass keine Richtungsabhängigkeit besteht, die andernfalls mit dem Cosinus des Winkels mit einbezogen werden müsste.^[103]

2.5. Grundlagen zu weiteren verwendeten Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden erklärt.

2.5.1. Elektronenmikroskopie

Während das menschliche Auge in der Lage ist, Gegenstände mit einer Mindestgröße von $75\ \mu\text{m}$ unterscheiden zu können, so ist es mit klassischen Lichtmikroskopen möglich, Objekte mit einer Größe von $300\ \text{nm}$ abzubilden.^[104] Dies ist jedoch immer noch größer als viele Nanopartikelsysteme, sodass Alternativen zur Abbildung von Nanopartikeln benötigt werden. Beim Lichtmikroskop ist die Wellenlänge des sichtbaren Lichts der limitierende Faktor, sodass andere Quellen mit geringeren Wellenlängen gefunden werden mussten. Röntgenstrahlung weist zwar eine geringe Wellenlänge auf, jedoch war die Fokussierung dieser Strahlung mittels Linsen lange Zeit kaum möglich. Zudem ist es schwer, eine hohe Flussdichte dieser Strahlung zu erreichen und die Verwendung eines Synchrotrons für Routineuntersuchungen nicht praktikabel.^[104]

Aus diesem Grund werden Elektronenmikroskope verwendet, da die Wellenlänge der Elektronen über die Beschleunigungsspannung eingestellt werden kann. Zudem können Elektronenstrahlen mittels magnetischer Spulen einfach fokussiert und abgelenkt werden. Somit sind Elektronenmikroskope für die Charakterisierung von Nanopartikeln unersetzlich, da hierbei sowohl Form und Größe, als auch Zusammensetzung und Kristallstruktur bestimmt werden können.^[105] Dabei werden Elektronenstrahlen zur Abbildung der Objekte verwendet, wobei mithilfe der Gleichung von de Broglie (siehe Gleichung 2.5) die Wellenlänge λ eines Elektrons bestimmt werden kann. Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Masse und v die Geschwindigkeit des Elektrons.^[104]

$$\lambda = \frac{h}{m_e * v} \quad (2.5)$$

Zur Größenbestimmung von Nanopartikeln wird daher meist der Durchmesser über Methoden der Elektronenmikroskopie, wie Transmissionselektronenmikroskopie d_{TEM} oder Rasterelektronenmikroskopie $d_{SEM/STEM}$, bestimmt. Dafür wird eine ausreichend große Zahl an Nanopartikeln vermessen und das arithmetische Mittel d_{EM} aus diesen gebildet (siehe Gleichung 2.6).

$$d_{EM} = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n d_n \quad (2.6)$$

Zudem spielt die Größenverteilung eine entscheidende Rolle bei Nanopartikeln, denn je geringer die Polydispersität PD ist, desto geringer ist die Größenabweichung der Partikel in einem System untereinander (siehe Gleichung 2.7), wobei s_{EM} die Standardabweichung der bestimmten Durchmesser einer Probe ist.

$$PD = \frac{s_{EM}}{d_{EM}} \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.3 sind die in dieser Arbeit verwendeten Transmissionselektronenmikroskope (TEM) und Rasterelektronenmikroskope (engl. *scanning electron microscope*, SEM) skizzenhaft gegenübergestellt und ihre Wirkungsweise in den folgenden Unterkapiteln erklärt.

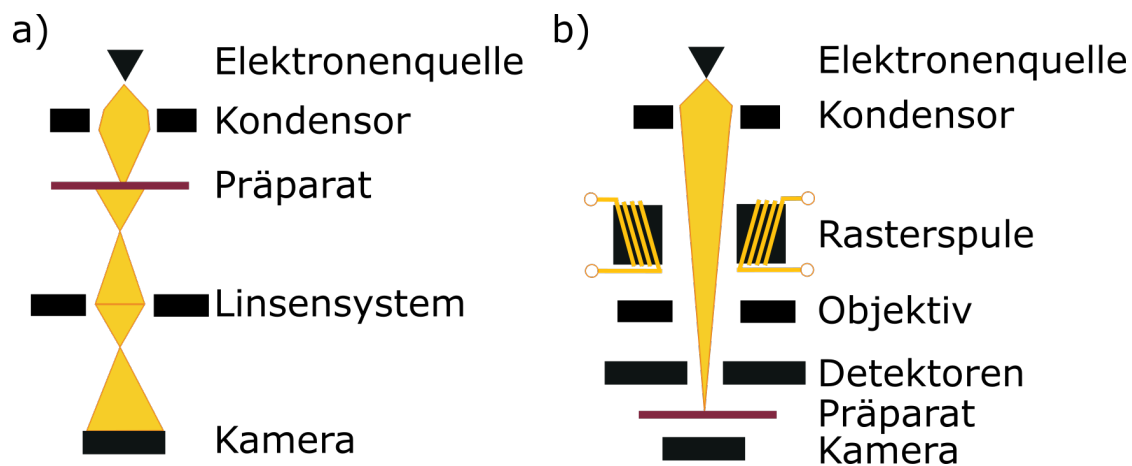


Abbildung 2.3.: Aufbau eines Transmissions- (links) und eines Rasterelektronenmikroskops (rechts).

2.5.1.1. Transmissionselektronenmikroskop

Das erste TEM wurde schon 1934 von Ruska vorgestellt,^[106] wobei es noch 20 weitere Jahre dauerte, bis die ersten kommerziellen TEM verfügbar waren.^[104] Moderne, sogenannte hochauflösende TEM (HR-TEM), besitzen dabei eine Auflösung von 0.05 nm.^[107] Ein modernes TEM besteht aus drei Teilen: der Strahlungsquelle, dem Probenhalter sowie dem Abbildungssystem. Die Strahlenquelle setzt sich aus der Elektronenquelle und mehreren Kondensorenlinsen zusammen. Die Elektronen werden hier mit Spannungen von 80 kV, bei HR-TEM sogar mit 200 kV und mehr beschleunigt. Hiermit werden der Durchmesser und die Intensität des Elektronenstrahls eingestellt, bevor dieser auf die Probe trifft. Im Probenhalter sitzt die zu untersuchende Probe, wobei eine hohe Stabilität mit wenig Vibration für eine bessere Abbildungsleistung sorgt. Das Abbildungssystem besteht aus mehreren Linsen, die für die Vergrößerung der Abbildung verantwortlich sind.^[104] Die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen sind sogenannte Hellfeld-Aufnahmen, wobei nur der direkte Elektronenstrahl aufgezeichnet wird und abgelenkte Elektronen ausgeblendet werden.^[108] Da der Elektronenstrahl hier im Gegensatz zum SEM nicht bewegt wird, lassen sich hier höhere Abbildungsleistungen erreichen. Zudem müssen die zu untersuchenden Proben trocken sein, da ein Vakuum in dem TEM vorherrschen muss, um Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Gasmolekülen zu vermeiden.

2.5.1.2. Rasterelektronenmikroskop

Einige Bestandteile des TEM sind auch in einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) vorhanden. Im Folgenden wird die deutsche Abkürzung REM nicht verwendet, da sie im Englischen für *reflection electron microscope* steht und zu Verwechslungen mit dem Rasterelektronenmikroskop führen kann. Auch hier wird zunächst ein Elektronenstrahl erzeugt, wobei jedoch Spannungen von nur 30 kV oder weniger eingesetzt werden. Dadurch ist dieser Bereich kleiner und benötigt weniger Isolierung und Kühlung. Während beim TEM der Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von ungefähr 1 μm auf die Probe trifft, werden beim SEM Durchmesser um die 1 nm benötigt, welches durch das Objektiv erreicht wird.^[104]

Während der Messung wird die Probe mithilfe der Rasterspulen über die Probe geführt, wobei auch die Vergrößerung mit diesen Spulen realisiert wird. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, so entstehen sogenannte Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE) und Auger-Elektronen. Außerdem kann die entstehende Röntgenstrahlung gemessen werden. Die Aufnahmen in dieser Arbeit wurden im SE-Modus durchgeführt. Die Sekundärelektronen weisen vergleichsweise geringe Energien auf (3-5 eV), wodurch nur oberflächennahe Elektronen die Probe verlassen können. Diese eignen sich somit für die Oberflächenabbildung.^[104] Zudem kann mit vielen SEM auch die Transmission bestimmt werden. Diese Detektionsvariante wird als STEM-Modus (engl. *scanning transmission electron microscope*) bezeichnet. Auch hier muss die Probe auf einem möglichst dünnen Film vorliegen, wobei sich der STEM-Detektor unterhalb der Probe befindet.

2.5.2. Dynamische Lichtstreuung

Mittels dynamischer Lichtstreuung ist es möglich, die Größe von Tröpfchen, Makromolekülen und Nanopartikeln zu bestimmen. Dabei wird eine Dispersion mit monochromatischem Laserlicht im sichtbaren Bereich durchstrahlt, wobei ein Dipol in dem zu untersuchenden Körper induziert wird. Diese überschüssige Energie gibt der Körper anschließend in Form elektromagnetischer Strahlung wieder ab,

wobei dieses Licht ortsunabhängig von der Ausgangsstrahlung ist und mittels eines Detektors aufgezeichnet werden kann.^[109]

Im Gegensatz zu mikroskopischen Verfahren wird der Durchmesser der in der Lösung befindlichen Körper nicht direkt bestimmt. Man misst hier Intensitätsschwankungen des gestreuten Lichts, die stark von der Größe der Partikel abhängig sind. Hierbei gilt, je größer ein Körper, desto langsamer durchquert er die Lösung und desto geringer sind die Intensitätsschwankungen. Mithilfe einer Autokorrelationsfunktion wird daraus der Diffusionskoeffizient D bestimmt. Anschließend kann durch Einsetzen in die Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gleichung 2.8) der kugeläquivalente hydrodynamische Durchmesser d_{hydro} bestimmt werden, wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität des Lösungsmittels ist.^[109]

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_{hydro}} \quad (2.8)$$

Bei Systemen, die Partikel unterschiedlicher Größe enthalten, kommt es zu einer Überlagerung verschiedener Intensitätsfluktuationsfunktionen. Mittels Kumulantenanpassung können diese jedoch unter bestimmten Umständen analysiert werden. Dafür wird der Abfall der unterschiedlichen Kurven mittels einer Autokorrelationsfunktion angepasst. Hierbei wird der durchschnittliche Diffusionskoeffizient D und damit auch der durchschnittliche hydrodynamische Radius d_{hydro} berechnet. Zudem kann der Polydispersitätsindex PDI ebenfalls bestimmt werden, welcher ein Maß für die Größenverteilung der sich in der Dispersion befindlichen Körper ist.^[110]

Es muss jedoch beachtet werden, dass polydisperse Systeme nicht immer ausreichend charakterisiert werden können, da die Streuintensität stark abhängig vom Durchmesser der streuenden Körper in der Dispersion ist. Der Radius der zu untersuchenden Partikel geht mit der sechsten Potenz in die Streuintensität ein, wodurch es möglicherweise zu einer Verdeckung von gestreutem Licht kleinerer Partikel in

der Probe kommt. Aber auch Wechselwirkungen der Partikel in der Dispersion untereinander, sowohl attraktive als auch repulsive, sowie die Konzentration der Partikel können zu veränderten Diffusionskoeffizienten und somit fehlerhaften d_{hydro} führen.^[111]

2.5.3. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) wurde 1986 von Binning et al. erstmalig vorgestellt. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl. *scanning tunneling microscope*, STM) und gehört somit zu den Rastersondenmikroskopen.^[112] Der schematische Aufbau eines AFM ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

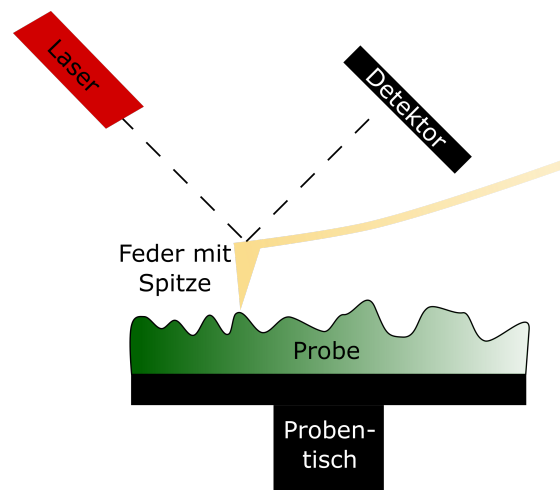


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Prinzipiell werden konstruktionsbedingt zwei Arten von Rasterkraftmikroskopen unterschieden. Beim *scanning-sample*-AFM wird die Probe unter der Messspitze bewegt, während beim *scanning-probe*-AFM die Messspitze über die Probe rastert. Für die Messung wird die Probe nun zunächst auf einem mithilfe eines Piezo-Kristalls nanometergenau verschiebbaren Proben-tisch montiert. Anschließend wird der Abstand zwischen Probe und Feder so verringert, dass es zu einer Interaktion der Oberfläche und der Federspitze kommt. Dabei verbiegt sich die Feder, der Laserstrahl wird abgelenkt und seine neue Position mittels eines Detektors aufgezeichnet. Wurde die Auslenkung beim ersten AFM noch direkt mittels eines

STM bestimmt,^[112] so wird diese bei modernen AFM durch die Ablenkung von Laserstrahlen ermittelt.^[113] Im Gegensatz zum STM, bei dem die Spitze direkt die Oberfläche abtastet und dabei mittels der Messung des Tunnelstroms diese abbildet,^[114] ist es beim AFM durch die Verwendung einer Feder mit einer Spitze über deren Auslenkung möglich, die Kräfte auf atomarer Ebene zu bestimmen.^[112] Zudem erfordert ein AFM im Gegensatz zu einem STM keine leitende Oberfläche und ist somit universell einsetzbar.^[114]

Prinzipiell kann ein AFM in drei Modi betrieben werden, im Kontakt-, Nichtkontakt- und *Tapping*-Modus. Im Kontaktmodus fährt die Spitze direkt über die Probe und steht im ständigen Kontakt zu dieser, wodurch man sich im Bereich von repulsiven Wechselwirkung befindet. Im Nichtkontaktmodus wird die Spitze der Oberfläche nur angenähert und man kommt hierbei in den Bereich des attraktiven Wechselwirkungspotentials. Hierbei kann es durch ungewollte Wechselwirkungen, zum Beispiel magnetischen Ursprungs, zu Artefakten kommen. Um die Genauigkeit der Methode zu erhöhen, werden AFM-Biegebalken mit der Spitze in den Bereich ihrer Resonanzfrequenz angeregt, wodurch es beim Annähern der Spitzen an die Probe zu Änderungen in der Amplitude und Frequenz kommt. Hierbei wird sowohl das Grundrauschen verringert, als auch ein Anhaften der Messspitze aufgrund von adhäsiven Kräften beim Annähern verhindert.^[113,114] Im *Tapping*-Modus werden die anderen beiden Methoden verbunden, das heißt, dass die Messspitze zwischen dem repulsiven und dem attraktiven Bereich oszilliert und so eine genauere Abbildung der Oberfläche erreichbar ist.^[113]

2.5.4. BET-Messungen

Adsorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) werden heutzutage eingesetzt, um Aussagen über die Oberfläche und mögliche Poren der Proben zu machen. Diese werden zum Beispiel bei Katalysatoren, Absorbermaterialien sowie Keramiken und Baumaterialien in der Industrie bestimmt.^[115] Aber auch für Grundlagenforschung ist die vollständige Oberflächencharakterisierung wichtig. Als Adsorption wird dabei der Vorgang bezeichnet, bei dem sich ein Gas, das

Adsorbat, an eine Oberfläche, den Adsorber, anlagert.^[115] Neben der Adsorption an Oberflächen kann es auch zur Adsorption an Poren innerhalb des Materials kommen. Dabei werden nach IUPAC die Poren anhand ihrer Größe in drei Klassen eingeteilt: Mikroporen (<2 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (>50 nm).^[115,116]

Zunächst muss, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, die Probe entgast werden. Nach Sing et al. sind dafür Drücke von maximal 10 mPa notwendig. Niedrigere Drücke und vor allem höhere Temperaturen sollten vermieden werden, da es sonst zur Abspaltung von Molekülen wie Hydroxiden kommen kann. Durch das Ausgasen werden adsorbierte Moleküle von der Adsorberoberfläche entfernt, da sonst keine vollständige Oberfläche bestimmt werden kann.^[115] Anschließend wird die Probe im Vakuum auf die Siedetemperatur von flüssigen Stickstoff heruntergekühlt. In dem in dieser Arbeit verwendeten sogenannten Quasi-Gleichgewichtsverfahren werden dem System schrittweise kleine Mengen des Adsorbats zugefügt. Anschließend wird dem System zum Messen des Drucks im Probenbehälter bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes Zeit gelassen. Bei dieser Methode besteht die gemessene Adsorptions-Isotherme aus einer Vielzahl an Punkten. Kontinuierliche Messungen hingegen haben den Vorteil, dass auch kleine Stufen möglicherweise nicht übersehen werden, jedoch sind diese sowohl zeitlich, als auch messtechnisch wesentlich anspruchsvoller.^[117]

Um die Oberfläche mittels Adsorptionsmessungen zu bestimmen, nahmen Brunauer, Emmet und Teller eine komplette, dicht gepackteste Adsorptionschicht von Stickstoffmolekülen an. Dabei muss beachtet werden, dass das BET-Modell ein vereinfachtes Modell der Physisorption widerspiegelt. So werden alle Positionen als äquivalent angesehen. Die Bindungswahrscheinlichkeit ist unabhängig von angelagerten Nachbarmolekülen und es findet keine Interaktion der Nachbarmoleküle statt. Auch folgende Adsorptionslagen verhalten sich wie die erste Lage.^[117] Aus diesem Grund können nur lineare Abschnitte in den Adsorptionsisothermen analysiert werden. Mithilfe der Gleichung 2.9 kann die zugehörige Oberfläche berechnet

werden, wobei n^a die absorbierte Stoffmenge, p/p^0 der relative Druck, n_m^a die Stoffmenge einer Monolage und C die sogenannte BET-Konstante ist.^[115]

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a * C} + \frac{C - 1}{n_m^a * C} * \frac{p}{p_0} \quad (2.9)$$

Die BET-Konstante C steht in einem exponentiellen Zusammenhang zur Adsorptionenthalpie der ersten Adsorptionsschicht. Dennoch ist es nicht möglich die Adsorptionenthalpie daraus zu bestimmen. Sie wird daher zur Beschreibung der Stärke der Wechselwirkung von Adsorbat und Adsorbent genutzt.^[115] Für Stickstoffmessungen bei 77 K kann bei C in einem Bereich von 80-150 von der Bildung einer wohldefinierten Monolage ausgegangen werden.^[117]

Aus dem linearen Bereich der Adsorptionskurve, meist bei p/p_0 im Bereich von 0.05-0.3, wird dann über n_m^a die Gesamtoberfläche einer Probe mit der Gleichung 2.10 ermittelt, wobei N_a die Avogadro-Konstante und a_m Molekülquerschnitt des Adsorbats ist.^[115]

$$A_s = n_m^a * N_a * a_m \quad (2.10)$$

Aus A_s kann anschließend die spezifische Oberfläche des Adsorbens durch die Division der eingesetzten Probenmenge m_A bestimmt werden (siehe Gleichung 2.11).^[115]

$$A_{BET} = \frac{A_s}{m_A} \quad (2.11)$$

Laut Sing et al. muss zudem beachtet werden, dass eine BET-Analyse die Möglichkeit des Auffüllen von Microporen und das Eindringen in Hohlräume im Größenbereich des Adsorbats nicht mit einbezieht, was zu einer Verfälschungen der Messwerte führen kann.^[115]

2.5.5. Thermogravimetrie

Mittels einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masse, beziehungsweise die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit oder beidem gleichzeitig, gemessen. Ursachen dieser Massenänderung können Verdampfung, Zersetzung, chemische Reaktionen, magnetische oder elektrische Umwandlungen sein, wobei die Massenänderung der Probe mittels einer kompensierenden Waage aufgezeichnet wird. Durch TGA-Messungen kann man verschiedene Probencharakteristika bestimmen, wie zum Beispiel den Flüssigkeitsanteil, den Schmelzpunkt oder auch Trocknungszeit. Es muss jedoch beachtet werden, dass sowohl die Heizrate und das verwendete Spülgas als auch die Probenpräparation, zum Beispiel das vorherige Trocknen, Einfluss auf die Form des Thermogramms hat.^[118]

Bei metallischen Nanopartikeln kann mittels TGA der Anteil an organischen Verbindungen, wie zum Beispiel der Ligandengehalt, bestimmt werden.^[48] Zudem können die bei der Reaktion entstehenden, gasförmigen Komponenten untersucht werden, indem zum Beispiel ein Infrarotspektrometer oder eine Gaschromatografie an die TGA gekoppelt wird. Dadurch kann die chemische Zusammensetzung der Liganden an Nanopartikeln charakterisiert werden.^[51] Auch ein erfolgreicher Austausch der Liganden kann mittels TGA studiert werden, da jede Verbindung charakteristische Zersetzungsgebiete in einem Thermogramm besitzt.^[119]

Literaturverzeichnis

- [1] J. V. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **79** (2007)
- [2] K. Schulte, F. H. Gojny, M. Wichmann, J. Sumfleth, B. Fiedler, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **37**, 698 (2006)
- [3] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004)
- [4] Y.-J. Lee, N. B. Schade, L. Sun, J. A. Fan, D. R. Bae, M. M. Mariscal, G. Lee, F. Capasso, S. Sacanna, V. N. Manoharan, G.-R. Yi, *ACS Nano* **7**, 11064 (2013)
- [5] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222 (2007)
- [6] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **117**, 2932 (2005)
- [7] G. Reiss, A. Hütten, *Nat. Mater.* **4**, 725 (2005)
- [8] T. L. Doane, C. Burda, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2885 (2012)
- [9] A. Chiolerio, A. Chiodoni, P. Allia, P. Martino, in *Handbook of nanomaterials properties*, 213–246, Springer Verlag, Berlin (2014)
- [10] J. Tavares, E. J. Swanson, S. Coulombe, *Plasma Process. Polym.* **5**, 759 (2008)
- [11] R. Arbain, M. Othman, S. Palaniandy, *Miner. Eng.* **24**, 1 (2011)
- [12] Y. Zhang, X. Xiao, Y. Sun, Y. Shi, H. Dai, P. Ni, J. Hu, Z. Li, Y. Song, L. Wang, *Electroanalysis* **25**, 959 (2013)
- [13] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage (2000)
- [14] F. Bourgeois, P. Gergaud, H. Renevier, C. Leclere, G. Feuillet, *J. Appl. Phys.* **113**, 13510 (2013)
- [15] K. I. Lilova, F. Xu, K. M. Rosso, C. I. Pearce, S. Kamali, A. Navrotsky, *Am. Miner.* **97**, 164 (2012)
- [16] D. Schrupp, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Magnetit.png (2006, letzter Zugriff: 18.01.2018)

-
- [17] C. M. B. Henderson, C. I. Pearce, J. M. Charnock, R. J. Harrison, K. M. Rosso, *Am. Miner.* **101**, 1373 (2016)
- [18] M. Darbandi, F. Stromberg, J. Landers, N. Reckers, B. Sanyal, W. Keune, H. Wende, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 195001 (2012)
- [19] C. Schmitz-Antoniak, D. Schmitz, A. Warland, N. Svechkina, S. Salamon, C. Piamonteze, H. Wende, *Sci Rep* **6**, 20897 (2016)
- [20] A. S. Teja, P.-Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 22 (2009)
- [21] M. Pénicaud, B. Siberchicot, C. B. Sommers, J. Kübler, *J. Magn. Magn. Mater.* **103**, 212 (1992)
- [22] E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939)
- [23] D. Schmitz, C. Schmitz-Antoniak, A. Warland, M. Darbandi, S. Haldar, S. Bhandary, O. Eriksson, B. Sanyal, H. Wende, *Sci Rep* **4**, 5760 (2014)
- [24] A. Warland, C. Antoniak, M. Darbandi, C. Weis, J. Landers, W. Keune, H. Wende, *Phys. Rev. B* **85** (2012)
- [25] R. Aragón, J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer, D. J. Buttrey, R. J. Rasmussen, J. M. Honig, *J. Appl. Phys.* **57**, 3221 (1985)
- [26] J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer, R. Aragón, J. Spalek, J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **43**, 8461 (1991)
- [27] K. Haneda, A. H. Morrish, *J. Phys.* **38**, C1 (1977)
- [28] T. J. Daou, J. M. Greneche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Bégin-Colin, *Chem. Mater.* **20**, 5869 (2008)
- [29] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **26**, 3995 (2005)
- [30] T. Hyeon, *Chem. Commun.* 927–934 (2003)
- [31] R. Hao, J. Yu, Z. Ge, L. Zhao, F. Sheng, L. Xu, G. Li, Y. Hou, *Nanoscale* **5**, 11954 (2013)
- [32] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, *Nanoscale* **3**, 225 (2011)
- [33] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, B. Dragnea, *Chem. Mater.* **19**, 3624 (2007)
- [34] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 273 (2004)
- [35] Z. Chen, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal Chem.* **42**, 1040 (2012)

- [36] L. M. Bronstein, J. E. Atkinson, A. G. Malyutin, F. Kidwai, B. D. Stein, D. G. Morgan, J. M. Perry, J. A. Karty, *Langmuir* **27**, 3044 (2011)
- [37] B. H. Kim, N. Lee, H. Kim, K. An, Y. I. Park, Y. Choi, K. Shin, Y. Lee, S. G. Kwon, H. B. Na, J.-G. Park, T.-Y. Ahn, Y.-W. Kim, W. K. Moon, S. H. Choi, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12624 (2011)
- [38] M. Yin, A. Willis, F. Redl, N. J. Turro, S. P. O'Brien, *J. Mater. Res.* **19**, 1208 (2004)
- [39] S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12571 (2007)
- [40] I. O. Perez De Berti, M. V. Cagnoli, G. Pecchi, J. L. Alessandrini, S. J. Stewart, J. F. Bengoa, S. G. Marchetti, *Nanotechnology* **24**, 175601 (2013)
- [41] J.-H. Huang, H. J. Parab, R.-S. Liu, T.-C. Lai, M. Hsiao, C.-H. Chen, H.-S. Sheu, J.-M. Chen, D.-P. Tsai, Y.-K. Hwu, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15684 (2008)
- [42] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater.* **16**, 3931 (2004)
- [43] A. G. Roca, D. Niznansky, J. Poltiero-Vejpravova, B. Bittova, M. A. González-Fernández, C. J. Serna, M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **105**, 114309 (2009)
- [44] R. L. Penn, *Science* **281**, 969 (1998)
- [45] J. F. Banfield, *Science* **289**, 751 (2000)
- [46] J. Landers, F. Stromberg, M. Darbandi, C. Schöppner, W. Keune, H. Wende, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 026002 (2015)
- [47] M. J. Lawrence, *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.* **19**, 257 (1994)
- [48] E. Amstad, T. Gillich, I. Bilecka, M. Textor, E. Reimhult, *Nano Letters* **9**, 4042 (2009)
- [49] H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen, Y. Li, *Angew. Chem.* **117**, 2842 (2005)
- [50] M. P. Sharrock, R. E. Bodnar, *J. Appl. Phys.* **57**, 3919 (1985)
- [51] E. Amstad, S. Zurcher, A. Mashaghi, J. Y. Wong, M. Textor, E. Reimhult, *Small* **5**, 1334 (2009)
- [52] Z. Zhou, D. Huang, J. Bao, Q. Chen, G. Liu, Z. Chen, X. Chen, J. Gao, *Adv. Mater.* **24**, 6223 (2012)
- [53] M. D. Rosenthal, R. H. Glew, *Medical biochemistry: Human metabolism in health and disease*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2009)

- [54] D. Fischer, I. Hilger, *Deutsche Apotheker Zeitung* **13**, 58 (2014)
- [55] H. B. Na, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.* **19**, 6267 (2009)
- [56] H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **21**, 2133 (2009)
- [57] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage (2003)
- [58] J.-W. Jun, Y.-M. Huh, J.-S. Choi, J.-H. Lee, H.-T. Song, KimKim, S. Yoon, K.-S. Kim, J.-S. Shin, J.-S. Suh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5732 (2005)
- [59] A. K. L. Yuen, G. A. Hutton, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Dalton Trans* **41**, 2545 (2012)
- [60] R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrott, C. B. Taylor, *Ann. Surg.* **146**, 596 (1957)
- [61] P. Drake, H.-J. Cho, P.-S. Shih, C.-H. Kao, K.-F. Lee, C.-H. Kuo, X.-Z. Lin, Y.-J. Lin, *J. Mater. Chem.* **17**, 4914 (2007)
- [62] E. D. E. R. Hyde, A. Seyfaee, F. Neville, R. Moreno-Atanasio, *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 8891 (2016)
- [63] T. J. Brunner, P. Wick, P. Manser, P. Spohn, R. N. Grass, L. K. Limbach, A. Bruinink, W. J. Stark, *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4374 (2006)
- [64] S. Dekkers, P. Krystek, R. J. B. Peters, D. P. K. Lankveld, B. G. H. Bokkers, P. H. van Hoeven-Arentzen, H. Bouwmeester, A. G. Oomen, *Nanotoxicology* **5**, 393 (2011)
- [65] C. Graf, Q. Gao, I. Schütz, C. N. Noufele, W. Ruan, U. Posselt, E. Korotianskiy, D. Nordmeyer, F. Rancan, S. Hadam, A. Vogt, J. Lademann, V. Haucke, E. Rühl, *Langmuir* **28**, 7598 (2012)
- [66] D. E. Achatz, F. J. Heiligtag, X. Li, M. Link, O. S. Wolfbeis, *Sens. Actuator B-Chem.* **150**, 211 (2010)
- [67] B. M. Cash, L. Wang, B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **50**, 2533 (2012)
- [68] C. Gill, B. Price, C. Jones, *J. Catal.* **251**, 145 (2007)
- [69] S. Kang, S. I. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, *Polymer* **42**, 879 (2001)
- [70] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **19**, 6693 (2003)
- [71] C. Graf, S. Dembski, A. Hofmann, E. Rühl, *Langmuir* **22**, 5604 (2006)

-
- [72] S. H. Im, T. Herricks, Y. T. Lee, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 19 (2005)
- [73] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968)
- [74] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **24**, 1714 (2008)
- [75] S. Fouilloux, J. Daillant, A. Thill, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **393**, 122 (2012)
- [76] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **14**, 2354 (2002)
- [77] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95 (1988)
- [78] M. Schmudde, C. Grunewald, C. Goroncy, C. N. Noufele, B. Stein, T. Risse, C. Graf, *ACS Nano* **10**, 3525 (2016)
- [79] A. Imhof, M. Megens, J. J. Engelberts, de Lang, D. T. N., R. Sprik, W. L. Vos, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1408 (1999)
- [80] F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* **211**, 210 (1999)
- [81] T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang, S. P. Cramer, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 3 (2005)
- [82] J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 470 (1999)
- [83] A. Warland, Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg-Essen (2013)
- [84] P. Ohresser, E. Otero, F. Choueikani, K. Chen, S. Stanescu, F. Deschamps, T. Moreno, F. Polack, B. Lagarde, J.-P. Daguere, F. Marteau, F. Scheurer, L. Joly, J.-P. Kappler, B. Muller, O. Bunau, P. Sainctavit, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 013106 (2014)
- [85] G. P. Williams, *Vacuum* **32**, 333 (1982)
- [86] W. Haase, S. M. Ostrovsky, Z. Tomkowicz, *Bunsen-Magazin* **15**, 164 (2013)
- [87] C. Schmitz-Antoniak, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 062501 (2015)
- [88] G. S. Henderson, F. M. F. de Groot, B. J. A. Moulton, *Rev. Mineral. Geochem.* **78**, 75 (2014)
- [89] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, P. Sainctavit, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 354 (2005)
- [90] M. Pilard, O. Ersen, S. Cherifi, B. Carvello, L. Roiban, B. Muller, F. Scheurer, L. Ranno, C. Boeglin, *Phys. Rev. B* **76**, 214436 (2007)

-
- [91] P. Morrall, F. Schedin, G. Case, M. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan, G. Thornton, *Phys. Rev. B* **67**, 214408 (2003)
- [92] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987)
- [93] C. Graf, C. Goroncy, P. Stumpf, E. Weschke, C. Boeglin, H. Ronneburg, E. Rühl, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19404 (2015)
- [94] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992)
- [95] P. Carra, B. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993)
- [96] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995)
- [97] E. Goering, M. Lafkioti, S. Gold, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 39701 (2006)
- [98] D. J. Huang, C. F. Chang, H.-T. Jeng, G. Y. Guo, H.-J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi, C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004)
- [99] K. Fauth, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3271 (2004)
- [100] C. Piamonteze, P. Miedema, F. M. F. de Groot, *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 12015 (2009)
- [101] J. Stöhr, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **75**, 253 (1995)
- [102] J. Stöhr, H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995)
- [103] E. Arenholz, G. van der Laan, R. Chopdekar, Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **74**, 94407 (2006)
- [104] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, New York, 3. Auflage (2008)
- [105] B. Kim, M. F. Hochella, in *Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media*, Band 8 von *Frontiers of Nanoscience*, 123–152, Elsevier (2015)
- [106] P. W. Hawkes, J. C. H. Spence, *Science of microscopy*, Springer, New York (2007)
- [107] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, U. Dahmen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096101 (2009)
- [108] M. Rühle, M. Wilkens, in *Physical metallurgy*, 1033–1113, North-Holland, Amsterdam, New York (1996)
- [109] C. S. Johnson, D. A. Gabriel, *Laser light scattering*, Dover Publications, New York (1994)

-
- [110] R. Finsy, *Adv. Colloid Interface Sci.* **52**, 79 (1994)
- [111] T. Pons, H. T. Uyeda, I. L. Medintz, H. Mattoussi, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20308 (2006)
- [112] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [113] N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics* **14**, 907 (2004)
- [114] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003)
- [115] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985)
- [116] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **31** (1972)
- [117] K. Sing, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **187-188**, 3 (2001)
- [118] G. Ahlers-Hestermann, G. W. Ehrenstein, *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*, Hanser, München (2004)
- [119] K. H. Bae, Y. B. Kim, Y. Lee, J. Hwang, H. Park, T. G. Park, *Bioconjugate Chem.* **21**, 505 (2010)

3. Untersuchung von Oxidationseffekten an Eisenoxidnanopartikeln mittels Röntgenabsorption

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen (siehe Kapitel 2.2.1) erwähnt, werden Eisenoxidnanopartikel im medizinischen Bereich als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) eingesetzt, da sie in der Lage sind, die Spin-Spin-Relaxationszeit von Wassermolekülen zu verkürzen. Die dazu verwendeten Eisenoxidnanopartikel wurden jedoch meist über einfache Fällungssynthesen dargestellt,^[1,2] wodurch sie polymorph und polydispers vorliegen sowie eine undefinierte Struktur aufweisen. Im Gegensatz dazu besitzen Eisenoxidnanopartikel, die über die thermische Zersetzung von Organometallverbindungen dargestellt werden, eine höhere Kristallinität und weisen Polydispersitäten unter 5% auf, weswegen sie auch als nahezu monodispers bezeichnet werden.^[3-5] Da die Zusammensetzung dieser noch nicht vollständig geklärt ist, sind solche Eisenoxidnanopartikel auch weiterhin Schwerpunkt der wissenschaftlichen Forschung.^[6-8] Zudem fehlen Studien über die systematische Oxidation von Eisenoxidnanopartikeln und die daraus resultierenden Veränderungen der Eigenschaften dieser. Zwar sind schon einige Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Eisenoxidnanopartikeln aus Fällungssynthesen durchgeführt worden,^[9,10] jedoch besitzen solche Partikel eine höhere Polydispersität sowie eine geringere Kristallinität, sodass Erkenntnisse zur Struktur nicht ohne Weiteres übertragen werden können.

Ein weiteres Problem ist die ähnliche Kristallstruktur der beiden Eisenoxidmodifikationen Magnetit ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$) und Maghämmit ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\diamond_{1/3}]\text{O}_4^{2-}$).^[11] Wobei man jedoch davon ausgeht, dass Eisenoxidnanopartikel, die mittels thermischer Zersetzung dargestellt wurden, aus Mischungen dieser beiden Modifikationen bestehen.^[4,12] Außerdem können neben den beiden reinen Modifikationen auch Mischmodifikationen mit unterschiedlichen Anteilen an Maghämmit oder Magnetit vorliegen.^[3,4] Davon abhängig können die physikalischen Eigenschaften der Eisenoxidnanopartikel stark variieren. So ist die Sättigungsmagnetisierung des Magnetits wesentlich höher als die des Maghämmit.^[13–15] Auch die toxikologischen Eigenschaften unterscheiden sich stark. So ist beispielsweise bekannt, dass Fe^{2+} -Ionen molekularen Sauerstoff zu O_2^{\bullet} reduzieren und intrazelluläres Wasserstoffperoxid zu OH^{\bullet} spalten können.^[16,17] Um Eisenoxidnanopartikel bei Menschen anwenden zu können, ist es somit enorm wichtig, die Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel genau zu kennen. Die Oberflächenregion der Nanopartikel ist hier von besonderem Interesse, da an ihr die zuvor beschriebenen radikalischen Reaktionen stattfinden können. Außerdem sind es die Spins der Oberflächenatome der Eisenoxidnanopartikel, die bei einer MRT-Untersuchung mit den umgebenden Wassermolekülen wechselwirken und somit für den Kontrast sorgen.

Um die Zusammensetzung der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln genauer untersuchen zu können, wurden zunächst nahezu monodisperse Eisenoxidnanopartikel mittels thermischer Zersetzung von Eisenoleat in verschiedenen hochsiedenden, organischen Lösungsmitteln dargestellt.^[4] Die Nanopartikel wurden anschließend unter kontrollierten Bedingungen nachoxidiert, wobei zeitabhängig Proben genommen wurden. Hiermit sollte die Oxidation der Eisenoxidnanopartikel simuliert und dessen Einfluss untersucht werden. Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption spectroscopy*, XAS) und zirkularem, magnetischen Röntgendi-chroismus (engl. *X-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) wurden die so behandelten Eisenoxidnanopartikel anschließend untersucht. Über die Bestimmung der totalen Elektronenausbeute (engl. *total electron yield*, TEY) wurde anschließend die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Oberflächenregion

von monodispersen, sphärischen Eisenoxidnanopartikeln vor und nach der Oxidation beschrieben. Um Aussagen über die Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel treffen zu können, wurden zudem Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen durchgeführt und der Anteil von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in der oktaedrischen oder tetraedrischen Umgebungen bestimmt. Es wurde hierbei gezeigt, wie stark der Einfluss der Partikelgröße auf die Eigenschaften von Nanopartikeln ist und verdeutlicht somit die Notwendigkeit monodisperser Systeme in Grundlagenstudien. Zudem wurde untersucht, inwieweit sich die Oxidation auf die Magnetisierbarkeit der Eisenoxidnanopartikel auswirkt und ob mögliche Verbesserungen dadurch in Bezug auf MRT-Diagnostika erzielt werden können.

3.1. Bestimmung der Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln ist es problematisch, dass viele analytische Standardmethoden nicht zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser verwendet werden können. So kommt es bei der Röntgendiffraktion (engl. *X-ray diffraction*, XRD) durch die geringe Kristallgröße der Eisenoxidnanopartikel zu Verbreiterungen der Signale, die die Unterscheidung von Magnetit und Maghämite unmöglich machen.^[18–20] Auch in der Mößbauerspektroskopie können Artefakte auftreten, da Eisenoxidnanopartikel durch ihr superparamagnetisches Verhalten temperaturabhängige Spektren aufweisen, die die makroskopische Materialien nicht besitzen.^[19]

Um Aussagen über die Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikeloberfläche machen zu können, bieten sich Röntgenabsorptionstechniken an. Vor allem mittels XMCD-Spektren ist es möglich, die verschiedenen Oxidationszustände der Eisenionen nach ihrer chemischen Umgebung zu unterscheiden. Zudem können aus der Intensität eines solchen Spektrums Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Partikel gewonnen werden.^[21] Dafür müssen XAS-Spektren einer Probe in einem magnetischen Feld mit unterschiedlich polarisiertem Licht aufgenommen werden. Dies führt zu kleinen Änderungen in den beiden XAS-Spektren, die in einem Differenzspektrum beider, dem XMCD-Spektrum, zu charakteristischen Signalen führen.^[22] Dabei können schon kleine Varianzen in der Besetzung der Gitterplätze der Eisenoxidnanopartikel zu großen Veränderungen im resultierenden XMCD-Spektrum führen.^[23,24] So konnten Park et al. zeigen, dass mit zunehmender Größe der über eine Hochtemperatursynthese gewonnenen Eisenoxidnanopartikel der Magnetitanteil dieser zunimmt. Während Eisenoxidnanopartikel mit einem Durchmesser unter 9 nm eher maghämiteähnlich sind, bestehen solche mit einem Durchmesser größer als 16 nm hauptsächlich aus Magnetit.^[3,4] Es muss

jedoch erwähnt werden, dass es generell problematisch ist, Referenzmaterialien zu finden, da reines Maghämmit ohne Spuren von Magnetit oder Hämatit schwer darzustellen ist. Diese Materialien werden aber benötigt, da es in den Spektren zu Überlagerungen von unterschiedlichen Signalen der Eisenspezies kommt. Dies verhindert vor allem in den XAS-Spektren eine einfache Zuordnung.

Zudem werden für Eisenoxidnanopartikel geringere Sättigungsmagnetisierungen im Vergleich zu den entsprechenden makroskopischen Eisenoxiden gemessen, wodurch der Kontrast im MRT stark reduziert werden kann. Ursache hierfür ist das Vorhandensein von nicht perfekt ausgerichteten, sogenannten verkanteten Spins (engl. *canted spins*). Dadurch kommt es zu einer veränderten Kationenverteilung und spinglasähnlichem Verhalten.^[19,22,25–28] Dabei nimmt man an, dass diese ungeordnete Oberflächenschicht eine Dicke von 1–2 nm besitzt, welche abhängig von der Temperatur, der Art der Liganden sowie der Darstellungsart der Eisenoxidnanopartikel ist.^[28–32] Es konnte jedoch gezeigt werden, dass dieses Canting durch den Einsatz moderner Synthesemethoden, wie zum Beispiel die hier genutzte thermische Zersetzung von metallorganischen Vorstufen, und der Verwendung bestimmter organischer Liganden wie der Ölsäure reduziert werden kann. Dadurch kann die Oberflächenmagnetisierung dieser Eisenoxidnanopartikel geschützt werden.^[19,31–34] Dennoch konnten Salafranca et al. mittels zirkularem, magnetischem Elektronendichroismus (engl. *electron magnetic circular dichroism*, EMCD) zeigen, dass die Magnetisierung der Partikeloberfläche bei Raumtemperatur 30% geringer als die des Kernes ist.^[32] In weniger optimalen Systemen, wie zum Beispiel bei γ -Fe₂O₃-Nanopartikeln aus einfachen Fällungssynthesen, geht man von einer magnetischen Totenschicht aus, da die Oberflächenregionen hier noch stärker ungeordnet sind.^[32,34,35]

Brice-Profeta et al. konnten zeigen, dass es mit feldabhängigen XMCD-Messungen möglich ist, Spincanting zu messen.^[22] Das kann mittels XMCD-Messungen im TEY-Modus realisiert werden, da diese Methode stark oberflächensensibel ist. Die Dicke der mit dieser Methode messbaren Schicht ist umstritten und Werte von

weniger als 1 nm^[36] bis hin zu mehreren Nanometern^[37–40] werden in der Literatur angegeben. Nach Krycka et al. liegt der Ursprung des Oberflächentings von Eisenoxidnanopartikeln in der Umorientierung der tetraedrischen Eisenionen.^[31]

3.2. Experimentaltteil

Die in dieser Arbeit verwendeten Eisenoxidnanopartikel wurden von P. Stumpf und H. Ronneburg dargestellt und charakterisiert. Auch die Röntgenabsorptionsmessungen wurden von diesen durchgeführt. Diese basierten jedoch auf eigenen Vorstudien, wobei die induzierte Oxidation an Eisenoxidnanopartikeln untersucht wurde.^[41]

3.2.1. Synthese der Eisenoxidnanopartikel

Die hier untersuchten Eisenoxidnanopartikel wurden mittels thermischer Zersetzung von Eisenoleat in Octadecen oder Trioctylamin dargestellt. Genauere Angaben dazu können der zugehörigen Veröffentlichung entnommen werden.^[42]

3.2.2. Röntgenspektroskopie

Die Messungen wurden an der Beamline UE46-PGM1 an BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt.

3.2.2.1. Probenaufnahme

Die Proben wurden aus einer Dispersion auf einem Kupferträger getrocknet und anschließend unter Argon gelagert, um eine ungewollte Oxidation zu vermeiden. Die Proben wurden in einer Vakuumkammer evakuiert, in die Messapparatur transferiert und anschließend auf 10 K herunter gekühlt und vermessen. Dabei war die Reihenfolge der Polarisierung $+ - - +$ oder $- + + -$, damit mögliche Schwankungen in der Intensität am Strahlrohr ausgeglichen werden konnten. Hierbei steht $+$ für die Verwendung von links polarisiertem Licht zur Anregung der Röntgenabsorption und $-$ für die Verwendung von rechts polarisiertem Licht zur Anregung. Die auf diese Weise bestimmten Rohspektren werden dann je nach Polarisierung als σ_{roh}^+ oder σ_{roh}^- bezeichnet. Auch die Datenakquise wurde von P. Stumpf und H. Ronneburg durchgeführt.

3.2.2.2. Datenbearbeitung

Um bei der Auswertung Absorptionsprozesse im Strahlrohr während der Messung auszugleichen, wurden alle Spektren auf die Intensität des einfallenden Photonenstrahls normiert. Hierzu wurde der Photostrom am letzten Spiegel vor dem Experiment (der sogenannte Spiegelstrom, σ_0^+ und σ_0^-) bestimmt und mit den Gleichungen 3.1 und 3.2 die polarisationsabhängigen Röntgenabsorptionsspektren σ^+ und σ^- der totalen Elektronenausbeute (engl. *total electron yield*, TEY) bestimmt. Diese werden im Folgenden allgemein als XAS-Spektren bezeichnet.

$$\sigma^+ = \frac{\sigma_{roh}^+}{\sigma_0^+} \quad (3.1)$$

$$\sigma^- = \frac{\sigma_{roh}^-}{\sigma_0^-} \quad (3.2)$$

Von allen XAS-Spektren wurde zunächst ein linearer Untergrund abgezogen um niedrigere, kontinuierliche Übergänge auch anderer Elemente aus den Spektren zu entfernen. Exemplarisch werden in Abbildung 3.1a zwei XAS-Spektren mit unterschiedlicher Polarisation sowie die weiteren Schritte zur Normierung der folgenden Spektren (siehe Abbildung 3.1b) gezeigt.

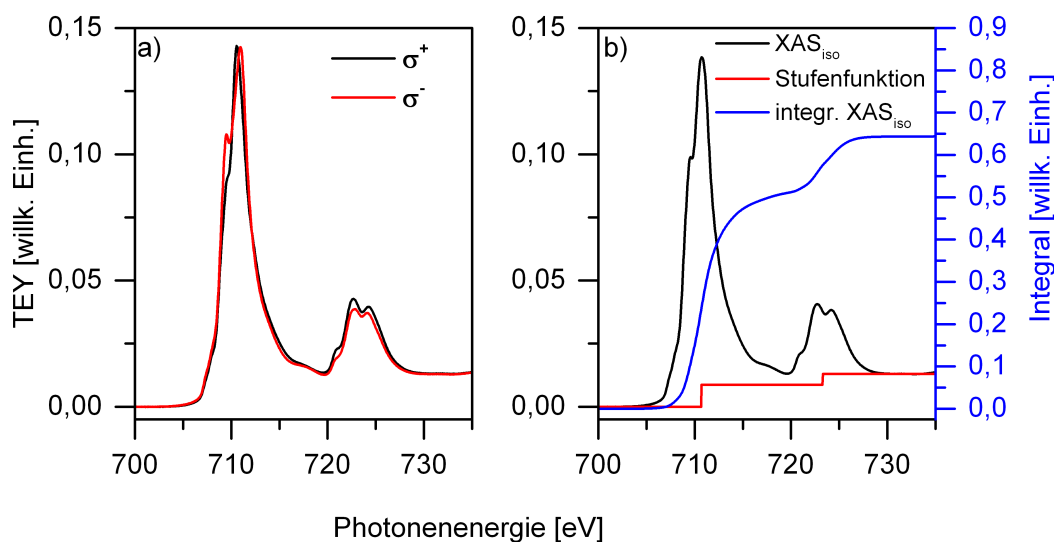


Abbildung 3.1.: XAS-Spektren mit unterschiedlicher Polarisation und die anschließenden Schritte zur Normierung der XMCD-Spektren: a) σ^+ - und σ^- -Spektren einer Eisenoxidnanopartikelprobe und b) das daraus berechnete XAS_{iso} -Spektrum, die davon subtrahierte Stufenfunktion und das Integral des stufenbereinigten XAS_{iso} -Spektrums.

Um ein isotropes Röntgenabsorptionsspektrum (XAS_{iso}) zu erhalten, müssen die XAS-Spektren mit unterschiedlicher Polarisierung (σ^+ und σ^-) gemittelt werden (siehe Gleichung 3.3 und Abbildung 3.1b).

$$\text{XAS}_{\text{iso}} = \frac{\sigma^+ + \sigma^-}{2} \quad (3.3)$$

Um die Intensität der XMCD-Spektren normieren zu können, muss das Integral des zugehörigen XAS_{iso} -Spektrums bestimmt werden. Dafür muss von diesem jedoch zuvor eine Stufenfunktion, wie in Abbildung 3.1b beispielhaft gezeigt, abgezogen werden. Die Stufen befinden sich hierbei jeweils unter der Mitte der Fe-L₃- (710,7 eV) und Fe-L₂-Kanten (723,3 eV). Die Höhe der ersten Stufe an der Fe-L₃-Kante beträgt hierbei 2/3 der Intensität des XAS_{iso} -Spektrums im Kontinuum (733,6 eV) nach der Fe-L₂-Kante. Die zweite Stufe an der Fe-L₂-Kante hat eine Höhe von 1/3 der Intensität im Kontinuum. Da sich die Kanten aus drei verschiedenen, nicht einzeln vorliegenden Übergängen der unterschiedlichen Eisenionen zusammensetzen, wurde dieses einfache Stufenmodell gewählt. Von diesem Untergrund bereinigten XAS-Spektrum, der Übersichtlichkeit halber hier nicht gezeigt, wird das Integral (integr. XAS_{iso} in Abbildung 3.1b) bestimmt. Der Wert des Integrals im Kontinuum wird als r_{XAS} bezeichnet und für die Normierung der XMCD-Spektren benötigt.

Um ein XMCD-Spektrum zu errechnen, muss anstelle des arithmetischen Mittels die Differenz der beiden gemittelten XAS-Spektren unterschiedlicher Polarisierung einer Messreihe gebildet werden (siehe Gleichung 3.4).

$$\text{XMCD} = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{2} \quad (3.4)$$

Anschließend wird das XMCD-Spektrum auf die Intensität des XAS_{iso} -Spektrums normiert, wodurch man Informationen über die Magnetisierbarkeit der Probe erhält (siehe Kapitel 3.4.2). Dafür wird das XMCD-Spektrum durch den Wert des Integrals im Kontinuum des integrierten, stufenbereinigten XAS_{iso} -Spektrums (r_{XAS}) dividiert (siehe Gleichung 3.5).

$$\text{norm. XMCD} = \frac{\text{XMCD}}{r_{\text{XAS}}} \quad (3.5)$$

Durch die Auswertung sogenannter asymmetrischer XMCD-Spektren ist es möglich, Änderung der Magnetisierbarkeit der einzelnen Beiträge der Eisenionen zu ermitteln, wobei der Wert der magnetischen Asymmetrie proportional zur Magnetisierung ist.^[10] Um ein asymmetrisches XMCD-Spektrum zu bestimmen, wird jeder Punkt eines XMCD-Spektrums durch den zugehörigen Wert des XAS_{iso}-Spektrums dividiert (siehe Gleichung 3.6). Hierbei wurde auf eine Subtraktion des Untergrundes verzichtet, da es sonst im Vorkantenbereich, wo Werte nahe Null durcheinander dividiert werden, zu extremen Verzerrungen kam.

$$\text{asym. XMCD} = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} \quad (3.6)$$

Diese Schritte wurden für jede Messreihe einzeln durchgeführt und das Gesamtspektrum einer Probe aus mehreren dieser Einzelspektren ermittelt. Dadurch wären auch mögliche Strahlenschäden entdeckt worden, da es zu zeitabhängigen Veränderungen der Spektren gekommen wäre.

3.2.3. Simulation der XMCD-Spektren

Um XMCD-Spektren zu simulieren wurde das Programm CTM4XAS verwendet.^[43] Dabei wurden für alle drei Eisenionen ein d-d-Slaterintegral von 0,7 und ein p-d-Slaterintegral von 0,8 bei einer Temperatur von 1 K angenommen. Eine Spaltung des Kristallfeldes von $10 Dq = 1,2 \text{ eV}$ und ein Austauschfeld $\mu_{\text{BH}} = 0,01 \text{ eV}$ wurde für die oktaedrischen Eisenionen verwendet. Für die tetraedrischen Eisenionen wurden dagegen eine Spaltung des Kristallfeldes von $10 Dq = -0,6 \text{ eV}$ und ein Austauschfeld von $\mu_{\text{BH}} = -0,01 \text{ eV}$ angenommen. Die so erhaltenen XAS-Spektren der einzelnen Eisenionen wurden mit einer Lorentzfunktion $G = 0,3 \text{ eV}$ für die L₃-Kante und $G = 0,5 \text{ eV}$ für die L₂-Kante sowie mit einer Gaußfunktion von $s = 0,25 \text{ eV}$ verbreitert.^[44,45] Zudem wurden die resultierenden Spektren für Fe_{OH}³⁺-Ionen um

-0,6 eV und für $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen um -0,75 eV verschoben, um ein XMCD-Spektrum eines frisch gespaltenen Magnetiteinkristalls zu reproduzieren.^[36]

3.3. Charakterisierung der Eisenoxidnanopartikel

Im Folgenden werden die Nanopartikel mit dem geringeren Durchmesser ($d_{TEM} = 11 \pm 1$ nm) als *KXX* und die mit einem größeren ($d_{TEM} = 20 \pm 1$ nm) als *GXX* bezeichnet, wobei *XX* die Zeit in Minuten darstellt, die Nanopartikel in der oxidativen Umgebung verbrachten. Die Proben mit der Bezeichnung *00* sind hierbei die nach der Synthese aufgereinigten Partikel. Diese wurden anschließend in einer 10:1-Mischung aus 1-Octadecen und Ölsäure auf 130 °C erhitzt und für maximal 60 min auf dieser Temperatur gehalten, wobei eine 1:1-Mischung aus Sauerstoff und Argon durch die Dispersion geleitet wurde. Diese Bedingungen wurden gewählt, um einen Übergang des Eisenoxidnanopartikels zu Hämatit zu vermeiden, da unter diesen Konditionen Maghämrit die stabilere Konformation ist.^[46] In Abbildung 3.2 sind die in dieser Studie untersuchten Nanopartikel gegenübergestellt.

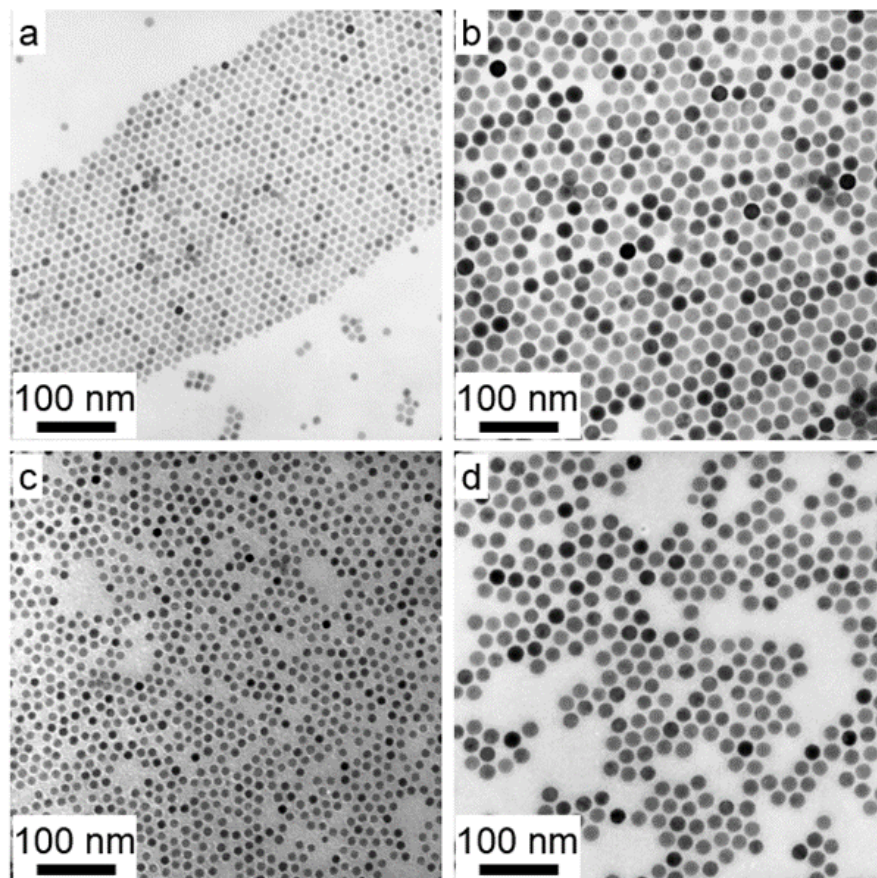


Abbildung 3.2.: TEM-Aufnahmen der Eisenoxidnanopartikel bevor (oben) und nach der Oxidation (unten): a) *K00*, b) *G00*, c) *K60* und d) *G60*.

Wie man der Abbildung 3.2 entnehmen kann, wurden für diese Studie zwei unterschiedlich große Eisenoxidnanopartikelsysteme (*K00* und *G00*) verwendet. Diese wurden mittels thermischer Zersetzung von Eisenoleat dargestellt, wobei die Größe der Eisenoxidnanopartikel durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel, im speziellen Octadecen und Trioctylamin, mit unterschiedlichen Siedepunkten variiert wurde. Die so gewonnenen Eisenoxidnanopartikel besitzen eine aus Oleatmolekülen bestehende Ligandenhülle und zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus, da ihre Dispersionen in Chloroform über Monate stabil sind. Aufgrund ihrer engen Größenverteilung (siehe Abbildung 3.2 a,b) eignen sich beide Systeme für diese Modellstudie, da schon kleine Änderungen des Durchmessers Einfluss auf die resultierenden XAS- und XMCD-Spektren haben.^[4]

Beim Betrachten der TEM-Aufnahmen der so oxidierten Eisenoxidnanopartikel (siehe Abbildung 3.2 c,d) kann keine Veränderung dieser gegenüber den Ausgangspartikeln beobachtet werden. Eine Zersetzung der Eisenoxidnanopartikel kann somit ausgeschlossen werden, da sonst Form- oder Größenänderungen zu erwarten wären. So würden sich bei einer nachträglichen Ostwaldreifung kleinere Partikel zugunsten größerer Nanopartikel auflösen, was zu einem Wachstum letzterer führen würde. Man kann also davon ausgehen, dass die hier beobachteten Effekte alleine auf Änderungen in den Nanopartikeln zurückzuführen sind. In Tabelle 3.1 sind die bestimmten Größen der Eisenoxidnanopartikel noch einmal gegenübergestellt. Hier ist d_{TEM} der mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmte Durchmesser und PD dessen Polydispersität sowie der mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmte hydrodynamische Durchmesser d_{hydro} und PDI dessen Polydispersitätsindex.^[47]

Die mittels TEM bestimmten Durchmesser d_{TEM} sind innerhalb des Fehlerbereichs konstant geblieben, was bereits durch die TEM-Aufnahmen erwartet worden ist. Auch die ermittelten hydrodynamischen Durchmesser d_{hydro} sind nur geringfügig größer als die mittels TEM gemessenen Durchmesser d_{TEM} . Lediglich für die größeren Eisenoxidnanopartikel *G60* kann eine leichte Zunahme von d_{hydro} beobachtet werden. Das könnte ein Hinweis auf eine beginnende Aggregation der Eisenoxid-

Tabelle 3.1.: Vergleich der bestimmten Größen der in dieser Studie verwendeten Eisenoxidnanopartikel

| Probe | d_{TEM} | PD [%] | d_{hydro} | PDI |
|------------|---------------|----------|---------------|-------|
| <i>K00</i> | 11 ± 1 nm | 5 | 17 ± 3 nm | <0,05 |
| <i>K15</i> | 11 ± 1 nm | 4 | 14 ± 1 nm | <0,05 |
| <i>K60</i> | 11 ± 1 nm | 5 | 18 ± 1 nm | <0,05 |
| <i>G00</i> | 20 ± 1 nm | 4 | 22 ± 1 nm | <0,05 |
| <i>G15</i> | 21 ± 2 nm | 7 | 26 ± 2 nm | <0,05 |
| <i>G60</i> | 20 ± 1 nm | 5 | 33 ± 2 nm | <0,05 |

nanopartikel sein. Der Anteil an Aggregaten ist jedoch vernachlässigbar gering, da sowohl d_{hydro} nur wenig erhöht als auch der zugehörige PDI sehr gering ist. Auch konnten in den TEM-Aufnahmen keine Aggregate gefunden werden, weswegen weiterhin von monodispersen Eisenoxidnanopartikeln ausgegangen werden kann.

3.4. Röntgenabsorptionsmessungen an Eisenoxidnanopartikeln

Um genauere Aussagen über die Umgebung der Eisenionen machen zu können und der somit vorliegenden Modifikation der Eisenoxidnanopartikel innerhalb der Oberflächenregion sowie die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser, wurden Röntgenabsorptionsmessungen durchgeführt. Dafür wurden sowohl unbehandelte Eisenoxidnanopartikel verwendet als auch Partikel, die nach der Synthese einem oxidativen Milieu mit höheren Temperaturen ausgesetzt waren. Alle Studien wurden an getrockneten Eisenoxidnanopartikeln durchgeführt, die aus einer Dispersion auf einen Kupferträger unter Argonatmosphäre aufgetragen und darunter gelagert wurden. Dadurch wurde eine nachträgliche Oxidation verhindert. Röntgenexperimente wurden bei $T = 10$ K und Feldstärken B von 0,5 bis 4 T an der Fe- $L_{3,2}$ -Kante durchgeführt. Es ist zwar bekannt, dass Magnetit bei 117 K einen Verwey-Übergang besitzt, welcher Einfluss auf die elektronische Struktur von Magnetit, aber nicht auf Maghämmit hat.^[9,48] Messungen von Göring et al. zeigten jedoch kaum temperaturabhängige Unterschiede auf die XMCD-Spektrenform von Magnetit.^[49] Da es bei Messungen bei Raumtemperatur zu Strahlenschäden kommen kann, wurde eine geringe Temperatur gewählt. Die Spektren, die bei 10 K aufgenommen wurden, zeigten keine Strahlenschäden, was die Reproduzierbarkeit der Aufnahmen sicherstellt.

3.4.1. XAS_{iso}-Spektren der Eisenoxidnanopartikel

XAS-Spektren der verschiedenen Eisenoxidnanopartikel wurden mit links- und rechtszirkular polarisiertem Licht bei $B = 4$ T und $T = 10$ K aufgenommen, wobei die totale Elektronenausbeute (engl. *total electron yield*, TEY) bestimmt wurde. Mithilfe der Gleichung 3.3 wurde anschließend das XAS_{iso}-Spektrum der jeweiligen Probe ermittelt. Dabei wurde von allen Proben ein linearer Untergrund abgezogen, der sowohl von den Liganden auf der Partikeloberfläche als auch von den verwendeten Kupferträgern herrührt. Die Spektren der einzelnen Proben, welche bei unterschiedlich polarisiertem Licht aufgenommen wurden sowie die daraus re-

sultierenden XAS_{iso}-Spektren werden noch einmal vergrößert im Anhang für die Eisenoxidnanopartikel mit dem kleineren (siehe Abbildung A.1) und größeren Durchmesser (siehe Abbildung A.2) gezeigt. In Abbildung 3.3 sind die XAS_{iso}-Spektren aller Proben gegenübergestellt.

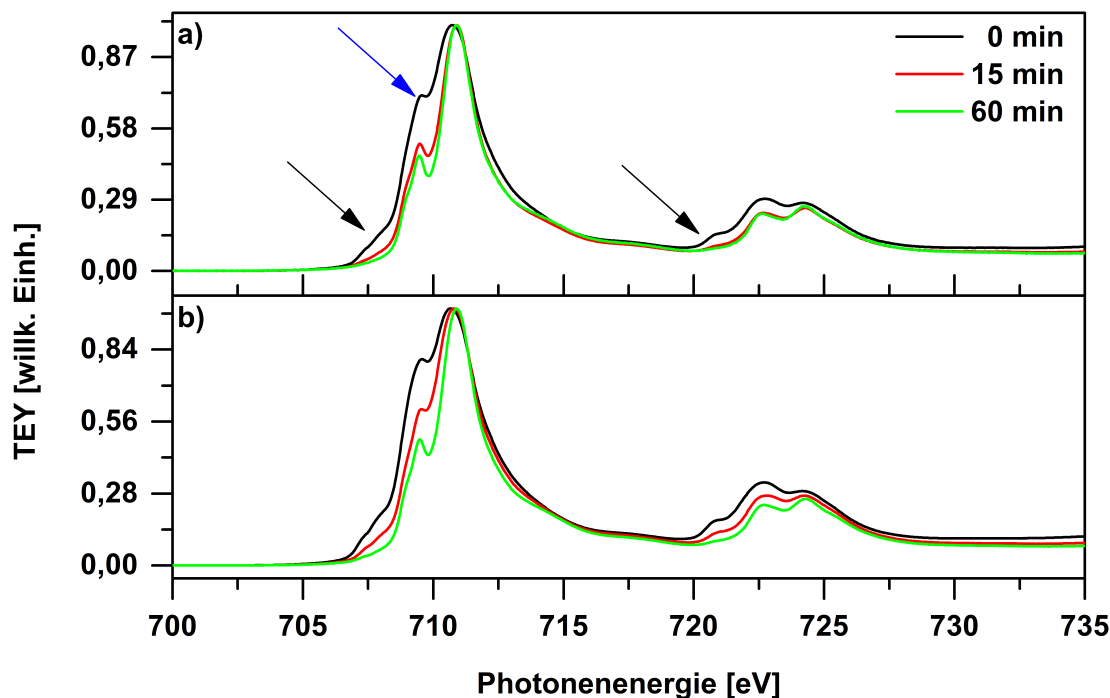


Abbildung 3.3.: XAS_{iso}-Spektren der Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit der Oxidationszeit für a) die Eisenoxidnanopartikel mit geringerem ($d_{TEM} = 11 \pm 1$ nm) und b) mit größerem Durchmesser ($d_{TEM} = 20 \pm 1$ nm), aufgenommen bei $T = 10$ K und $B = 4$ T. Die Intensitäten des Maximums wurden für einen besseren Vergleich der Spektrenform auf eins gesetzt. Die schwarzen Pfeile markieren die Vorkantenbereiche, deren Strukturen auf das Vorhandensein von $\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -Ionen hinweisen. Der blaue Pfeil symbolisiert ein zweites lokales Maximum, welches im Text genauer erklärt wird.

Beim Betrachten der XAS_{iso}-Spektren kann man zwei Signale erkennen. Eisen besitzt an der L-Kante aufgrund der Spinaufspaltung zwei Übergänge, die L_3 - und die L_2 -Kante. Diese Bereiche stehen für die Übergänge in die unbesetzten d-Orbitale des Eisens. Da diese auch mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs hybridisiert sind, ist es möglich, Aussagen über die Bindungsverhältnisse zu treffen. Die erste Kante beginnt in Abbildung 3.3 bei ungefähr 706 eV und wird als L_3 -Kante von Eisen bezeichnet. Zu dem beobachteten Signal tragen alle drei Eisenspezies bei, wobei die $\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -Ionen aufgrund einer höheren Elektronenanzahl im Vergleich zu Fe^{3+} -

Ionen und der damit geringeren Ionisierungsenergie bei kleineren Wellenlängen in höhere Energieniveaus gelangen können. Dadurch entsteht die Schulter (siehe schwarzer Pfeil bei 707 eV in Abbildung 3.3) im Vorkantenbereich. Das Maximum ist eine Überlagerung von Beiträgen aller Eisenionen, sowohl in oktaedrischer als auch tetraedrischer Umgebung. Die Unterschiede in den Ionisierungsenergien sind gering, sodass im XAS_{iso} -Spektrum einzelne Signale nicht einzelnen Eisenspezies zugeordnet werden können. Dadurch können nur anhand der Form des Signals Aussagen über die Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel gemacht werden. Die Intensität der L_2 -Kante von Eisen, die bei ungefähr 720 eV beginnt, ist aufgrund der geringeren Elektronenanzahl geringer als die der $Fe-L_3$ -Kante und wird deshalb meist nicht zur Interpretation von XAS_{iso} -Spektren genutzt. Dennoch ist es möglich den Beitrag der Fe_{Oh}^{2+} -Ionen auch hier als Schulter im Vorkantenbereich zu identifizieren (siehe schwarzer Pfeil bei 720 eV in Abbildung 3.3).

Sowohl für die kleineren als auch für die größeren Eisenoxidnanopartikel kann ein Rückgang der Schulter (siehe blauer Pfeil in Abbildung 3.3) mit zunehmender Oxidationsdauer an der L_3 -Kante beobachtet werden. Das spricht für eine Abnahme des Anteils der Fe_{Oh}^{2+} -Ionen und somit für einen Übergang der Eisenoxidnanopartikel von Magnetit zu Maghämmit. Beim Vergleichen der XAS_{iso} -Spektren fällt auf, dass die nicht oxidierten Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser ($K00$) eine weniger stark ausgeprägte Schulter an der $Fe-L_3$ -Kante aufweisen (vergleiche Signal bei 707 eV in Abbildung 3.3 a und b) und somit einen geringeren Magnetitanteil als die Eisenoxidnanopartikel mit dem höheren Durchmesser besitzen. Auch die Spektrenform der kleineren Eisenoxidnanopartikel ändert sich innerhalb von 15 min zu einem Maghämmit-ähnlicheren Spektrum, während längere Oxidationszeiten nur noch einen geringeren Einfluss auf die Spektrenform zu scheinen haben (siehe Abbildung 3.3a). Für die Proben der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser ist dieser Prozess merklich langsamer. Nach 60 min scheint dieser jedoch auch hier nahezu abgeschlossen zu sein und die XAS_{iso} -Spektren beider Proben ($K60$ und $G60$) sehen nahezu identisch aus.

Prinzipiell wäre es möglich über die Änderung der Spektrenform und Vergleiche mit Literaturspektren Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel zu treffen. Da es keine Reinsubstanzen, vor allem vom Maghämit und Eisenoxidnanopartikel, als Referenzmaterialien gibt, wird ein Vergleich mit Literaturspektren stark erschwert.^[36,50,51] Zudem kommt es durch den Verwey-Übergang bei 117 K in den XAS_{iso}-Spektren von Magnetit zu leichten, temperaturabhängigen Veränderungen.^[52] Ein weiterer Punkt ist die unterschiedliche Auflösung der XAS_{iso}-Spektren in der Literatur, wobei sich gerade Aufnahmen am BESSY II durch eine sehr hohe Auflösung auszeichnen. Bei eigenen früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass bei reinen Magnetitspektren ein zweites Maximum der Fe-L₃-Kante (siehe blauer Pfeil in Abbildung 3.3) auftritt. Dabei führte eine mittels nachträglicher Signalverbreiterung durch Interpolation simulierte Punktdichte von 0,54 eV zu einer Überlagerung der beiden Maxima, wodurch sich das Maximum bei 709 eV zu einer Schulter veränderte.^[53] Dies ist auch bei vielen Literaturspektren von reinem Magnetit der Fall.^[3,4,54] Die fehlende Schulter kann auch durch andere Messparameter wie größere Blendenbreiten und einer höheren Messgeschwindigkeit entstehen. Park et al. konnten zudem zeigen, dass bei oleatfunktionalisierten Eisenoxidnanopartikeln mit einem größeren Durchmesser (14-22 nm) die eben erwähnte Schulter an der Fe-L₃-Kante stärker ausgeprägt ist als die vom als Referenzmaterial vermessenem Magnetit.^[4]

Zudem muss beachtet werden, dass die Bestimmung von XAS_{iso}-Spektren über die totale Elektronenausbeute eine oberflächensensitive Methode ist und somit viele der untersuchten Atome sich an der Oberfläche befinden. Die Oberflächen sind nicht vollständig Magnetit- oder Maghämit-ähnlich, da sie zum einen nicht in einem vollständigen Kristallverbund eingebaut sind und zudem durch die Bindungen mit den Oleatliganden andere Bindungssituationen aufweisen.^[6] Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass die Kristallstruktur von Eisenoxidnanopartikeln mit einem geringeren Durchmesser durch ihre höhere Oberflächenkrümmung stärker gestört ist. Somit wird hier von einer weiteren Interpretation der XAS_{iso}-Spektren abgesehen.

3.4.2. XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel

Im Gegensatz zu den XAS_{iso}-Spektren sind XMCD-Spektren wesentlich umgebungsspezifischer, da die Signale der Eisenionen in einem solchen Spektrum verschiedene Vorzeichen aufweisen, je nachdem ob diese in oktaedrischer oder tetraedrischer Umgebung vorliegen.^[55,56] Um die XMCD-Spektren untereinander vergleichen zu können, wurden diese auf das jeweils zugehörige XAS_{iso}-Spektrum normiert. Hierfür wurde die Intensität jedes Punktes des XMCD-Spektrums durch das Integral des XAS_{iso}-Spektrums über die Fe-L_{2,3}-Kante (700 - 734 eV) dividiert, da das Integral über dem XAS_{iso}-Spektrum proportional zur Anzahl der mit der Synchrotronstrahlung vermessenen Atome der jeweiligen Spezies ist. Für Proben, die nur ein magnetisches Ion besitzen, ist die Intensität des normierten XMCD-Spektrums proportional zu dem magnetischen Moment der Probe.^[57] Diese Annahme ist für die hier vermessenen Eisenoxidnanopartikel, die drei unterschiedliche Eisenionen enthalten, nur korrekt, wenn man annimmt, dass die Magnetisierung aller drei Spezies konstant bleibt oder sich gleichmäßig bei der Oxidation ändert. Wenn man bei der kontrollierten Nachoxidation der Eisenoxidnanopartikel davon ausgeht, dass es zu einer Nachordnung im Gitter der Eisenionen kommt und zudem das Spincanting reduziert wird, kann man näherungsweise von einer gleichmäßigen Änderung der Magnetisierung ausgehen. Damit ermöglicht die Analyse der normierten XMCD-Spektren Aussagen über den Anteil der jeweiligen Eisenionen zur Magnetisierung der Probe^[23] und den Verlauf des Oxidationsprozesses. Um diese Annahme zu verifizieren, wurden zudem asymmetrische XMCD-Spektren berechnet, welche anschließend diskutiert werden. Normierte XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

Auch das normierte XMCD-Spektrum von Eisenoxidnanopartikeln an der Fe-L_{2,3}-Kante besteht aus zwei Teilen. Im Bereich von 707 - 714 eV liegt das intensive XMCD-Signal der Fe-L₃-Kante, gefolgt von dem weniger ausgeprägten XMCD-Signal der Fe-L₂-Kante im Bereich von 720 - 727 eV, wobei beide Signale aus jeweils drei Spitzen bestehen. Wegen der geringeren Intensität des XMCD-Signals

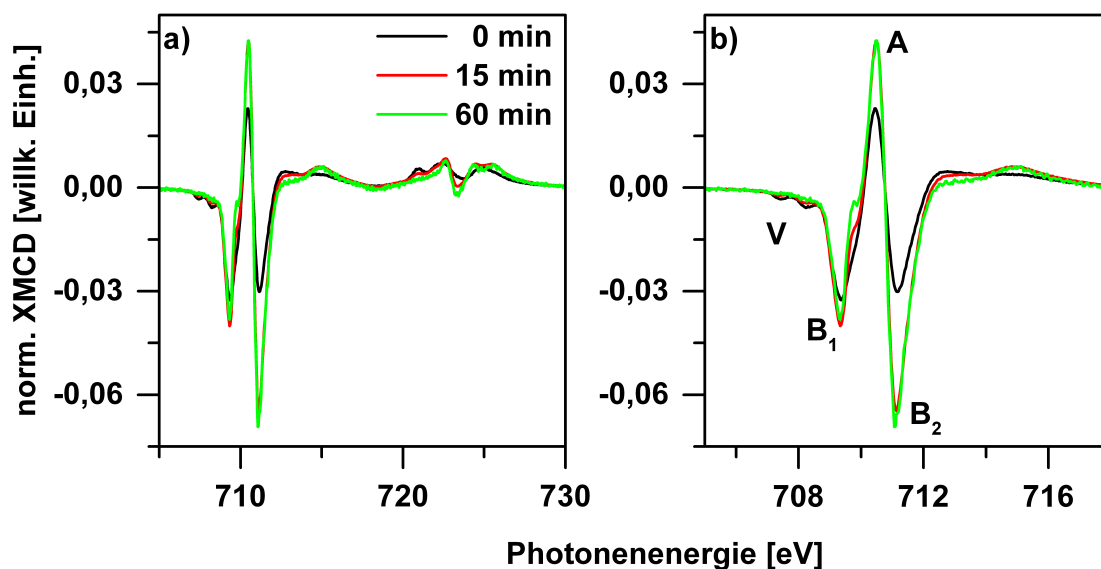


Abbildung 3.4.: Zeitabhängiges XMCD-Spektrum der Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser ($d_{TEM} = 11 \pm 1$ nm): a) Übersicht über die Fe-L_{3,2}-Kanten und b) vergrößerter Bereich der Fe-L₃-Kante zu verschiedenen Oxidationszeiten, aufgenommen bei $T = 10$ K und $B = 4$ T.

an der Fe-L₂-Kante werden im Folgenden nur die Signale an der Fe-L₃-Kante des XMCD-Spektrums diskutiert (siehe Abbildung 3.4b). Eisenionen in oktaedrischer Umgebung liefern die negativen Signale im XMCD-Spektrum an der Fe-L₃-Kante (siehe B₁ und B₂ in der Abbildung 3.4b), wohingegen Eisenionen in tetraedrischer Umgebung an der Fe-L₃-Kante zu positiven Signalen führen (siehe A in der Abbildung 3.4b). An der Fe-L₂-Kante ist dieses Verhalten umgekehrt. Zudem kann der Oxidationszustand der Eisenionen in einem XMCD-Spektrum bestimmt werden. Da Fe²⁺-Ionen aufgrund geringerer Ionisierungsenergien Photonen in einem niedrigeren Energiebereich absorbieren, erscheinen diese bei geringeren Photonenenergien in einem XMCD-Spektrum.^[58] Somit gehört das als B₁ markierte Signal bei 709 eV in Abbildung 3.4b zu den Fe_{Oh}²⁺-Ionen und das mit B₂ markierte Signal bei 711 eV zu den Fe_{Oh}³⁺-Ionen.^[59,60] Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Signale nicht jeweils ausschließlich von einer der genannten Eisenionensorte herrühren, sondern auch die jeweils anderen zu dem Signal beitragen. Diese Effekte sind jedoch wesentlich geringer, worauf im Kapitel 3.4.3 noch einmal genauer eingegangen wird. Zudem können Strukturen im Vorkantenbereich (V in Abbildung 3.4b) gefunden werden, welche ihren Ursprung ebenfalls in dem Vorhanden-

sein von $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen haben.^[22] Über Veränderungen in dem XMCD-Spektrum können somit Aussagen über die Zusammensetzung der äußeren Schicht der Eisenoxidnanopartikel bei der nachträglichen Oxidation getroffen werden.

Zunächst fällt beim Betrachten der Abbildung 3.4 auf, dass mit zunehmender Zeit, die die Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser unter oxidativen Bedingungen verbracht haben, die Intensität des normierten XMCD-Spektrums zunimmt. Dabei scheint dieser Prozess für diese Partikel schon nach 15 min abgeschlossen zu sein, da zwischen den normierten XMCD-Spektren der Proben *K00* und *G00* keine signifikanten Unterschiede mehr zu sehen sind. Bevor auf die weiteren Untersuchungen zur Zusammensetzung eingegangen wird, sollen zunächst als Vergleich die normierten XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser gezeigt werden (siehe Abbildung 3.5).

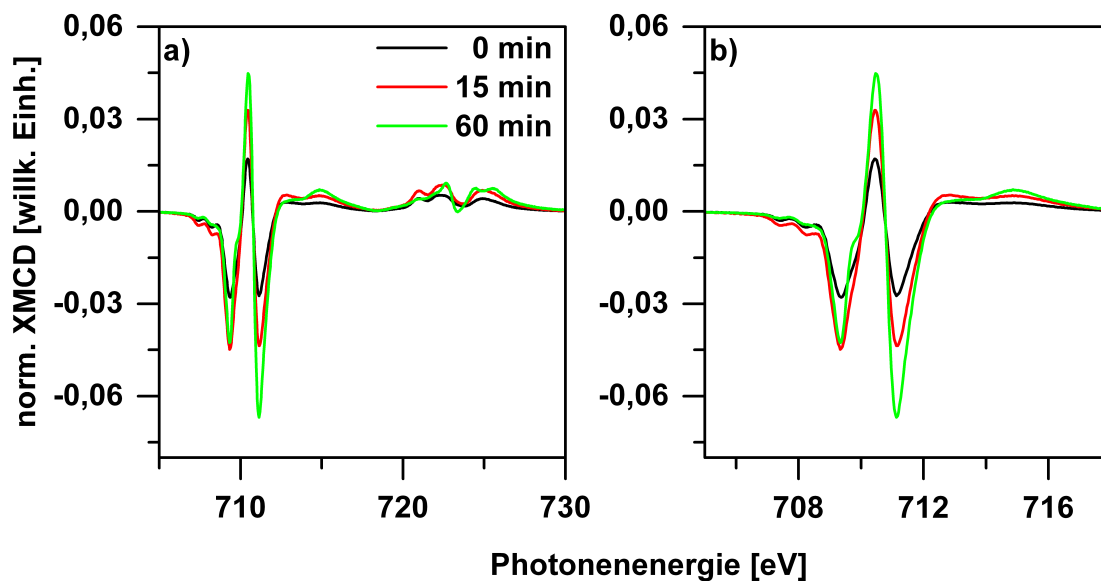


Abbildung 3.5.: Zeitabhängiges XMCD-Spektrum der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser ($d_{\text{TEM}} = 20 \pm 1$ nm): a) Übersicht über die Fe-L_{3,2}-Kanten und b) vergrößerter Bereich der Fe-L₃-Kante zu verschiedenen Oxidationszeiten, aufgenommen bei $T = 10$ K und $B = 4$ T.

Beim Betrachten der Abbildung 3.5 kann auch hier eine Zunahme der Intensität des normierten XMCD-Signals mit zunehmender Zeit unter oxidativen Bedingungen beobachtet werden. Im Vergleich zu den Eisenoxidnanopartikeln mit dem geringeren Durchmesser (vergleiche hierfür Abbildung 3.4) ist dieser Prozess jedoch

nicht nach 15 min abgeschlossen, da hier noch signifikante Unterschiede zwischen den normierten XMCD-Spektren der Proben *G15* und *G60* bestehen. Eisenoxidnanopartikel mit einem geringeren Durchmesser erreichen somit schneller einen Endpunkt als solche mit einem größeren.

Beim direkten Vergleich der Intensität der beiden noch unbehandelten Proben *K00* und *G00* (vergleiche hierfür schwarze Linien in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5) fällt auf, dass das normierte XMCD-Spektrum der Probe *K00* eine höhere Intensität aufweist als das der Probe *G00*. Dieses Verhalten entspricht nicht den Erwartungen, da in der Literatur beschrieben wird, dass kleinere Eisenoxidnanopartikel eine geringere Sättigungsmagnetisierung aufweisen als größere.^[15,61] Dementsprechend müsste die Intensität der unbehandelten Proben im normierten XMCD-Spektrum geringer sein. Nach 60 min unter oxidativen Bedingungen ist jedoch die Form und Intensität der Signale im XMCD-Spektrum der beiden Proben *K60* und *G60* nahezu identisch (vergleiche hierfür grüne Linien in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5). Sun et al. konnten zeigen, dass Eisenoxidnanopartikel aus Magnetit einen starken Anstieg der Sättigungsmagnetisierung aufwiesen, wenn sie bei 600 °C unter Argonatmosphäre gelagert wurden. Dagegen führte eine Oxidation bei 250 °C in sauerstoffreicher Umgebung zu einer Reduzierung der Sättigungsmagnetisierung.^[12] In dieser Arbeit wurden jedoch geringere Temperaturen und kürzere Zeiten verwendet, sodass die hier beobachteten Effekte auf eine nachträglich erreichte Kristallordnung zurückgeführt werden könnten.

Um Veränderung in der Spektrenform besser sehen zu können, wurde das Signal A, das hauptsächlich auf die $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen zurückzuführen ist (siehe Abbildung 3.4), auf eins gesetzt. Dieser Schritt ist sinnvoll, da es beim Übergang von Magnetit zu Maghämite nicht zu einer Änderung der Anzahl an $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen kommt (siehe Gleichung 2.2). Die so erhaltenen XMCD_{Td} -Spektren sind in Abbildung 3.6 gezeigt. Dabei weisen die XMCD_{Td} -Spektren der unbehandelten Proben *K00* und *G00* (siehe schwarze Linie in Abbildung 3.6a und Abbildung 3.6b) jeweils starke Intensitäten von oktaedrischen Eisenionen (B_1 - und B_2 -Signal) im Vergleich zu

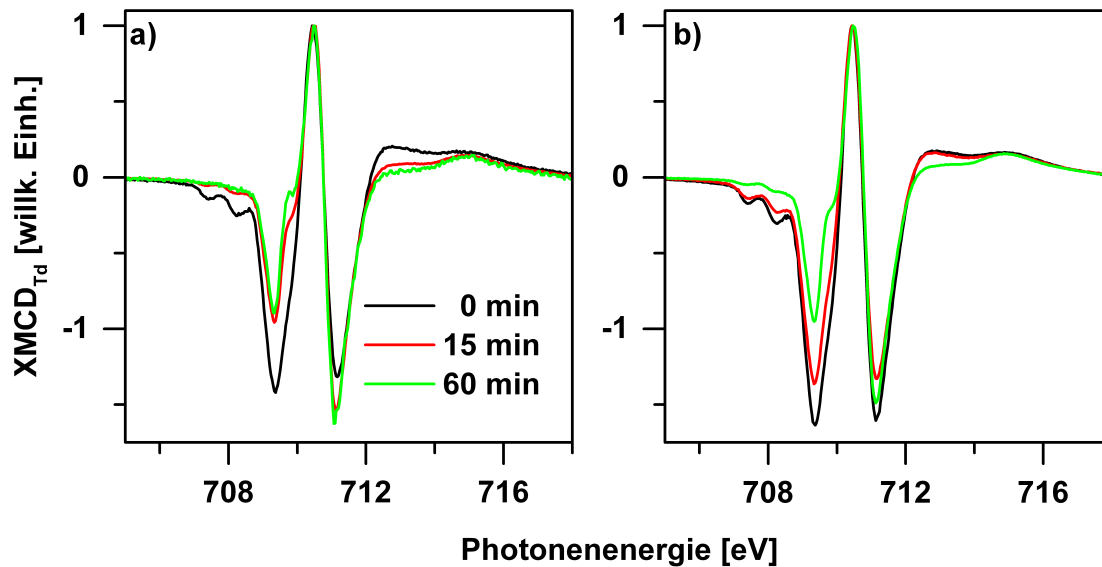


Abbildung 3.6.: Zeitabhängige, auf die Intensität des Signals A (s. Abb. 3.4b) normierte XMCD-Spektren: Eisenoxidnanopartikel mit a) geringerem ($d_{TEM} = 11 \pm 1$ nm) und b) größerem Durchmesser ($d_{TEM} = 20 \pm 1$ nm), aufgenommen bei $T = 10$ K und $B = 4$ T.

den tetraedrischen (A-Signal) auf. Jedoch ist die zeitliche Änderung beider Proben unterschiedlich. Innerhalb von 15 min kommt es unter oxidativen Bedingungen zu einer drastischen Änderung im XMCD_{Td} -Spektrum für die Eisenoxidnanopartikel mit dem kleineren Durchmesser (siehe rote Linie in Abbildung 3.6a). Dabei kann eine starke Abnahme des B_1 -Signals beobachtet werden, wohingegen das B_2 -Signal leicht zunimmt. Die weitere Behandlung mit Sauerstoff hat auch hier keinen Einfluss auf die Spektrenform im XMCD_{Td} -Spektrum. Das Oxidationsverhalten der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser ist dagegen anders. Hier kann eine Reduzierung der Intensität der B_1 - und B_2 -Signale im XMCD_{Td} -Spektrum innerhalb der ersten 15 min verzeichnet werden, was für eine Abnahme des relativen Anteils beider oktaedrischen Eisenionen spricht. Nach 60 min ist die Intensität des B_1 -Signals weiter reduziert, wogegen das B_2 -Signal weiter zugenommen und fast wieder die Intensität des B_2 -Signals der unbehandelten Probe $G00$ im XMCD_{Td} -Spektrum erreicht hat.

Zudem fällt auf, dass die XMCD_{Td} -Spektren der unbehandelten Eisenoxidnanopartikel $K00$ und $G00$ Strukturen im Vorkantenbereich aufweisen, die auf das Vor-

handensein von oktaedrischen Fe^{2+} -Ionen hinweisen.^[22] Diese verschwinden bei den Eisenoxidnanopartikeln mit dem geringeren Durchmesser (siehe Abbildung 3.6a) mit fortschreitender Reaktionszeit nahezu vollständig, sind bei denen mit dem größeren Durchmesser jedoch auch noch nach 60 min im XMCD_{Td} -Spektrum sichtbar (siehe Abbildung 3.6b). Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Probe *K60* keine oder nur noch geringe Anteile an Fe^{2+} -Ionen aufweist, wogegen die Probe *G60* noch größere Anteile an diesen besitzt. Folglich haben die Partikel der Probe *G60* auch noch einen höheren, messbaren Magnetitanteil im Vergleich zu denen der Probe *K60*. Eine mögliche Ursache der unterschiedlichen Oxidationsprozesse könnte die größere Krümmung der Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser sein. Bedingt durch die positive Oberflächenenergie besitzen diese eine höhere Enthalpie und Freie Energie.^[46] Zudem sitzen bei diesen Nanopartikeln mehr Atome an der Oberfläche und haben demnach auch einen höheren Anteil am XMCD-Spektrum. Dennoch ist bei einer angenommenen messbaren Probentiefe von 1,5 nm, bei der noch Elektronen vom Detektor vermessen werden können, der Anteil dieser Oberflächenatome jeweils gering. So sind für die Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser $12,9 \pm 0,2\%$ aller im TEY-Modus gemessenen Atome in einem XMCD-Spektrum Oberflächenatome, wohingegen der Anteil für die mit dem größeren Durchmesser bei $11,8 \pm 0,1\%$ liegt. Durch den geringen Unterschied der beiden Werte wird dieser Einfluss für die hier gemachten Beobachtungen als vernachlässigbar eingeschätzt. Dennoch konnte mit diesen Messungen gezeigt werden, dass das Oxidationsverhalten der Eisenoxidnanopartikel je nach Größe der Nanopartikel unterschiedlich ist und XMCD-Spektren zur Unterscheidung dieser genutzt werden können.

3.4.3. Bestimmung der Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel mittels Ligandenfeld-Multipllett-Berechnungen

Um Aussagen über die Zusammensetzung der Oberflächenregion der Eisenoxidnanopartikel machen zu können, wurden sogenannte Ligandenfeld-Multipllett-Berechnungen mit dem Programm CMT4XAS durchgeführt. Der Code dieses Programms basiert auf Arbeiten von Thole und Anpassungen von Ogasawara.^[43] Mithilfe dieses Programms, welches semi-empirische Berechnungen auf Basis der Kristallfeldtheorie nutzt,^[43,62] ist es möglich, individuelle XAS-Spektren als auch XMCD-Spektren der unterschiedlichen Eisenspezies zu berechnen. Dabei wird ein Übergang von einem $2p6-3d_n$ -Grundzustand zu einem $2p5-3d_{n+1}$ -Endzustand mithilfe der Kristallfeld-Multipllett-Theorie berechnet. Dafür werden hierbei das Austauschfeld entlang der z-Achse, die Symmetrie der Ionen und die Ligandenaufspaltung festgelegt. Zudem können die d-d- und p-d-Slaterintegrale angepasst werden, welche mithilfe eines Näherungssatzes die Schrödinger-Gleichung eines Mehrelektronensystems lösen können.^[43] Die Übergänge werden anschließend mit Gaussverbreiterungen für apparative Einflüsse und Lorentzverbreiterungen für die endliche Lebensdauer des generierten Rumpfloches angepasst.

Durch die unterschiedliche Gewichtung der einzelnen XMCD-Spektren verschiedener Eisenspezies kann man anschließend ein theoretisches XMCD-Spektrum bestimmen. Als Referenzmaterial für die Studien wurde hierfür ein XMCD-Spektrum eines frisch gespaltenen Einkristalls von Magnetit bei 150 K gewählt.^[63] Dabei konnten Goering et al. zeigen, dass das XMCD-Spektrum von Magnetit hierbei über einen großen Temperaturbereich (20-150 K) konstant ist und damit auch den Verwey-Übergang abdeckt.^[49] Wie zuvor erwähnt, gibt es innerhalb der Literatur starke Unterschiede in den aufgenommenen XMCD-Spektren von Magnetit als auch von Maghämmit. Diese haben möglicherweise ihren Ursprung in der schwierigen Darstellung reiner Magnetit- und Maghämmitproben sowie in einer unterschiedlichen Signalbearbeitung der XMCD-Spektren als auch in der Verwendung

unterschiedlicher Probenhalter.^[4,7,22,23,36,60,64–66] Abbildung 3.7a zeigt die simulierten XMCD-Spektren der einzelnen Ionenspezies sowie die zugehörige Überlagerung dieser im Verhältnis 1:1:1, die einem reinen Magnetitspektrum aus Ref.^[63] entspricht. Zudem ist in Abbildung 3.7b ein Beispiel eines normierten XMCD-Spektrums der gemessenen Probe *K00* und des dazugehörigen simulierten Spektrums gezeigt. In Abbildung A.3 im Anhang sind noch einmal alle gemessenen und normierten XMCD-Spektren mit den zugehörigen Simulationsanpassungen über den gesamten Messbereich gezeigt.

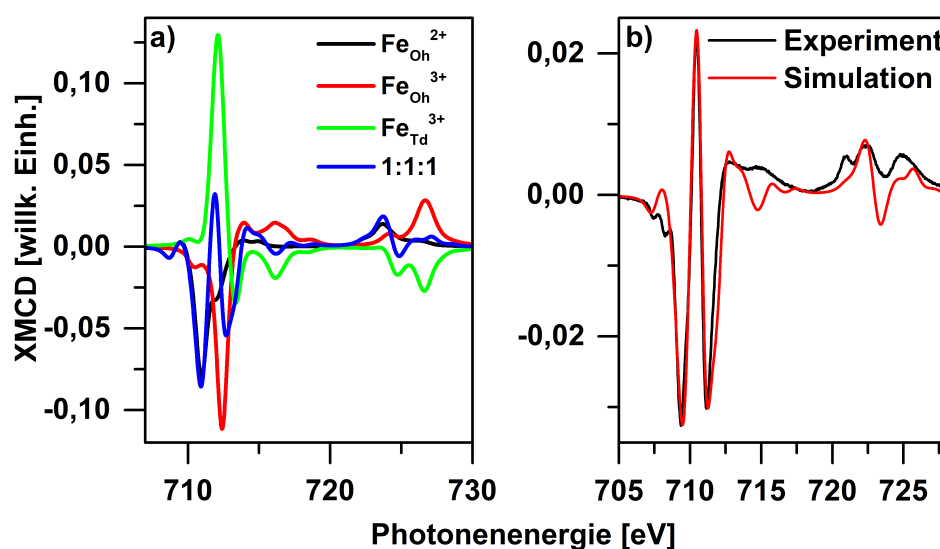


Abbildung 3.7.: Simulationen der XMCD-Spektren: a) Simulierte Beiträge der einzelnen Eisenspezies und das berechnete Spektrum des reinen Magnetits (1:1:1-Verhältnis der Eisenspezies) und b) Vergleich zwischen dem experimentellen Spektrum und der Simulation für die Probe *K00*.

Für die Simulation wurde nur die Fe-L₃-Kante angepasst, da eine Anpassung über das gesamte normierte XMCD-Spektrum an der schwachen, weniger ausgeprägten Fe-L₂-Kante nicht möglich ist und wenig genauere Simulationen durchführbar sind.^[23,59] Simulationen, die den Übergang von Magnetit zu Maghämite in Eisenoxidnanopartikeln beschreiben, sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Am Beispiel der Abbildung 3.7b kann man eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem gemessenen Spektrum erkennen. Dabei kann man sehen, dass das gemessene Spektrum eine geringere Signalbreite aufweist als das simulierte. Dieser Effekt wird umso stärker, je mehr die Proben oxidiert wurden (siehe Abbildung A.3).

Für die Anpassung der Simulationen wurde der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen auf eins gesetzt und anschließend die Anteile der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen und $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen variiert, bis die größtmögliche Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum erhalten wurde. Diese so bestimmten Anteile der jeweiligen Eisenionen sind in Abbildung 3.8 für die Eisenoxidnanopartikel gezeigt. Zudem wurde das Verhältnis der Eisenionen in oktaedrischer und tetraedrischer Umgebung berechnet, da mit zunehmender Oxidation das A:B-Verhältnis, was dem Verhältnis der Anteile von tetraedrischen zu oktaedrischen Eisenspezies entspricht, zunehmen sollte.

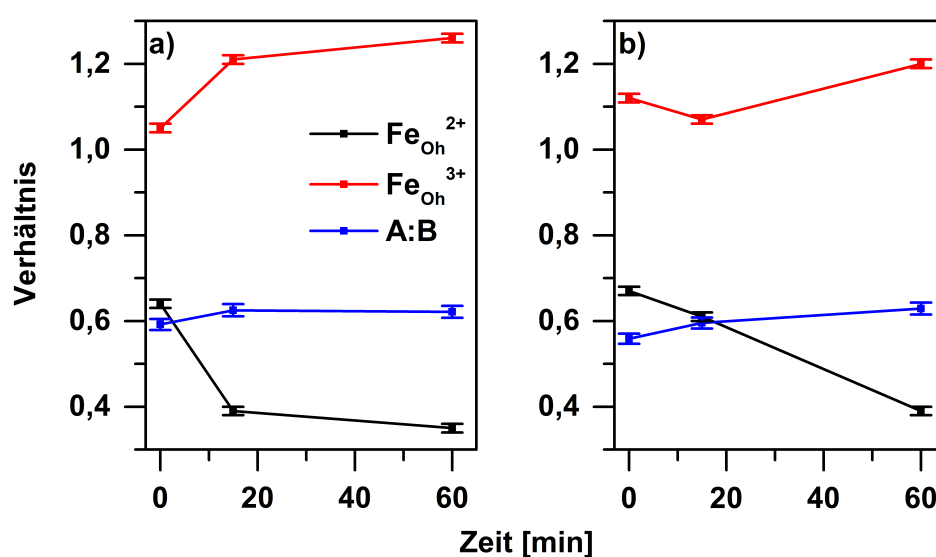


Abbildung 3.8.: Anteil der Eisenspezies in oktaedrischer Umgebung am XMCD-Spektrum und das Verhältnis (A:B) der tetraedrischen zu oktaedrischen Eisenspezies für a) die kleinen ($d_{\text{TEM}} = 11 \pm 1$ nm) und b) die großen Eisenoxidnanopartikel ($d_{\text{TEM}} = 20 \pm 1$ nm).

Vor der Oxidation besitzt die Oberflächenregion der Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser $K00$ (siehe Abbildung 3.8a) ein $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}:\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}:\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Verhältnis von $0,64 \pm 0,01:1,05 \pm 0,01:1$ und somit eine geringere Konzentration an $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen im Vergleich zu reinem Magnetit.^[45] Nach 15 min ist der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen auf $1,21 \pm 0,01$ gestiegen, wohingegen der Anteil an $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen auf $0,39 \pm 0,01$ gefallen ist. Die weitere Oxidation verändert diese Werte nur minimal zu $1,26 \pm 0,01$ ($\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$) und $0,31 \pm 0,01$ ($\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$) für die Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser. Auch das A:B-Verhältnis nimmt mit fortschreitender Zeit unter oxidativen Bedingungen zu und erreicht einen Wert, der leicht über dem erwarteten Wert von 0,6 für Maghämät liegt.

Die Simulationen der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser sind dazu verschieden. Am Anfang weist die Probe *G00* ein $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}:\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}:\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Verhältnis von $0,67 \pm 0,01:1,12 \pm 0,01:1$ auf, welches sich nach 15 min unter oxidativen Bedingungen zu $0,61 \pm 0,01:1,07 \pm 0,01:1$ minimal ändert. Dies entspricht den Beobachtungen aus dem vorherigen Kapitel (siehe Abbildung 3.6), in dem eine Abnahme der Anteile beider oktaedrischer Eisenionen im Vergleich zum tetraedrischen Eisen beobachtet wurde. Dabei kann ein Übergang der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen in tetraedrische Gitterplätze ausgeschlossen werden, da hierbei ein zweites, positives Signal vor dem B_1 -Signal zu erwarten wäre, wie von Pearce et al. für Titanomagnetit ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) gezeigt wurde.^[67] Da dies hier offensichtlich nicht der Fall ist (siehe dazu Abbildung 3.5b), kann ein Übergang ohne Änderung des Oxidationszustandes ausgeschlossen werden. Nach 60 min in sauerstoffreicher Umgebung haben die Eisenoxidnanopartikel der Probe *G60* ein $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}:\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}:\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Verhältnis von $0,39 \pm 0,01:1,20 \pm 0,01:1$.

Damit konnte gezeigt werden, dass Simulationen Aussagen über die Veränderungen der relativen Anteile der einzelnen Eisenionen ermöglichen. So würde man bei einem einfachen Vergleich der Signalintensitäten der einzelnen Signale (A , B_1 und B_2) in den XMCD_{Td}-Spektren der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser eine Abnahme der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen annehmen (siehe Abbildung 3.6). Es konnte jedoch mit den Simulationen nachgewiesen werden, dass es während der Oxidation dieser Eisenoxidnanopartikel zu einer Zunahme des Anteils an $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen ($1,12 \pm 0,01$ zu $1,20 \pm 0,01$) kommt. Auch das A:B-Verhältnis steigt kontinuierlich mit fortschreitender Reaktionszeit unter oxidativen Bedingungen und belegt somit eine durchgehende Oxidation von Magnetit zu Maghämmit der Probe. Es muss jedoch erwähnt werden, dass sowohl für die Eisenoxidnanopartikel mit den geringeren, als auch für jene mit dem höheren Durchmesser noch Anteile an $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen vorhanden sind (siehe Abbildung 3.8). Die Proben sind zwar nach der Behandlung mit Sauerstoff eher Maghämmit-ähnlich, eine vollständige Oxidation konnte mithilfe der Simulationen jedoch nicht beschrieben werden. In den meisten Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen von Maghämmit besitzt das $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ion nur ein sehr schwa-

ches Signal an der Stelle des B_1 -Signals an der Fe- L_3 -Kante.^[44,45,68-70], wohingegen im experimentell ermittelten Spektrum von Maghämite das B_1 -Signal noch vorhanden ist.^[50] Dadurch kommt es zu einer geringen Überbewertung des verbliebenen Anteils an Fe_{OH}^{2+} -Ionen.

Mit diesen Simulationen konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Oberflächenregion der Eisenoxidnanopartikel umso schneller oxidiert, je kleiner die Partikel sind. Zudem besitzen jene mit einem höheren Durchmesser auch nach Beendigung der Oxidation noch einen höheren Anteil an Fe_{OH}^{2+} -Ionen. Es zeigt sich jedoch, dass die Eisenoxidnanopartikel mit einem höheren Durchmesser innerhalb der ersten 15 min einen Prozess durchlaufen, bei dem innerhalb der Oberflächenregion der Eisenoxidnanopartikel der Anteil an Fe_{Td}^{3+} -Ionen im Verhältnis zu den Fe_{OH}^{3+} -Ionen zunimmt. Dies steht im Gegensatz zu Arbeiten von Morral et al. und Schedin et al., bei denen der Anteil an Fe_{Td}^{3+} -Ionen bei oxidierten Metalloxidfilmen abnahm.^[23,45] Der in dieser Arbeit beobachtete Prozess geht einher mit der Zunahme der Magnetisierbarkeit der Eisenoxidnanopartikel, weswegen von einer Zunahme der Kristallordnung ausgegangen wird. Für Eisenoxidnanopartikel mit geringeren Durchmessern konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass dieses viel schneller in der Probe geschieht und nach 15 min bereits abgeschlossen ist. Zudem besitzen die Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser schon direkt nach der Synthese ein geringeres $Fe_{OH}^{3+}:Fe_{Td}^{3+}$ -Verhältnis und eine höhere Magnetisierung. Außerdem besaß keine Probe der unbehandelten Eisenoxidnanopartikel ($K00$ und $G00$) ein 1:1:1-Verhältnis der drei Eisenionen. Somit folgt, dass die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel nicht aus reinem Magnetit besteht. Eine mögliche Ursache könnte eine Oxidation der äußersten Atomlage der Eisenoxidnanopartikel sein.^[71] Dadurch kommt es in den Proben zu einem geringeren Fe_{OH}^{2+} -Anteil, vor allem wenn keine zusätzliche Oxidation stattfindet. Zudem konnte keine Probe ein perfekt stöchiometrisches Verhältnis der Fe_{OH}^{2+} - und Fe_{OH}^{3+} vorweisen. Mithilfe der Gleichung 2.2 kann man das Verhältnis dieser Ionen zueinander bestimmen (siehe Gleichung 3.7), wobei δ den Oxidationsgrad in der Spinell-Gleichung beschreibt (siehe Kapitel 2.2.1).

$$\frac{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}}{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}} = \frac{1 - 3\delta}{1 + 2\delta} \quad (3.7)$$

In den untersuchten Eisenoxidnanopartikeln ist der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen geringer als erwartet. So beträgt die Abweichung vom idealen δ für die Probe *G00* um die 8%, für alle anderen um die 15%. Dabei spielt neben der beschriebenen vollständigen Oxidation der äußersten Schicht auch die Bindung des Liganden eine entscheidende Rolle. So sind Oleatmoleküle an die Eisenoxidnanopartikel über eine Carboxygruppe gebunden, was ebenfalls Einfluss auf den Oxidationszustand der Eisenionen hat.^[32] Da die Röntgenabsorptionsspektren der hier verwendeten Proben mittels totaler Elektronenausbeute untersucht wurden, ist ein relativ großer Teil der untersuchten Eisenionen ein Oberflächenatom. So beträgt dieser Anteil der Oberflächenatome an den vermessenen Atomen für die Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser $12,9 \pm 0,2\%$, für die größeren $11,8 \pm 0,1\%$. Zudem wurde als Referenz zwar ein qualitativ hochwertiges Einkristall von Magnetit verwendet, allerdings zeigte sich bereits anhand der XAS_{iso} -Spektren, dass die hier untersuchten Eisenoxidnanopartikel nicht einfach als stöchiometrische Mischung aus reinem Magnetit und Maghämüt betrachtet werden können, sondern auch andere Zusammensetzungen durch Bindung des Liganden oder einer durchoxidierten äußersten Schicht möglich sind. Zudem wurde angenommen, dass alle Einzelspektren der unterschiedlichen Eisenionen einen identischen Einfluss auf das resultierende Gesamtspektrum haben. Dies stimmt jedoch nur, wenn das Verhältnis der Magnetisierungen der drei Arten von Eisenionen während der gesamten Oxidation konstant bleibt. Um dies zu überprüfen wurden asymmetrische XMCD-Spektren berechnet.

3.4.4. Asymmetrische XMCD-Spektren

Die Berechnung der asymmetrischen XMCD-Spektren ermöglicht die individuelle Bestimmung der Magnetisierung für jede Ionenart, wenn die Signale der jeweiligen Ionen sowohl im XAS_{iso} -Spektrum als auch im XMCD-Spektrum einzeln vorliegen.

Dafür wurden die Spektrenbeiträge der einzelnen Ionen sowohl im XMCD- als auch im XAS-Spektrum gegenübergestellt (siehe dafür Abbildung 3.9).

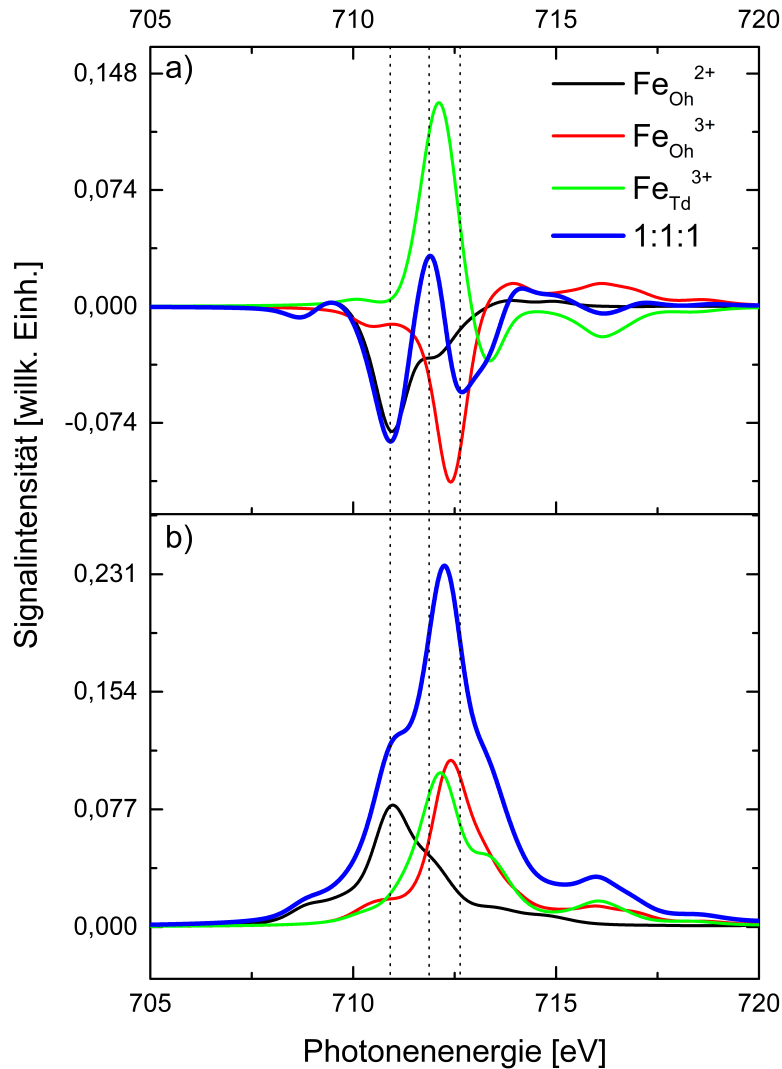


Abbildung 3.9.: Vergleich der simulierten XAS_{iso}-Spektren mit den simulierten XMCD-Spektren: Simulierte Signale der verschiedenen Eisenionen sowie das zugehörige Gesamtspektrum für a) XMCD und b) XAS_{iso}.

Dabei wird deutlich, dass dies nur für die Position B₁ gilt, welche den Fe_{Oh}²⁺-Ionen entspricht. Dagegen sind die Signale B₂ und A Überlagerungen aus den Fe_{Oh}³⁺-Ionen und Fe_{Td}³⁺-Ionen. Es zeigt sich jedoch, dass das Signal B₂ nur von den Fe³⁺-Ionen stammt und der Anteil von Fe²⁺-Ionen vernachlässigbar ist. Für das Signal an der Position B₁ muss allerdings beachtet werden, dass experimentelle Spektren von Maghämite auch dieses Signal aufweisen.^[22,50] Damit stammt auch bei asymmetrischen XMCD-Spektren dieses Signal nicht nur von Fe_{Oh}²⁺-Ionen.

Asymmetrische XMCD-Spektren werden nach Gleichung 3.6 berechnet und sind in Abbildung 3.10 gezeigt.

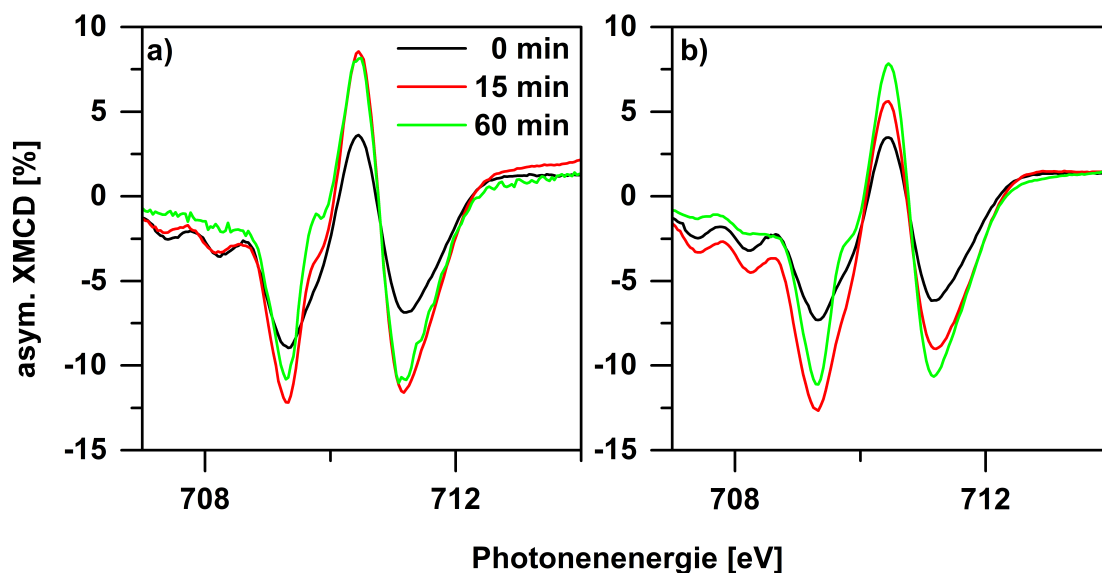


Abbildung 3.10.: Zeitabhängige, asymmetrische XMCD-Spektren für Eisenoxidnanopartikel mit a) geringerem ($d_{TEM} = 11 \pm 1$ nm) und b) größerem Durchmesser ($d_{TEM} = 20 \pm 1$ nm), aufgenommen bei $T = 10$ K und $B = 4$ T.

Auch bei den asymmetrischen XMCD-Spektren nimmt die Magnetisierung für alle Ionen mit zunehmender Oxidation zu (siehe Abbildung 3.10). Für Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser gilt auch hier, dass sowohl die Zunahme des Signals als auch die Änderung der Spektrenform innerhalb der ersten 15 min beobachtet werden kann (siehe hierfür Abbildung 3.10a). Auch hier führt eine weitere Oxidation nur zu marginalen Änderungen in der Spektrenform, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Verhältnisse der Magnetisierungen der einzelnen Ionen konstant bleiben, wodurch die zuvor gemachte Aussage einer gleichmäßigen Zunahme der Magnetisierbarkeit der Oberfläche durch normierte XMCD-Spektren bestätigt wird.

Diese konstante Änderung kann für die Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 3.10b). Innerhalb der ersten 15 min kommt es auch hier zu einer Zunahme der Signalintensität. Jedoch erhöht sich die Intensität des B_1 -Signals wesentlich stärker als die des B_2 -Signals.

Nach 60 min ist die Intensität des B_1 -Signal nahezu unverändert, wohingegen die des B_2 -Signals merklich zugenommen hat. Damit kann angenommen werden, dass die Zunahme der Magnetisierung der Fe_{OH}^{2+} -Ionen während des Oxidationsprozesses schneller erfolgt als bei den Fe_{OH}^{3+} -Ionen. Am Ende der Behandlung (also nach 60 min) sind sie jedoch gleichmäßig erhöht. Somit folgt, dass der Anteil der Fe_{OH}^{3+} -Ionen in den Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen für die Probe *G15* im Verhältnis zu den Fe_{OH}^{2+} -Ionen leicht unterschätzt wurde, wodurch der in Abbildung 3.8b ermittelte Anteil der Fe_{OH}^{3+} -Ionen nach 15 min höher sein müsste.

3.4.5. Untersuchung von Spin-Canting an Eisenoxidnanopartikeln

Die Magnetisierung der Eisenoxidnanopartikel kann maßgeblich durch Spin-Canting reduziert werden. Mittels XMCD-Messungen ist es möglich, dieses Verhalten sichtbar zu machen.^[22,31] Dafür müssen jedoch XMCD-Spektren bei unterschiedlichen Feldstärken aufgenommen und verglichen werden. Diese feldabhängigen XMCD-Spektren sind in Abbildung 3.11 gezeigt.

Dabei kann eine Zunahme des XMCD-Signals, vor allem bei den nicht oxidierten Proben, mit steigender Feldstärke beobachtet werden. Auch hier sind Unterschiede in den Proben vorhanden. So zeigen die Eisenoxidnanopartikel der Probe *K00* eine Zunahme der Intensität um das 1,6-fache (siehe Abbildung 3.11a). Die Eisenoxidnanopartikel der Probe *G00* zeigten sogar eine fast dreifache Zunahme des normierten XMCD-Signals (siehe Abbildung 3.11d). Mit zunehmender Oxidation nimmt dieses Verhalten ab und Eisenoxidnanopartikel der 60 min oxidierten Proben *K60* und *G60* sind weniger stark feldabhängig (siehe Abbildung 3.11c und f). Hierbei kann die Feldabhängigkeit des XMCD-Signals als Zunahme der Projektion der magnetischen Momente betrachtet werden.^[22,31] Die größere Feldabhängigkeit der nicht oxidierten Proben kann mit einer höheren Spinunordnung der Oberflächenregion beschrieben werden. Somit kann auch die geringe Signalintensität der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser bei einer Feldstärke von

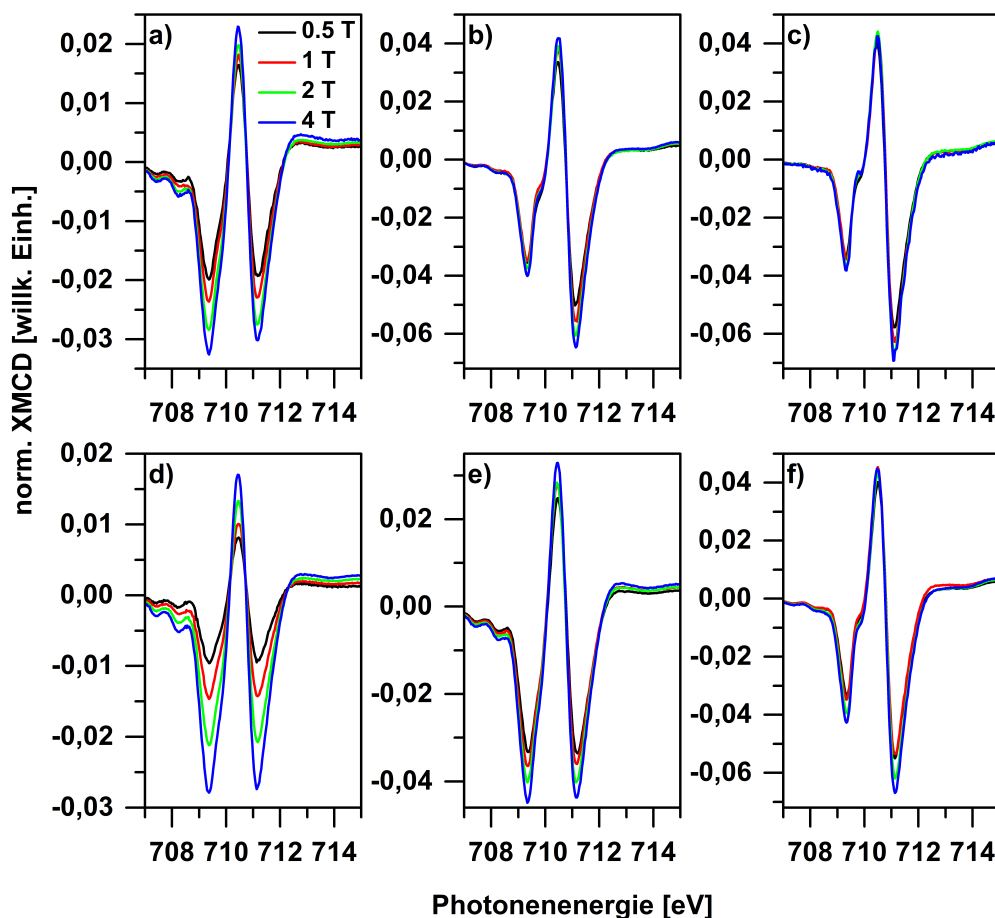


Abbildung 3.11.: XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit der Feldstärke: a) *K00*, b) *K15*, c) *K60*, d) *G00*, e) *G15* und f) *G60*.

4 T im Vergleich zu den kleineren erklärt werden (vergleiche Abbildungen 3.4 und 3.5). Um das Spin-Canting besser untersuchen zu können,^[22] wurden die XMCD-Spektren auf das A-Signal normiert und feldabhängig gegenübergestellt (siehe Abbildung 3.12).

Dabei kann für die Eisenoxidnanopartikel der Probe *K00* eine Zunahme der beiden B-Signale mit zunehmender Feldstärke beobachtet werden (siehe Abbildung 3.12 a). Jedoch ist dieses ab einer Feldstärke von $B = 2$ T nahezu abgeschlossen, wobei eine Erhöhung der beiden Signale von fast 18% beobachtet werden konnte. Dieses Verhalten verschwindet mit zunehmender Oxidation und die XMCD_{Td} -Signalintensität der Probe wird feldunabhängig. Für die Eisenoxidnanopartikel der Probe *G00* konnte ebenfalls eine Zunahme der beiden B-Signale bis zu einer Feld-

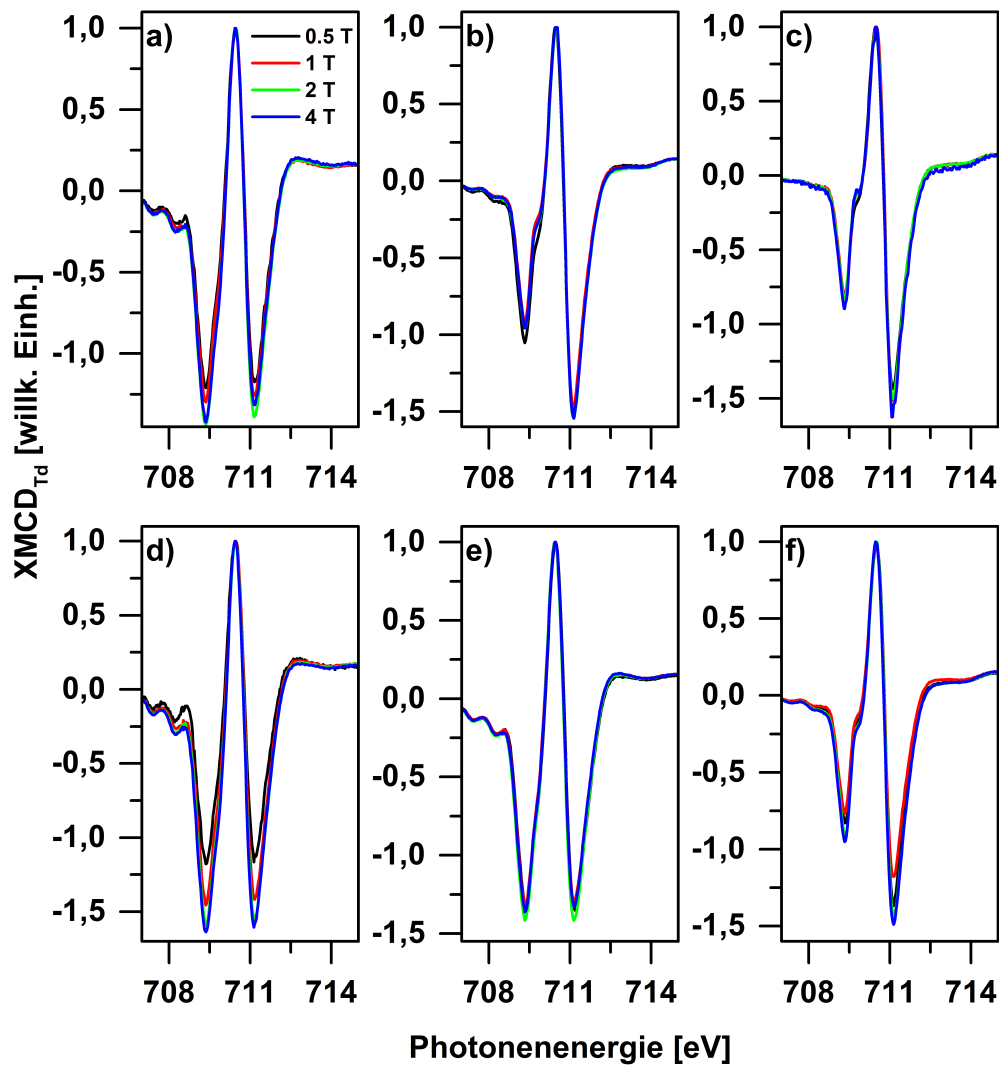


Abbildung 3.12.: XMCD_{Td}-Spektren der Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit der Feldstärke: a) *K00*, b) *K15*, c) *K60*, d) *G00*, e) *G15* und f) *G60*.

stärke von $B = 2 \text{ T}$ beobachtet werden, welche hier sogar bei 39% lag. Auch bei dieser Probe reduziert sich die Feldabhängigkeit mit zunehmender Oxidationszeit nahezu vollständig. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Messung der Probe *G60* bei einer Feldstärke $B = 1 \text{ T}$ stark von diesem Verhalten abweicht (siehe Abbildung 3.12f). Hierbei wird von einem Messfehler, der bei der Datenaufnahme auftrat, ausgegangen, welcher erst nach der Strahlzeit entdeckt worden ist. Aus diesem Grund wird dieses Spektrum für die weitere Interpretation der Daten vernachlässigt, der Vollständigkeit halber aber gezeigt. Somit konnte belegt werden, dass neben der Oxidation der Eisenoxidnanopartikel von Magnetit zu Maghämite ein Ordnungsprozess stattfindet, bei dem Spincanting reduziert wird.

3.5. Zusammenfassung

Ziel dieser Studie war es, die systematische Oxidation von Eisenoxidnanopartikeln mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie zu untersuchen. Dafür wurden zwei unterschiedlich große, nahezu monodisperse Eisenoxidnanopartikelsysteme (Durchmesser: $11,0 \pm 0,6$ nm und $20,3 \pm 0,9$ nm) mittels thermischer Zersetzung von Eisenoleat dargestellt. Anschließend wurden die Eisenoxidnanopartikel unter stark oxidativen Bedingungen gelagert und in Abhängigkeit ihrer Aufenthaltszeit untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Behandlung keinen Einfluss auf die ermittelte Größe, die Form und den hydrodynamischen Durchmesser der Eisenoxidnanopartikel hat, weshalb eine Aggregation der Partikel ausgeschlossen werden konnte. Anschließend wurden die Proben mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass es mittels XMCD-Messungen möglich ist, Änderungen der chemischen Zusammensetzung, vor allem beim Verhältnis von Magnetit zu Maghämmit, zu beobachten und zu beschreiben. Mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen konnte ein unvollständiger Übergang der Proben zum Maghämmit gezeigt und eine Neuordnung des Kristallgitters während der Oxidation beobachtet werden. Mithilfe von feldabhängigen XMCD-Messungen konnte die Zunahme der Magnetisierung der Proben durch reduziertes Spin-Canting erklärt werden. Dabei zeigte sich jedoch, dass die zugrundeliegende Kinetik der Prozesse stark größenabhängig ist, da Eisenoxidnanopartikel mit einem höheren Durchmesser mehr Zeit für diesen Übergang benötigten. Somit wurde auch deutlich, wie wichtig die Verwendung von monodispersen Nanopartikelsystemen für Grundlagenstudien ist.

Somit konnte nachgewiesen werden, dass die postsynthetische Behandlung von Eisenoxidnanopartikeln ein einfacher, aber hocheffizienter Weg ist, um die Oberflächenregionen dieser nachträglich zu ordnen. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Magnetisierbarkeit der untersuchten Eisenoxidnanopartikeln. Da die Oberflächenregionen auch für die Anwendung im MRT von entscheidender Bedeutung sind, sollte dies in zukünftigen Studien weiter untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. B. Na, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.* **19**, 6267 (2009)
- [2] H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **21**, 2133 (2009)
- [3] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **117**, 2932 (2005)
- [4] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004)
- [5] T. Hyeon, *Chem. Commun.* 927–934 (2003)
- [6] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, B. Dragnea, *Chem. Mater.* **19**, 3624 (2007)
- [7] J. M. Byrne, N. D. Telling, V. S. Coker, R. A. D. Pattrick, G. van der Laan, E. Arenholz, F. Tuna, J. R. Lloyd, *Nanotechnology* **22**, 455709 (2011)
- [8] X. Zhu, S. S. Kalirai, A. P. Hitchcock, D. A. Bazylinski, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **199**, 19 (2015)
- [9] D. Schmitz, C. Schmitz-Antoniak, A. Warland, M. Darbandi, S. Haldar, S. Bhandary, O. Eriksson, B. Sanyal, H. Wende, *Sci Rep* **4**, 5760 (2014)
- [10] A. Warland, C. Antoniak, M. Darbandi, C. Weis, J. Landers, W. Keune, H. Wende, *Phys. Rev. B* **85** (2012)
- [11] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage (2000)
- [12] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 273 (2004)
- [13] A. K. L. Yuen, G. A. Hutton, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Dalton Trans* **41**, 2545 (2012)
- [14] H. T. Hai, H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 194 (2010)
- [15] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, *Nanoscale* **3**, 225 (2011)
- [16] N. Perron, J. Brumaghim, *Cell Biochem. Biophys.* **53**, 75 (2009)
- [17] S. Hippeli, E. F. Elstner, *FEBS Letters* **443**, 1 (1999)

- [18] I. O. Perez De Berti, M. V. Cagnoli, G. Pecchi, J. L. Alessandrini, S. J. Stewart, J. F. Bengoa, S. G. Marchetti, *Nanotechnology* **24**, 175601 (2013)
- [19] M. Darbandi, F. Stromberg, J. Landers, N. Reckers, B. Sanyal, W. Keune, H. Wende, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 195001 (2012)
- [20] F. Bourgeois, P. Gergaud, H. Renevier, C. Leclere, G. Feuillet, *J. Appl. Phys.* **113**, 13510 (2013)
- [21] B. T. Thole, G. van der Laan, P. H. Butler, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 295 (1988)
- [22] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, P. Sainctavit, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 354 (2005)
- [23] P. Morrall, F. Schedin, G. Case, M. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan, G. Thornton, *Phys. Rev. B* **67**, 214408 (2003)
- [24] M. Pilard, O. Ersen, S. Cherifi, B. Carvello, L. Roiban, B. Muller, F. Scheurer, L. Ranno, C. Boeglin, *Phys. Rev. B* **76**, 214436 (2007)
- [25] H. El Ghandoor, H. M. Zidan, M. Khalil, M. I. M. Ismail, *Int. J. Electrochem. Sci* **7**, 5734 (2012)
- [26] J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971)
- [27] B. Martínez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998)
- [28] G. Singh, H. Chan, T. Udayabhaskararao, E. Gelman, D. Peddis, A. Baskin, G. Leitus, P. Král, R. Klajn, *Faraday Discuss.* **181**, 403 (2015)
- [29] S. Linderoth, P. V. Hendriksen, F. Bodker, S. Wells, K. Davies, S. W. Charles, S. Morup, *J. Appl. Phys.* **75**, 6583 (1994)
- [30] M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martínez, F. Sandiumenge, *Chem. Mater.* **11**, 3058 (1999)
- [31] K. L. Krycka, J. A. Borchers, R. A. Booth, Y. Ijiri, K. Hasz, J. J. Rhyne, S. A. Majetich, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014)
- [32] J. Salafranca, J. Gazquez, N. Pérez, A. Labarta, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, X. Batlle, M. Varela, *Nano letters* **12**, 2499 (2012)
- [33] P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, N. Shah, G. P. Huffman, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B501 (2009)
- [34] C. Westman, S. Jang, C. Kim, S. He, G. Harmon, N. Miller, B. Graves, N. Poudyal, R. Sabirianov, H. Zeng, M. DeMarco, J. P. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 225003 (2008)
- [35] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15 (2002)

-
- [36] E. Goering, M. Lafkioti, S. Gold, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 39701 (2006)
- [37] S. Gota, M. Gautier-Soyer, M. Sacchi, *Phys. Rev. B* **62**, 4187 (2000)
- [38] J. Hunter Dunn, D. Arvanitis, N. Martensson, M. Tischer, F. May, M. Russo, K. Baberschke, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1111 (1995)
- [39] R. Nakajima, J. Stöhr, Y. Idzerda, *Physical Review B* **59**, 6421 (1999)
- [40] P. S. Miedema, de Groot, Frank M. F., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **187**, 32 (2013)
- [41] C. Goroncy, Bachelorarbeit, Freie Universität, Berlin (2010)
- [42] C. Graf, C. Goroncy, P. Stumpf, E. Weschke, C. Boeglin, H. Ronneburg, E. Rühl, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19404 (2015)
- [43] E. Stavitski, F. M. F. de Groot, *Micron* **41**, 687 (2010)
- [44] Pattrick, Richard A. D., G. van der Laan, Henderson, C. Michael B., P. Kuiper, E. Dudzik, D. J. Vaughan, *Eur. J. Mineral.* **14**, 1095 (2002)
- [45] F. Schedin, E. W. Hill, G. van der Laan, G. Thornton, *J. Appl. Phys.* **96**, 1165 (2004)
- [46] A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan, *Science* **319**, 1635 (2008)
- [47] H. Ronneburg, Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin, Berlin (2011)
- [48] E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939)
- [49] E. Goering, M. Lafkioti, S. Gold, G. Schütz, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e249 (2007)
- [50] E. Pellegrain, M. Hagelstein, S. Doyle, Moser, H. O., J. Fuchs, D. Vollath, S. Schuppler, James, M. A., Saxena, S. S., L. Niesen, O. Rogojanu, Sawatzky, G. A., C. Ferrero, M. Borowski, O. Tjernberg, Brookes, N. B., *phys. stat. sol. (b)* **215**, 797 (1999)
- [51] E. Pellegrin, persönliche Mitteilung
- [52] D. Nolle, E. Goering, T. Tietze, G. Schütz, A. Figuerola, L. Manna, *New J. Phys.* **11**, 33034 (2009)
- [53] C. Goroncy, Forschungsbericht, Freie Universität, Berlin (2011)
- [54] E. Goering, *phys. stat. sol. (b)* **248**, 2345 (2011)
- [55] T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang, S. P. Cramer, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 3 (2005)
- [56] J. Stöhr, Padmore, H. A., S. Anders, T. Stammel, Scheinfein, M. R., *Surf. Rev. Lett.* **05**, 1297 (1998)

- [57] P. Carra, B. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993)
- [58] P. Kuiper, B. G. Searle, L. C. Duda, R. M. Wolf, P. J. van der Zaag, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **86**, 107 (1997)
- [59] F. Schedin, P. Morrall, V. N. Petrov, S. Case, M. F. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan, G. Thornton, *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 266 (2000)
- [60] J.-M. Lee, D.-Y. Cho, Y. Kim, D. Y. Noh, B.-G. Park, J.-Y. Kim, S.-J. Oh, *Thin Solid Films* **526**, 47 (2012)
- [61] Z. Chen, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal Chem.* **42**, 1040 (2012)
- [62] H. Ikeno, F. M. F. de Groot, E. Stavitski, I. Tanaka, *J. Phys.-Condes. Matter* **21**, 104208 (2009)
- [63] E. Goering, S. Gold, M. Lafkioti, G. Schütz, *EPL* **73**, 97 (2006)
- [64] E. Arenholz, G. van der Laan, R. Chopdekar, Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **74**, 94407 (2006)
- [65] P. Kuiper, B. G. Searle, P. Rudolf, L. H. Tjeng, Chen, C. T., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1549 (1993)
- [66] J. A. Moyer, C. A. F. Vaz, D. A. Arena, D. Kumah, E. Negusse, V. E. Henrich, *Phys. Rev. B* **84**, 54447 (2011)
- [67] C. I. Pearce, O. Qafoku, J. Liu, E. Arenholz, S. M. Heald, R. K. Kukkadapu, C. A. Gorski, C. M. B. Henderson, K. M. Rosso, *J. Colloid Interface Sci.* **387**, 24 (2012)
- [68] V. S. Coker, J. M. Byrne, N. D. Telling, G. van der Laan, J. R. Lloyd, A. P. Hitchcock, J. Wang, R. A. D. Patrick, *Geobiology* **10**, 347 (2012)
- [69] C. Carvallo, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, N. Menguy, Y. Wang, G. Onanguema, S. Brice-Profeta, *Am. Miner.* **93**, 880 (2008)
- [70] C. I. Pearce, C. Henderson, R. A. D. Patrick, G. van der Laan, D. J. Vaughan, *Am. Miner.* **91**, 880 (2006)
- [71] J.-H. Huang, H. J. Parab, R.-S. Liu, T.-C. Lai, M. Hsiao, C.-H. Chen, H.-S. Sheu, J.-M. Chen, D.-P. Tsai, Y.-K. Hwu, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15684 (2008)

4. Einfluss von Liganden auf die Partikeloberfläche von Eisenoxidnanopartikeln

Zugelassene MRT-Kontrastmittel, wie zum Beispiel *Feridex*, bestehen zumeist aus sehr kleinen, polydispersen Eisenoxidnanopartikeln aus Fällungssynthesen (Durchmesser ca. 5 nm), die in eine Polymermatrix eingelagert sind. Dabei kann es zur Einlagerung von mehreren Eisenoxidnanopartikeln in diese Matrix kommen, wodurch die hydrodynamischen Durchmesser mit über 60 nm vergleichsweise groß sind.^[1] Der große Vorteil dieser Eisenoxidnanopartikel aus Fällungssynthesen ist, dass schnell große Mengen in wässrigen Medien dargestellt werden können. In Gegenwart eines geeigneten Liganden während der Synthese ist zudem ein nachträglicher Austausch dessen nicht erforderlich. Aufgrund ihrer geringen Größe weisen kleinere Nanopartikel, wie sie aus Fällungen entstehen, jedoch eine geringere Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zu Eisenoxidnanopartikeln mit größeren Durchmessern auf.^[2] Zudem sind ihre magnetischen Eigenschaften nicht optimal, da bei Fällungen weniger perfekte Kristallstrukturen ausgebildet werden, wodurch die Sättigungsmagnetisierung zusätzlich geringer ist.^[3]

Hier würden Eisenoxidnanopartikel aus Hochtemperatursynthesen eine bessere Alternative darstellen, da sie eine geringere Polydispersität^[4] sowie eine höhere Kristallinität und Sättigungsmagnetisierung aufweisen.^[5] Zudem wurde in den letzten Jahren an der Darstellung von Eisenoxidnanopartikeln mit einer definierten, kovalenten Ligandenhülle geforscht. Zusätzliche Anforderungen an die Eisenoxidna-

nopartikel für deren Verwendung als MRT-Kontrastmittel sind zudem eine höhere Stabilität gegen Auflösung und Aggregation in hydrophilen Medien wie Infusionslösungen oder humanen Blut. So konnten Zirbs et al. zeigen, dass Eisenoxidnanopartikel aus Hochtemperatursynthesen mit kovalent gebundenen Liganden eine wesentlich höhere Stabilität in fetalem Kälberserum aufweisen als jene, die nur in eine Polymermatrix eingelagert wurden.^[6] Zudem weisen Eisenoxidnanopartikel mit einer über Ankergruppen kovalent gebundenen PEG-Ligandenhülle eine wesentlich längere Zirkulationszeit im Blutkreislauf auf als solche, bei denen PEG nur auf der Oberfläche absorbiert ist.^[7] Auch Nordmeyer et al. konnten über Phosphonatgruppen dendritisches Polyglycerol an Eisenoxidnanopartikel binden und somit stabile Dispersionen darstellen, die über mehrere Tage in Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) und isotonischer Kochsalzlösung stabil waren.^[8] Zudem sollten Eisenoxidnanopartikel für die Verwendung als MRT-Kontrastmittel am besten einen hydrodynamischen Durchmesser unter 50 nm besitzen.^[9] Sollen sie das retikulohistiozytäre System, welches für den Abbau von Stoffen und Partikeln im Körper zuständig ist, überwinden, muss ihr hydrodynamischer Durchmesser sogar unterhalb von 40 nm liegen.^[10] Diese Anforderungen lassen sich, wie zuvor erläutert, nur durch die Verwendung von definierten, kovalent gebundenen Liganden erreichen.

Es muss jedoch beachtet werden, dass auch die kovalente Bindung von Liganden über Ankergruppen an die Nanopartikeloberfläche zu ungewollten Veränderungen der Oberfläche, wie zum Beispiel zur Oxidation oder Degradation dieser, führen kann.^[1,11,12] Eine Optimierung der Wechselwirkung zwischen Liganden und Nanopartikeloberfläche ist demnach aus zwei Gründen wichtig. Zum einen würde eine kontinuierliche Oxidation die Sättigungsmagnetisierung herabsetzen, da diese beim Maghämrit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) wesentlich geringer ist als beim Magnetit (Fe_3O_4).^[13] Zum anderen kann die Spinunordnung der Oberfläche durch geeignete Liganden reduziert werden, was zu höheren Sättigungsmagnetisierungen führt.^[12] Salafranca et al. konnten nachweisen, dass eine höhere Beladungsdichte die magnetischen Eigenschaften von Eisenoxidnanopartikel verbessert, indem eine höhere Sättigungsmagnetisierung erreicht wird.^[14]

In der folgenden Studie sollte der Einfluss der Ankergruppe auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht werden, wofür zunächst die hier verwendeten Liganden und ihre Eigenschaften vorgestellt werden. Dabei wurden Ankergruppen untersucht, die an der der Nanopartikeloberfläche abgewandten Seite eine Carbonsäure besaßen, damit die umfunktionalisierten Eisenoxidnanopartikel eine ausreichende Stabilität in Wasser aufweisen können. Diese Ankergruppen wurden bereits in verschiedenen Studien an Eisenoxidnanopartikeln eingesetzt.^[15-19] Da in dieser Arbeit der Fokus auf dem Einfluss der Ankergruppe auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel gelegt wurde und diese als Modellsysteme anzusehen sind, wurden keine sterischen Abstandshalter, wie zum Beispiel Polyethylenglycol (PEG)^[15] oder dendritisches Polyglycerol^[8], an diese Ankergruppen synthetisiert, wodurch stabilere Nanopartikeldispersionen hätten erreicht werden können. Dafür wurden eine Carboxylverbindung (Zitronensäure, Probe *Citrat*) und ein Catechol (Hydrokaffeensäure, Probe *HCaf*) untersucht. Eine durch Zitronensäure induzierte Ätzung der Eisenoxidnanopartikeloberfläche, wie sie in der Literatur beschrieben wurde,^[12] konnte durch Vorversuche ausgeschlossen werden. Da bis heute nicht eindeutig geklärt ist, welche Wirkung Catechole auf die Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln haben und einige Gruppen eine Nitrierung des aromatischen Systems des Catechol zur Erhöhung der Stabilität vorschlagen,^[15] wurde in dieser Arbeit die Hydrokaffeensäure dort nitriert (Probe *Nitro*). Die hier als Liganden verwendeten Ankergruppen sind in Abbildung 4.1 gezeigt.

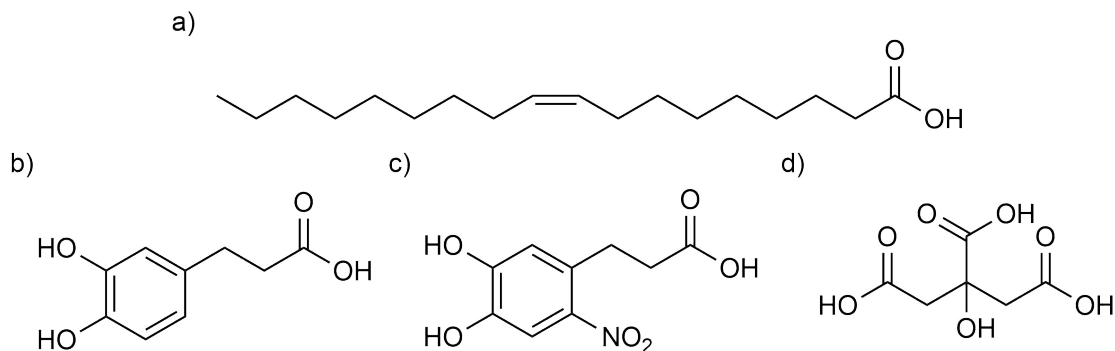


Abbildung 4.1.: Verwendete Liganden zur Untersuchung des Oxidationseinflusses auf Eisenoxidnanopartikel: a) *Oleat*, b) *HCaf*, c) *Nitro* und d) *Citrat*.

Die in dieser Studie untersuchten, mit unterschiedlichen Liganden funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) charakterisiert, bevor Veränderungen der Oberfläche der unterschiedlich funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie aufgezeigt wurden. Dabei sollte vor allem der Frage nachgegangen werden, ob durch den Ligandenaustausch eine Oxidation der Oberfläche stattfindet oder ob die Liganden spezifische Eisenionen angreifen und aus der Nanopartikeloberfläche entfernen. Es wurde zudem untersucht, inwieweit die Lagerung in Infusionslösungen, hier isotonischer Kochsalzlösung, die Eisenoxidnanopartikel verändert. Außerdem sollten durch Messungen in humanem Blutserum mögliche Veränderungen der Nanopartikel im Blut nachgewiesen werden.

4.1. Eigenschaften der verwendeten Liganden

Eine gezielte Funktionalisierung von Eisenoxidnanopartikel ermöglicht es, die Eigenschaften dieser stark zu verbessern. So können durch die Verwendung von definierten Ligandenhüllen Eisenoxidnanopartikel mit einem größeren Durchmesser und somit einer höheren Sättigungsmagnetisierung verwendet werden, die dennoch einen geringeren hydrodynamischen Durchmesser als zum Beispiel *Feridex* aufweisen.^[18] Bei der Wahl der Liganden müssen jedoch folgende Kriterien beachtet werden. Zunächst muss für eine ausreichende Bindung zwischen Ankergruppe und Partikeloberfläche gesorgt werden. So sind zum Beispiel thiolbasierte Liganden für Goldnanopartikel oder -oberflächen meist die erste Wahl,^[20–22] bei Eisen jedoch nicht anwendbar, da keine stabilen Nanopartikeldispersionen gebildet werden können. Auch eine zu hohe Bindungsaffinität kann problematisch sein, da Atome von der Oberfläche gelöst werden können und es zur Zersetzung der Nanopartikel kommen kann.^[23] Eine weitere Besonderheit von Eisenoxidnanopartikeln ist das Vorhandensein drei verschiedener Eisenspezies, $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -, $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ - und $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen. So können an Fe^{2+} -Ionen sowohl Stickstoff-, als auch Sauerstoffdonoren binden. Fe^{3+} -Ionen hingegen haben nur eine geringe Affinität zu Stickstoffdonoren, aber auch eine wesentlich höhere Affinität zu Sauerstoffdonoren als Fe^{2+} -Ionen.^[24] Zudem können Oxidationsprozesse durch den Ligandenaustausch induziert werden. So konnten Daou et al. zeigen, dass Liganden, die über eine Carboxyl- oder Phosphonatgruppe an die Oberfläche von Eisenoxidnanopartikel binden, die Fe^{2+} -Ionen oxidieren.^[11] Es wurde berichtet, dass Phosphonate als Ankergruppen zu schwach sind, um vorhandene Carboxygruppen der Ölsäure zu ersetzen.^[25] Chen et al. konnten darüber hinaus zeigen, dass Carboxygruppen durch Proteine über Amid-Bindungen zur Eisenoxidnanopartikeloberfläche ausgetauscht werden können.^[26] Zudem wurde von Kataby et al. nachgewiesen, dass es zu starken Wechselwirkungen von Phosphaten und Sulfonaten mit den d-Orbitalen des Eisens kommt. Dies führt zu einem großen Abstand der t_{2g} - und e_g -Orbitale, wodurch ein Low-Spinzustand an der Oberfläche begünstigt wird. Dadurch kommt es zu einer geringeren Sättigungsmagnetisierung sowie einer geringeren *Blocking*-Temperatur. Das

Gegenteil gilt hierbei für Alkohole und Carboxyle.^[27] Neben der Aufspaltung der Orbitale der Eisenionen können Liganden auch die Spinverkantung reduzieren, was von Daou et al. beim Austausch von Carboxylaten gegen Phosphonate beobachtet wurde. Auch hierbei konnte eine Zunahme der Magnetisierung nachgewiesen werden.^[11]

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Studien zu catecholbasierten Systemen durchgeführt,^[3,16–18,28–34] da diese zum einen chemisch leicht modifiziert werden können, was sie für multimodale Untersuchungen interessant macht und zum anderen eine starke Bindungsaffinität zu Oberflächen von Eisenoxidnanopartikeln aufweisen. Der Grund dafür ist die starke Bindungskonstante k_{stab} von $10^{44.9}$ für ein Fe^{3+} -Ion und drei oktaedrisch gebundene Catecholliganden.^[12] Im Vergleich zu Carboxygruppen binden Liganden mit Catecholgruppen deshalb wesentlich stärker an die Eisenoxidnanopartikeloberfläche,^[15] wie Na et al. ebenfalls bestätigen konnten. Da ihrer Meinung nach die Langzeitstabilität bei einem Catecholliganden nicht hoch genug ist, verwendeten sie eine Ankergruppe, die multivalent über mehrere Catechole das PEG an die Eisenoxidnanopartikeloberfläche band. Die so funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel waren über Monate auch in hoch konzentrierten Natriumchloridlösungen stabil.^[35] Durch die Verwendung von bifunktionellen, zwitterionischen Liganden, die sowohl eine Catecholgruppe, als auch eine Sulfonatgruppe aufweisen, können stabile Nanopartikeldispersionen dargestellt werden, die ohne Polymerketten als Abstandhalter auskommen. Diese weisen im Vergleich zu negativ geladenen Eisenoxidnanopartikeln eine geringe unspezifische Affinität zu im Blutserum vorhandenen Proteinen auf.^[36] Zudem berichteten Nagesha et al., dass ein Austausch von Oleat gegen Dopamin, ebenfalls ein Catechol, zu einer Reduzierung der magnetischen Anisotropie der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln führt, wodurch ihre Sättigungsmagnetisierung steigt.^[37]

Dennoch sind die Nebenreaktionen der Catechole nicht vollständig aufgeklärt und es kann bis heute nicht vorhergesagt werden, ob ein catecholhaltiger Ligand einwandfrei gegen den vorher gebundenen Liganden der Eisenoxidnanopartikel aus-

tauscht oder ob eine Zersetzung der Oberfläche stattfindet.^[12] So konnten Amstad et al. zeigen, dass sich PEG-Liganden mit Catechol als Ankergruppe hervorragend zur Stabilisierung von Eisenoxidnanopartikeln eignen, vor allem, wenn der aromatische Ring des Catechols nitriert wurde.^[1,15,23,38] Dabei wurde eine höhere Präferenz der nitrierten Catechole für Fe^{2+} -Ionen gegenüber den Fe^{3+} -Ionen gefunden, weshalb die Verwendung möglichst nicht oxidiertes Eisenoxidnanopartikel von Vorteil ist. Während der Bindung wurde ein einzelner Elektronentransfer der Fe^{2+} -Ionen auf das Catechol beobachtet, wobei Fe^{3+} -Ionen generiert werden.^[23] Bei nicht nitrierten Dopaminderivaten, ebenfalls Catechole, wurde ein gegenteiliger Elektronentransfer beobachtet, der zur Bildung des toxischen, freien Radikals Fe(II)-Semichinon als Abbauprodukt und zur Oberflächendegradation der Eisenoxidnanopartikel führte.^[12,39]

4.2. Experimentalteil

4.2.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Chemikalien. Diese wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

Tabelle 4.1.: Verwendete Chemikalien für die Umfunktionalisierung von Eisenoxidnanopartikeln

| Chemikalie | Zulieferer | Qualität | Bemerkung |
|--------------------------------------|-----------------------|----------|---|
| Aceton | Stockmeyer | 99,5% | |
| Chloroform | VWR | >99% | |
| Hydrokaffeensäure | Sigma-Aldrich | 98% | |
| Deuteriumoxid | Sigma-Aldrich | 99,9% D | |
| Dimethylsulfoxid | J.T. Baker | | max. 0,3% H ₂ O |
| FeCl ₃ *6H ₂ O | Sigma-Aldrich | ≥ 99% | |
| n-Hexan | VWR | >97% | |
| Humanserum | Eberhard Lehmann GmbH | | Richtigkeitskontrolle normal |
| Natriumchlorid | Roth | > 99,8% | |
| Natriumhydroxid | Roth | ≥ 99% | |
| Natriumnitrit | Sigma-Aldrich | ≥ 97% | |
| 1-Octadecen | Sigma-Aldrich | 90% | |
| Ölsäure | ABCR | 90% | im Kühlschrank gelagert |
| Schwefelsäure | Roth | 96% | |
| Wasser (reinst) | Milipore | | Filtergröße 0,22 μm, 18,2 MΩ*cm (25° C) |
| Zitronensäure | Sigma-Aldrich | ≥ 99,5% | |

4.2.2. Synthesevorschriften

4.2.2.1. Synthese des Natriumoleats

Zu einer Lösung von 6 g (150 mmol) Natriumhydroxid in 75 mL Reinstwasser werden 45 g (160 mmol) Ölsäure gegeben, wobei instantan ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird anschließend für 2 h am Rotationsverdampfer bei 50 °C Wasserbadtemperatur und Normaldruck gedreht. Danach werden 100 mL Ethanol hinzugegeben und der Feststoff im Ultraschallbad gelöst. Die Lösung wird

auf 500 mL kaltes Aceton (0 °C) gegossen und der farblose Niederschlag mithilfe eines Büchnertrichters abfiltriert. Der Rückstand wird mehrmals mit kaltem Aceton gewaschen und anschließend am Rotationsverdampfer (40 °C, 40 mbar) getrocknet. Um ein vollständig trockenes, pulverisiertes Produkt zu erhalten wird der Feststoff noch mehrere Stunden an der Schlenklinie getrocknet (max. 10^{-2} mbar) und dabei mehrmals gemörsert. Das farblose Produkt wird unter Argon bei -18 °C gelagert (Ausbeute: 99 %).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3006, 2955, 2919, 2850, 1704, 1558, 1461, 1444, 1423, 1379-1195, 1115-965, 923, 899, 824, 766, 721, 698.

Massenspektromie (ESI): $m(\text{MH}^+) = 305,2361$ g, berechnet: 305,2451 g

4.2.2.2. Synthese des Eisenoleats

48 mL Ethanol und 12 mL Wasser sowie 84 mL n-Hexan werden zu 21,9 g (72 mmol) Natriumoleat gegeben und solange gerührt bis sich letzteres vollständig gelöst hat. 6,5 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (24 mmol) werden in 24 mL Wasser gelöst und zu der Oleatlösung hinzugeben. Das Zweiphasensystem wird für 2 h refluxiert und anschließend abgekühlt. Die wässrige Phase wird entfernt und die rote, organische Phase mehrmals mit Reinstwasser gewaschen. Das Produkt wird zunächst am Rotationsverdampfer (40 °C, 40 mbar) vorgetrocknet. Anschließend wird die Lösung an der Schlenkline (max. 10^{-2} mbar) für mehrere Stunden getrocknet.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3006, 2953, 2921, 2852, 1710, 1595, 1519, 1465-1378, 1316-1142, 1118, 1090, 1134-782, 722.

4.2.2.3. Synthese von Eisenoxidnanopartikeln

In einem 25 mL-Dreihalskolben wird eine Mischung aus 11,83 g Octadecen, 1,023 g Eisenoleat und 0,151 g Ölsäure vorgelegt und unter Argon gesetzt. Diese Mischung wird zunächst 30 min bei Raumtemperatur entgast und anschließend auf 80 °C erhitzt. Nachdem die Lösung bei dieser Temperatur eine weitere halbe Stunde ent-

gaste, erhitzt man diese auf 120 °C. Die Lösung wird schrittweise (3,3 °C/min) auf 320 °C erhitzt und für 30 min bei dieser Temperatur refluxiert. Anschließend wird das Gemisch unter Rühren abgekühlt. Die Reaktionslösung wird mit ca. 100 mL Ethanol versetzt und für 10 min bei 6 700 g zentrifugiert. Anschließend wird der Überstand entfernt und die Nanopartikel in Hexan redispergiert. Die Nanopartikeldispersion wird mit Ethanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Dieser Reinigungsschritt wird noch einmal wiederholt und die Nanopartikel anschließend in Hexan redispergiert. Die schwarze Nanopartikeldispersion wird unter Argon bei unter 8 °C gelagert.

4.2.2.4. Nitrierung der Hydrokaffeesäure

Da es bei dieser Reaktion zu Freisetzung von nitrosen Gasen kommt, ist eine ausreichende Lüftung zu gewährleisten und entsprechende Vorsichtsmaßnahmen wie zum Beispiel eine direkte Ableitung der Gase zu treffen.

Bei 0 °C wird zu einer Lösung aus 607 mg (3,4 mmol) Hydrokaffeesäure in 5 mL Reinstwasser unter starkem Rühren eine Lösung aus 455 mg (6,6 mmol) Natriumnitrit und 2 mL Reinstwasser langsam hinzugegossen. Anschließend wird ein Gemisch aus 2 mL Reinstwasser mit 500 mg (5 mmol) konzentrierter Schwefelsäure (96%) langsam zugefügt, wobei die Lösung sich stark rot verfärbt. Nach Abklingen der Reaktion wird das Eisbad entfernt, die Lösung über Nacht gerührt und anschließend gefriergetrocknet, wobei aufgrund möglicher Mehrfachnitrierungen vorher ein ¹H-NMR-Spektrum zur Kontrolle aufgenommen werden sollte. Der rote Feststoff wird in Aceton gelöst und gefiltert, wobei ein weißer Feststoff zurückbleibt. Dieser wird verworfen und die rote Lösung eingetrocknet. Der entstehende rote, stark viskose Feststoff, im Folgenden als Nitrohydrokaffeesäure bezeichnet, wird unter Lichtausschluss und Argon im Kühlschrank bei unter 8 °C gelagert (Ausbeute 76 % eines Aceton Aduktes).

¹H-NMR (D₂O, 400 MHz): δ [ppm] = 2,49 (t, J = 8 Hz, 2 H, -CH₂-), 2,88 (t, J = 8 Hz, 2 H, -CH₂-), 4,68 (s, H₂O), 6,60 (s, 1 H, Ph), 7,36 (s, 1 H, Ph).

4.2.2.5. Umfunktionalisierung der Eisenoxidnanopartikel

50 mg Eisenoxidnanopartikel werden in 10 mL Chloroform vorgelegt. Ebenso werden 50 mg des gewünschten Liganden (Zitronensäure, Hydrokaffeensäure und Nitrohydrokaffeensäure) in 6 mL Dimethylsulfoxid gelöst, tropfenweise zu der Nanopartikeldispersion gegeben und für 15 min in ein Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super RK 512 H) gestellt. Anschließend wird die Dispersion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel werden bei 6 700 g für 30 min zentrifugiert und der Überstand entfernt. Danach werden die Nanopartikel in 1 mL Reinstwasser im Ultraschallbad gelöst. Zu der Dispersion werden 10 mL Ethanol hinzugegeben und die Partikel bei 6 700 g für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wird noch einmal wiederholt, die Nanopartikel anschließen in 5 mL Reinstwasser gelöst und bei unter 8° C gelagert.

4.2.2.6. Transfer in verschiedene Medien

1 mL der wässrigen Dispersionen wird bei 12 000 g für 30 min zentrifugiert und der Überstand entfernt. Anschließend wird 1 mL des zu untersuchenden Mediums, humanes Blutserum oder isotonische Kochsalzlösung (154 mmol/L), hinzugegeben und die Lösung für 24 h auf einem Thermoblock bei 37° C geschüttelt. Danach werden die Nanopartikel zentrifugiert, der Überstand verworfen und in 1 mL Wasser redispergiert. Die erhaltenen Dispersionen werden bei unter 8° C gelagert.

4.2.3. Probencharakterisierung

4.2.3.1. ¹H-NMR

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die 400MHz-Spektrometer ECX400 der Firma JOEL und DPX 400 der Firma Bruker genutzt. Hierzu wurden etwa 20 mg der Probe in ca. 700 μ L deuterierten Lösungsmittel gelöst.

4.2.3.2. FT-Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein Jasco FTIR-Spektrometer im ATR-Modus (abgeschwächte Totalreflexion) genutzt. Dafür wurden die Proben direkt

oder in Hexan aufgetragen. Es wurde über 64 Messungen gemittelt und ein separat gemessenes Hintergrundspektrum abgezogen.

4.2.3.3. Elektronenmikroskopie

Zur Größenbestimmung mittels Elektronenmikroskopie wurden die Proben auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz (Quantifoil Carbon support Films 9 nm, Cu 400 nm mesh) getropft und getrocknet. Für die Auswertung der Bilder wurde die Software *FIJI*^[40] genutzt.

TEM-Aufnahmen wurden an einem Zeiss EM 902-Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen, wobei eine Beschleunigungsspannung von 80 kV gewählt wurde.

4.2.3.4. Dynamische Lichtstreuung

Für die dynamische Lichtstreuung wurden verdünnte Nanopartikeldispersionen (ca. 0,1 - 1 mg/mL) hergestellt und ungefiltert an einem Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments Ltd. bei einer Wellenlänge von 532 nm vermessen.

4.2.3.5. Röntgenabsorptionsmessungen

Röntgenabsorptionsmessungen wurden am Synchrotron SOLEIL in Saint-Aubin (Frankreich) am Messplatz DEIMOS (Dichroism Experimental Installation for Magneto-Optical Spectroscopy) durchgeführt. Dafür wurden die Proben auf eine Kupferplatte aufgetragen und mittels Argonstrom getrocknet. Anschließend wurden die Probenhalter ins Hochvakuum transferiert und vor den Messungen auf $T = 4\text{ K}$ heruntergekühlt. Die Proben wurden bei einer Feldstärke von $B = 6\text{ T}$ an der Fe- $L_{3,2}$ -Kante im Bereich von 700 - 759 eV vermessen. Hierbei wurden die Folgen der Polarisation der Synchrotronstrahlung entweder $+ - - +$ oder $- + + -$ gewählt, um mögliche Schwankungen der Intensität oder Probenveränderungen detektieren zu können. Zudem wurde nach der ersten und dritten Messung einer Serie das Magnetfeld umgekehrt. Pro Probe wurden mindestens drei Serien aufgenommen und dabei die totale Elektronenausbeute (engl. *total electron yield*, TEY)

bestimmt. Der gemessene Probenstrom wurde durch die Intensität der Synchrotronstrahlung, welche kurz vor der Probenkammer hinterm letzten Spiegel mittels eines Goldnetzes bestimmt wurde, dividiert.

Die Datenbearbeitung wurde analog zum Kapitel 3.2.2.2 durchgeführt.

4.2.3.6. Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen

Die den Simulationen zugrunde liegenden Parameter sind analog zu denen in Kapitel 3.4.3, weswegen für eine genauere Erklärung auf dieses verwiesen wird.

4.3. Darstellung und Charakterisierung der Proben

Bevor die Röntgenabsorptionsmessungen der Eisenoxidnanopartikel genau untersucht werden, sollen zunächst die vermessenen Proben und deren Darstellung diskutiert werden.

4.3.1. Darstellung des Nitrocatechols

Zunächst musste ein Weg für die definierte Synthese des hier verwendeten Nitrocatechols gefunden werden. Eine Vorschrift zur Nitrierung der Hydrokaffeensäure (HCaf) ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden. So wurde sich an allgemeine Vorgaben zur Nitrierung an Aromaten^[41] und an einer Vorschrift zur Nitrierung von Dopamin orientiert.^[42] Hierbei wirkt das *in situ* erzeugte Nitrylkation als elektrophiles Reagenz und substituiert am Aromaten. Um das Nitrylkation zu generieren, muss eine starke Säure verwendet werden, da die Autoprotolyse der Salpetersäure nicht ausreichend ausgeprägt ist. Allerdings müssen bei der Nitrierung von Aromaten mehrere Punkte beachtet werden. Zum einen kann es bei der Synthese zu Mehrfachnitrierungen kommen und Verbindungen entstehen, die im Trockenen explosives Verhalten aufweisen können.^[41] Aus diesem Grund wurde nach jedem Reaktionsschritt ein ¹H-NMR angefertigt werden, um ungewollte Nebenprodukte zu erkennen und gegebenenfalls weitere synthetische Schritte zu unterlassen. Da jedoch die Nitrogruppe die Reaktivität des Aromaten für eine weitere elektrophile Substitution herabsetzt, ist die Bildung solcher Nebenprodukte nicht favorisiert gegenüber anderen Nebenreaktionen, wie zum Beispiel induzierten Oxidationen.^[41] Zum anderen muss die Aktivität des Nitrierungsmittels an die jeweilige Verbindung angepasst werden. Während Phenole durch ihr basisches Verhalten in der Lage sind die Autoprotolyse der Salpetersäure zu begünstigen und bereits mit verdünnter Salpetersäure durchgeführt werden können, sind Aldehyde und Säuren nur mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure unter hohen Temperaturen und Zeitaufwand nitrierbar.^[41] Zudem kann es zur Bildung eines Isomerengemisches kommen, wodurch unter Umständen weitere Reinigungsschritte notwendig werden. Dabei entstehen häufig *ortho*- und *para*-Isomere. Zur

Verdeutlichung möglicher Bindungsposition ist die Reaktion genauer in Abbildung 4.2 gezeigt.

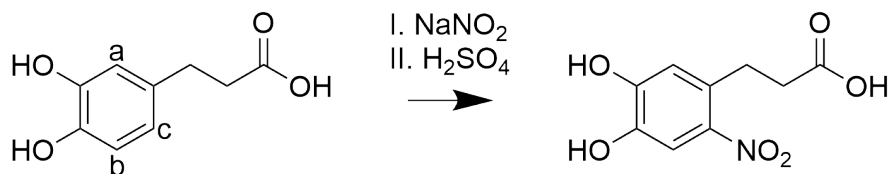


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Nitrierung von Hydrokaffeesäure.

Somit wäre die Nitrierung an drei Positionen möglich, wobei die Position c sowohl aus sterischen Gründen, keine Sauerstoffatome in direkter Nachbarschaft, als auch durch die in *ortho* und *para* dirigierenden funktionellen Gruppen am Ring begünstigt ist. Auch wurde in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kein Isomerengemisch entdeckt, weswegen von einem isomerenreinen Produkt ausgegangen wird. Auch andere Arbeiten nehmen eine Nitrierung an dieser Position an.^[15,18,23,43]

4.3.2. Darstellung der Eisenoxidnanopartikel

Eisenoxidnanopartikel aus Hochtemperatursynthesen werden über die Zersetzung einer eisenhaltigen, organischen Verbindung, hier Eisenoleat, generiert.^[4] Um dieses zu synthetisieren, muss zunächst Natriumoleat dargestellt werden. Obwohl dieses auch kommerziell erworben werden kann, zeigte sich in der Vergangenheit, dass lediglich eigens hergestelltes Natriumoleat reproduzierbare Ergebnisse liefert.^[8,44,45] Eine Ursache ist die geringe Haltbarkeit des Natriumoleates, da die Doppelbindungen der Ölsäurereste radikalisch angegriffen werden können.^[46] So besaßen in der Vergangenheit kommerziell erworbene Gebinde meist eine leicht orangene Verfärbung, welche möglicherweise durch eine fehlerhafte Lagerung und Transport entstanden sind. Aus diesem Grund wurde das synthetisierte Natriumoleat bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon gelagert.

Aus diesem wurde anschließend die organische Vorstufe Eisenoleat dargestellt. Hierfür wird in einem Zweiphasensystem Natriumoleat mit Eisen(III)-chlorid umgesetzt, wobei das sich bildende Eisenoleat in die hydrophobe Phase übergeht.

Arbeiten von Bronstein et al. konnten zeigen, dass die Aufreinigung des Eisenoleats einen erheblichen Einfluss auf die resultierenden Eisenoxidnanopartikel hat, da sich unter anderem das Verhältnis der Oleatgruppen zum Eisen, aber auch die Koordination dieser zueinander ändert.^[47,48] In dieser Arbeit wurde deswegen die organische Phase sorgfältig mit Wasser gewaschen und anschließend mindestens einen Tag bei weniger als 10^{-2} mbar ausgiebig getrocknet.

Das gewonnene Eisenoleat wurde dann in Octadecen gelöst und bei 80°C unter vermindertem Druck ($< 10^{-2}$ mbar) evakuiert, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde das Eisenoleat mit einer definierten Temperaturrampe auf die Siedetemperatur des Octadecens erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von rot zu schwarz. Die nach der Aufreinigung gewonnenen Eisenoxidnanopartikel waren ebenfalls schwarz, was für einen hohen Magnetanteil spricht. Eine TEM-Aufnahme der so erhaltenen Eisenoxidnanopartikel ist in Abbildung 4.3a gezeigt. Im Vergleich zu früheren Arbeiten fällt hier eine leicht höhere Polydispersität auf. Aus Zeitgründen konnten keine weiteren Ansätze dargestellt werden, wobei die hier vermessenen Eisenoxidnanopartikel eine im Vergleich zu anderen Arbeiten geringere Größenverteilung besitzen.^[1,15,49–51]

4.3.3. Umfunktionalisierung der Eisenoxidnanopartikel

Die oleatstabilisierten Eisenoxidnanopartikel wurden anschließend mit drei hydrophilen Liganden (*Citrat*, *H Caf* und *Nitro*) umfunktionalisiert, wobei sich das Vorgehen an einer Arbeit von Nordmeyer et al. orientierte.^[8] Dafür wurde ein Gemisch aus Chloroform und Dimethylsulfoxid gewählt und die Partikel in diesem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kam es zu einer Abscheidung der Partikel, welche am stärksten für die Eisenoxidnanopartikel der Probe *Nitro* und am schwächsten für die Partikel der Probe *Citrat* war. Die so gewonnenen Nanopartikel wurden anschließend durch Fällung in Ethanol und anschließendem Redispersieren in Wasser aufgereinigt und sind in Abbildung 4.3 gegenübergestellt. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass es zu keiner sichtbaren Änderung der Form und Größe der Eisenoxidnanopartikel kommt. Es fällt jedoch auf, dass sich die umfunktionalisierten, hydrophilen Proben (siehe Abbildung 4.3b-d) stärker zusammen

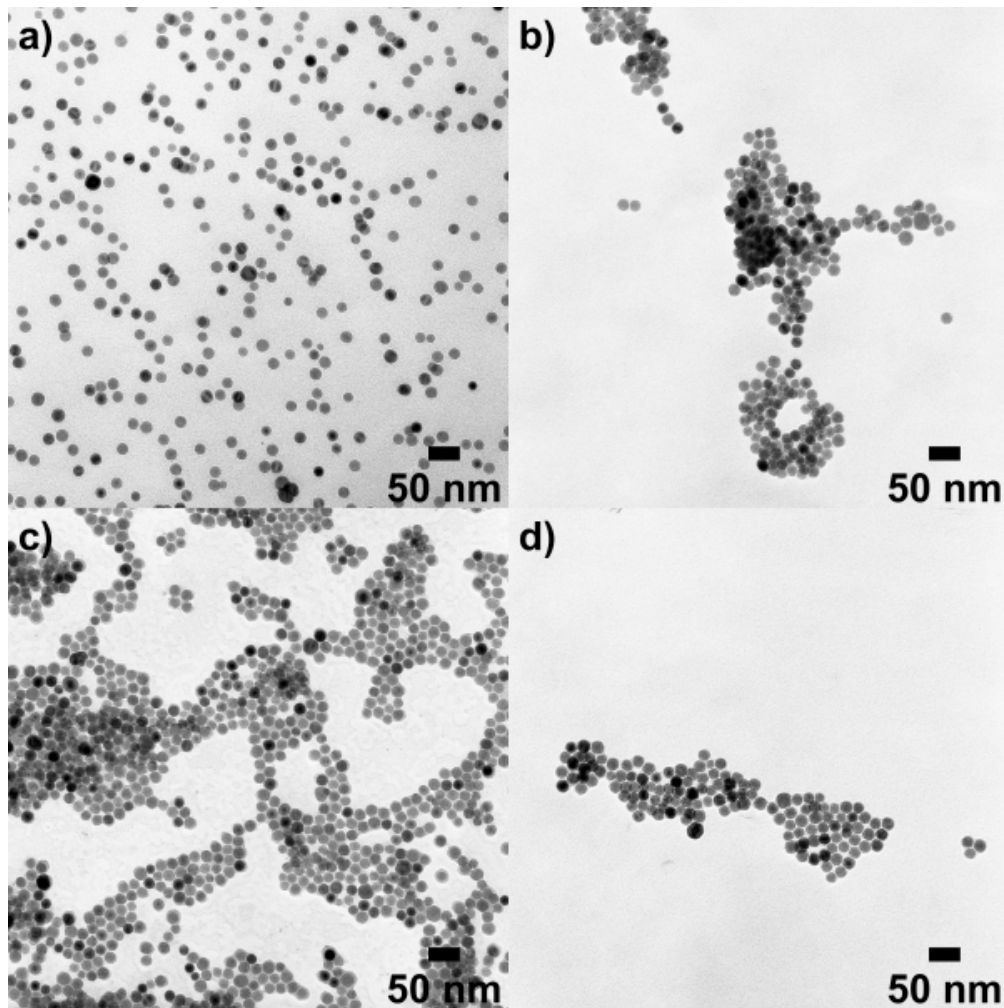


Abbildung 4.3.: TEM-Aufnahmen von Eisenoxidnanopartikeln mit verschiedenen Oberflächenfunktionalisierungen: a) *Oleat*, b) *HCaf*, c) *Nitro* und d) *Citrat*.

lagern als die hydrophoben (siehe Abbildung 4.3a). Die Ursache dafür sind vermutlich Trocknungseffekte bei der Probenvorbereitung auf dem TEM-Grid. Da Wasser wesentlich langsamer verdunstet als Hexan, kommt es zu einer lokalen Aufkonzentration der Nanopartikel beim Trocknen im Tropfen und zu vermeintlich höheren Beladungsdichten. Da in dieser Studie der Einfluss der Ankergruppe untersucht wurde, besitzen diese Eisenoxidnanopartikel auch keine Abstandsgruppen wie PEG die eine Zusammenlagerung hindern würden. Von den Eisenoxidnanopartikeln wurde der Durchmesser mittels TEM d_{TEM} und die zugehörige Polydispersität PD sowie der hydrodynamische Durchmesser d_{hydro} und dessen Polydispersitätsindex PDI bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 4.2 gegenübergestellt.

Tabelle 4.2.: Einfluss der Umfunktionalisierung auf die Größe der Eisenoxidnanopartikel

| Probe | d_{TEM} [nm] | PD [%] | d_{hydro} [nm] | PDI |
|---------------|----------------|----------|------------------|-----------------|
| <i>Oleat</i> | $18,4 \pm 2,2$ | 12 | $24,2 \pm 0,2$ | $0,07 \pm 0,01$ |
| <i>HCaf</i> | $18,7 \pm 1,9$ | 10 | $37,0 \pm 0,5$ | $0,27 \pm 0,04$ |
| <i>Nitro</i> | $17,2 \pm 1,8$ | 10 | $51,2 \pm 0,5$ | $0,28 \pm 0,01$ |
| <i>Citrat</i> | $18,2 \pm 1,9$ | 10 | $47,5 \pm 0,7$ | $0,17 \pm 0,01$ |

Dabei fällt zunächst auf, dass die Eisenoxidnanopartikel der Probe *Nitro* einen etwas geringeren d_{TEM} aufweisen als die anderen Proben. Da dieser jedoch noch im Bereich der Fehlertoleranzen liegt, wird nicht von einer systematischen Auflösung der Eisenoxidnanopartikel ausgegangen. Zudem wäre dies auch nicht für den nitrierten Liganden zu erwarten gewesen.^[52] d_{hydro} ist für die umfunktionalisierten Proben größer als für die Proben des Systems *Oleat*. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass zum einen verschiedene Lösemittel verwendet wurden und zum anderen Nanopartikel in Wasser meist eine sterische Abschirmung benötigen, um dort langzeitstabil zu sein.^[8,15] Es kann somit zu einer leichten Aggregation der Proben gekommen sein, wobei eine höhere Anzahl an Aggregaten zu wesentlich größeren d_{hydro} führen würde, vor allem, wenn man wie in dieser Arbeit das Zahlenmittel angibt.^[53] Da es in dieser Arbeit jedoch nur um den Einfluss der Ankergruppe auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel geht, werden die erreichten Werte als ausreichend angesehen.

4.4. Untersuchung des Ligandeneinflusses auf die Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie

Wie im vorangegangenen Kapitel 3 gezeigt, eignet sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie hervorragend zur Untersuchung der Zusammensetzung der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln. Dadurch können zum Beispiel ionenspezifische Veränderungen der Zusammensetzung dieser, die durch den Ligandenaustausch induziert wurden, nachgewiesen werden. Über die Änderung der Form der Röntgenabsorptionsspektren soll zunächst untersucht werden, ob die Liganden Oxidationsvorgänge an der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel induzieren oder ob der Ligandenaustausch zu einer systematischen Zersetzung der Oberflächen, zum Beispiel durch das selektive Herauslösen einer Eisenionenspezies, führt. Dafür wurden die Proben der Eisenoxidnanopartikel mit unterschiedlichen Liganden auf einen Probenträger aufgetragen, unter Schutzgas gelagert und am DEIMOS-Strahlrohr am Synchrotron SOLEIL vermessen. Zunächst soll mithilfe von XAS_{iso} -Spektren und normierten XMCD-Spektren untersucht werden, ob es während des Ligandenaustauschs zu einer Oxidation der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel kommt. Mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen wird anschließend die Zusammensetzung der Oberfläche ermittelt und hinsichtlich einer möglichen Zersetzung dieser untersucht. Abschließend soll der Einfluss des Applikationsmediums und der Temperatur auf die Röntgenabsorptionsspektren studiert werden.

4.4.1. Veränderung der XAS_{iso} -Spektren durch Ligandenaustausch

Zunächst werden die XAS_{iso} -Spektren der Eisenoxidnanopartikel mit unterschiedlichen Liganden an der Fe- $L_{3,2}$ -Kante gegenübergestellt. Dabei werden sowohl Spektren bei $T = 4$ K als auch bei $T = 310$ K und einer Feldstärke $B = 6$ T gezeigt (siehe Abbildung 4.4). Die Messungen bei $T = 4$ K wurden gewählt, da es bei geringen Temperaturen nicht zu strahleninduzierten Veränderungen der Oberfläche der Ei-

senoxidnanopartikel kommt. Die höhere Temperatur entspricht der Körpertemperatur des Menschen und soll so realistischere Bedingungen der Eisenoxidnanopartikel in der Diagnostik simulieren.

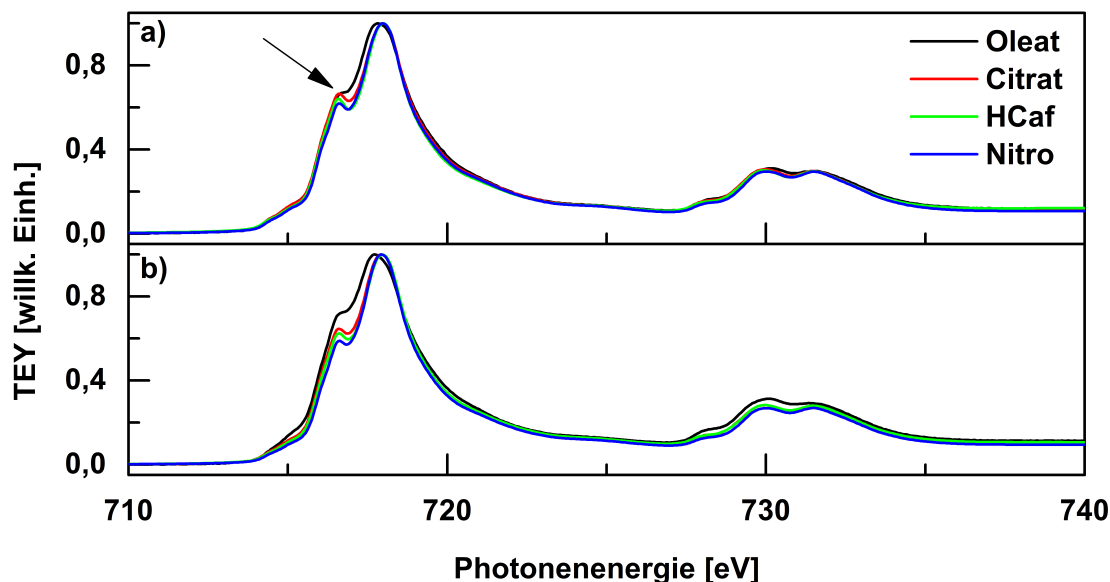


Abbildung 4.4.: XAS_{iso}-Spektrum der verschiedenen funktionalisierten Nanopartikel, aufgenommen bei einer Feldstärke von $B = 6$ T bei a) $T = 4$ K und b) $T = 310$ K.

Beim Betrachten der XAS_{iso}-Spektren, welche bei $T = 4$ K aufgenommen wurden, fällt zunächst auf, dass es durch den Ligandenaustausch, vergleiche hierfür Spektren der Probe *Oleat* mit den anderen, nur zu minimalen Änderungen in der Spektrenform kommt. Wie zuvor in Kapitel 3 gezeigt, werden bei der Oxidation von Magnetit (Fe_3O_4) zu Maghämmit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ - in $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen umgewandelt, wobei der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen konstant bleibt. Sollte es durch den Ligandenaustausch zu einer Oxidation der Oberfläche kommen, würde man eine Veränderung der Spektrenform wie im Fall der Probe *K00* zu *K60* aus Kapitel 3 beobachten können (siehe dazu Abbildung 3.3a). Da die Signale der drei Eisenspezies in XAS_{iso}-Spektren alle positiv sind und sich zudem nur minimal in ihrer Ionisierungsenergie unterscheiden, kommt es durch die Überlagerung der Signale zu einer breiten Struktur, bei der minimale Änderungen nur schwer quantifiziert werden können. Auch die Zersetzung der Oberfläche durch den Angriff der Liganden an eine Eisenionenspezies kann somit nur schwer nachgewiesen werden.

Man kann beim Betrachten der Abbildung 4.4a sagen, dass alle Proben mit einem hydrophilen Liganden einen höheren Oxidationsgrad aufweisen als die Probe *Oleat*. Dies wird dadurch deutlich, dass die Schulter an der Fe-L₃-Kante (siehe schwarzer Pfeil in Abbildung 4.4a) bei ca. 717 eV verschwindet und zu einem zweiten, weniger intensiven Maximum übergeht. Dennoch entspricht die Spektrenform der Proben *Citrat*, *HCaf* und *Nitro* nicht dem einer stark oxidierten, maghämähnlichen Probe (siehe dazu Probe *K60* in Abbildung 3.3a). Zudem finden kaum Änderungen der Vorkantenstruktur statt (siehe Bereich um 715 eV), was auf eine signifikante Abnahme der Fe_{OH}²⁺-ionen hinweisen würde. Wie zuvor erwähnt, ist es schwer anhand der Änderung der Spektrenform Aussagen über den Oxidationszustand, beziehungsweise die Zusammensetzung der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel zu treffen, vor allem wenn es nur zu minimalen Änderungen kommt. Beim Vergleich der XAS_{iso}-Spektren der hydrophilen Liganden untereinander, würde man davon ausgehen, dass die Eisenoxidnanopartikel der Probe *Citrat* am wenigstens oxidiert sind und die der Probe *Nitro* am meisten, da die Abnahme des ersten Maximum am stärksten ist.

Bei den XAS_{iso}-Spektren, welche bei Körpertemperatur aufgenommen wurden (siehe Abbildung 4.4b), verläuft die Änderung der spektralen Struktur analog. Jedoch fällt hier auf, dass sich das XAS_{iso}-Spektrum der Eisenoxidnanopartikel der *Oleat*-Probe von dem der Messung bei T = 4 K unterscheidet. Eine mögliche Ursache könnte, bedingt durch den hohen Magnetitanteil dieser Probe, ein Verwey-Übergang sein.^[54] Hierbei kommt es zu einer Umordnung im Kristall und damit zu einem leicht veränderten XAS_{iso}-Spektrum. Die Proben mit einem hydrophilen Liganden, welche einen höheren Oxidationszustand aufweisen, zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Es scheint, dass schon kleine Änderungen der Zusammensetzung der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel und somit minimale Abweichungen von der idealen Magnetitstruktur einen Verwey-Übergang verhindern können. Es muss jedoch erwähnt werden, dass es bei den Spektren bei höheren Temperaturen zu zeitabhängigen Veränderungen der Röntgenabsorptionsspektren, sprich Strahlenschäden, kommt, weswegen auf eine tiefer gehende

Interpretation verzichtet wird. Ein Beispiel für die beobachteten Strahlenschäden findet sich im Anhang in Abbildung A.4, wo die Signalintensität der Messungen mit fortschreitender Zeit abnimmt und somit keine reproduzierbaren Daten erhalten werden können. Zudem sollten bei Untersuchungen des Verwey-Überganges Bereiche zwischen 100 und 150 K untersucht werden, da der Verwey-Übergang bereits bei 117 K auftritt.^[54] Bei diesen Temperaturen würden womöglich auch weniger Strahlenschäden auftreten.

4.4.2. Einfluss der Funktionalisierung der Eisenoxidnanopartikel auf die XMCD-Spektren

Nachdem eine durch den Ligandenaustausch entstandene, leichte Oxidation der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel mittels XAS_{iso}-Spektren beobachtet werden konnte, soll nun mithilfe normierter XMCD-Spektren der Einfluss der Liganden auf die verschiedenen Eisenionen (Fe_{OH}²⁺-, Fe_{OH}³⁺- und Fe_{Td}³⁺-Ionen) untersucht und über die Intensität der normierten XMCD-Spektren Aussagen über die Magnetisierbarkeit der Oberfläche getroffen werden. Ob die beobachteten Veränderungen auf eine Zersetzung der Oberfläche zurückzuführen sind, soll mittels der normierten XMCD-Spektren und Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen untersucht werden.

4.4.2.1. XMCD-Spektren der funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel

Um die Veränderungen der Eisenoxidnanopartikeloberfläche nachweisen zu können, wurden aus den gemessenen Röntgenabsorptionsspektren die normierten XMCD-Spektren berechnet (siehe hierzu Gleichung 3.4 und 3.5 in Kapitel 3). Diese Spektren sind in Abbildung 4.5 gezeigt, wobei für die Erklärung der Signale auf Kapitel 3.4.2 verwiesen wird. Wie bereits im Kapitel 3 erwähnt, sind Aussagen an der Fe-L₃-Kante aufgrund der höheren Intensität des Signals sinnvoller, weshalb nur diese vergrößert dargestellt werden. Die vollständigen normierten XMCD-Spektren sind im Anhang gezeigt (siehe Abbildung A.5a).

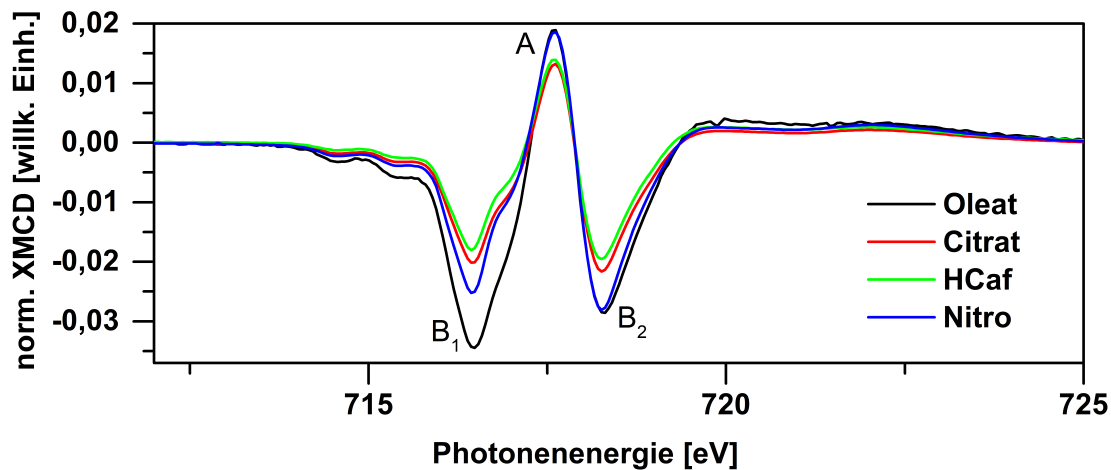


Abbildung 4.5.: Einfluss des Liganden auf die normierten XMCD-Spektren von Eisenoxidnanopartikeln, aufgenommen bei $B = 6 \text{ T}$ und $T = 4 \text{ K}$.

Beim Betrachten der Abbildung 4.5 fällt auf, dass das normierte XMCD-Spektrum der oleatstabilisierten Eisenoxidnanopartikel (Probe *Oleat*) dem Spektrum von Eisenoxidnanopartikeln mit einem hohen Magnetitanteil entspricht.^[55–59] Dies wird durch die wesentlich höhere Intensität des B_1 -Signals im Vergleich zu der des B_2 -Signals deutlich. Der Magnetitanteil ist auch höher als der der Proben *K00* (siehe dazu Abbildung 3.4) und *G00* (siehe Abbildung 3.5) der vorherigen Studie. Da beide Studien auf Kupferträgern durchgeführt wurden, wird der Einfluss des Trägers als gering eingeschätzt. Auch liegt der Durchmesser der Eisenoxidnanopartikel der Probe *Oleat* zwischen dem der Proben *K00* und *G00* und sollte nach Sun et al. und Park et al. auch in der Zusammensetzung zwischen diesen beiden Proben liegen.^[4,60] Ein Unterschied ist jedoch im Syntheseweg zu finden. So wurden im vorherigen Kapitel Eisenoxidnanopartikel mit einem höheren Durchmesser in Trioctylamin dargestellt, welches eine höhere Siedetemperatur als das hier verwendete Octadecen aufweist. Zudem sind die Edukte der Synthese (Ölsäure) natürlichen Ursprungs und unterliegen gewissen Schwankungen, was zu unterschiedlichen Eisenoxidnanopartikelgrößen führen kann. Es zeigt sich somit deutlich, dass die Syntheseroute einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Nanopartikel haben kann und ein Vergleich von Eisenoxidnanopartikeln unter Umständen nicht trivial ist.

Nach dem erfolgten Ligandenaustausch treten keine signifikanten Änderungen in den normierten XMCD-Spektren auf. Zum einen kommt es bei den beiden Proben *Citrat* und *HCaf* zu einer Abnahme der Signalintensität, was für eine geringere Magnetisierbarkeit der Oberfläche spricht. Das überrascht hier, da die Proben *Citrat* und *Oleat* über die gleiche Ankergruppe, ein Carboxyl, an die Oberfläche binden. Auch die von Nagesha et al. beschriebene Ordnung der Oberflächenspins durch catecholartige Liganden^[37] kann zumindest für die Probe *HCaf* nicht bestätigt werden, da es sonst nicht zu einer so starken Abnahme der Intensität der Signale im normierten XMCD-Spektrum gekommen wäre. Da die Umfunktionalisierung nicht unter inerten Bedingungen stattfand, könnte dieses Verhalten auf das Vorhandensein von Wasser und Luftsauerstoff zurückzuführen sein. Da jedoch die Intensität des normierten XMCD-Spektrums der Probe *Nitro* zumindest am B₂- und A-Signal mit dem der Probe *Oleat* übereinstimmt, wird dieser Einfluss als vernachlässigbar angesehen. Zudem scheint die Oberfläche eine nahezu optimale Ausrichtung zu besitzen, da ansonsten Intensitätsunterschiede in den normierten XMCD-Spektren zu erwarten wären. Die von Amstad et al. beschriebene Entkoppelung der Fe³⁺-Ionen^[43] kann somit nicht bestätigt werden.

Darüber hinaus verändert sich die Form der XMCD-Spektren, wobei die Intensität des B₁-Signals im Verhältnis zu der des B₂-Signals bei allen Proben abnimmt, was für eine Reduzierung des Anteils der Fe_{Oh}²⁺-Ionen spricht. Dies könnte ein Hinweis auf eine Oxidation der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel durch die Liganden sein, welche bereits in den XAS_{iso}-Spektren beobachtet werden konnte. Eine relative Veränderung der Zusammensetzung der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel ist durch die Normierung auf eine Eisenspezies, hier auf die Fe_{Td}³⁺-Ionen, in Abbildung 4.6 durch XMCD_{Td}-Spektren an der Fe-L₃-Kante dargestellt. Die vollständigen XMCD_{Td}-Spektren sind im Anhang gezeigt (siehe Abbildung A.5b).

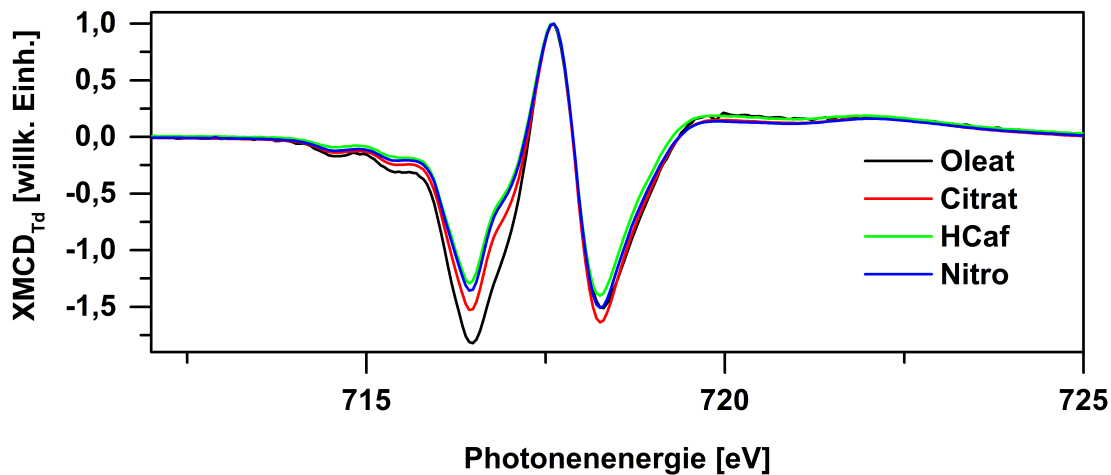


Abbildung 4.6.: Einfluss des Liganden auf die XMCD_{Td} -Spektren von Eisenoxidnanopartikeln, aufgenommen bei $B = 6 \text{ T}$ und $T = 4 \text{ K}$.

Werden die Veränderungen der hydrophilen Liganden in den XMCD_{Td} -Spektren (siehe Abbildung 4.6) untereinander betrachtet, so ist ersichtlich, dass der Ligandenaustausch zu einer Reduktion des Anteils der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen führt, wobei diese im Verhältnis bei den Eisenoxidnanopartikeln der Probe *Citrat* am geringsten ausfällt. Zudem steigt hier der Anteil an $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen leicht, was man in einer leichten Zunahme des B_2 -Signals sehen kann. Das nicht nitrierte Derivat des Catechols (*HCaf*) zeigt die stärkste Abnahme beider B-Signale im Verhältnis zum A-Signal. Überraschenderweise unterscheiden sich die XMCD_{Td} -Spektren der beiden Catechole (*HCaf* und *Nitro*) kaum. Nach Amstad et al. sollte es bei der bevorzugten Bindung von Nitro-Liganden an Fe^{2+} -Ionen zur anschließenden Oxidation kommen.^[23] Das ist auch hier der Fall, da die Intensität des B_1 -Signals der Probe *Nitro* im Vergleich zur Probe *Oleat* abnimmt. Erstaunlicherweise ändert sich bei den Eisenoxidnanopartikeln der Probe *Nitro* die Intensität des B_2 - und A-Signals nicht, sodass nicht abschließend geklärt werden kann, ob wirklich eine Oxidation oder eine selektive Entfernung der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen aus der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel stattfindet. Auch eine gleichmäßige Verteilung der generierten Fe^{3+} -Ionen auf Oktaeder- und Tetraederplätze wäre möglich. Es zeigt sich somit, dass Liganden einen starken Einfluss auf die Magnetisierbarkeit der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln haben können.

4.4.2.2. Bestimmung der Zusammensetzung der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen

Wie bereits in Kapitel 3.4.3 gezeigt, ist es nur eingeschränkt möglich, anhand von Änderungen der Form von XMCD-Spektren Aussagen über die Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln zu treffen. Aus diesem Grund wurden für die hier vermessenen Eisenoxidnanopartikel ebenfalls Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen durchgeführt und die Form der normierten XMCD-Spektren simuliert. Die Annahme in Kapitel 3, dass der Anteil an $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen bei der Umfunktionalisierung konstant bleibt, ist hier nicht sinnvoll, da die Liganden an jede der Eisenspezies binden können, wodurch es keinen vorgegebenen Oxidationsweg, wie zum Beispiel beim Übergang von Magnetit zu Maghämite (siehe Gleichung 2.2), gibt. Aus diesem Grund wurde zunächst untersucht, ob die Reihenfolge der Anpassung der unterschiedlichen Anteile der drei Ionenspezies einen Einfluss auf die ermittelte Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel hat. Für jede Probe (*Oleat*, *Citrat*, *HCaf* oder *Nitro*) wurden drei Simulationen durchgeführt, bei denen der Anteil x einer der drei Eisenionen ($x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}}$ für $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -, $x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}}$ für $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ - oder $x_{\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}}$ für $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen) konstant auf eins gesetzt wurde. Anschließend wurden die Anteile der anderen verbleibenden Eisenionen in 0,01-Schritten solange variiert, bis die höchstmögliche Übereinstimmung des simulierten Spektrums mit den gemessenen erreicht wurde (siehe Gleichung 4.1), wobei mithilfe des Vorfaktors K die Intensität an die gemessenen Spektren angepasst wurde.

$$\text{XMCD}_{\text{Sim}} = K * (x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}} + x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}} + x_{\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}}) \quad (4.1)$$

In Abbildung A.6 im Anhang sind die Spektren gegenübergestellt, bei denen die Anzahl der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen auf eins gesetzt wurde. Es ergeben sich somit für jede Eisenspezies einer Probe drei verschiedene Anteile x , je nachdem welches Eisenion auf eins fixiert wurde. Um diese innerhalb einer Probe vergleichen zu können, wurde der Gesamtanteil der jeweiligen Ionenspezies a bestimmt (siehe Gleichung 4.2 am Beispiel für $x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}}$).

$$a_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}} = \frac{x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}}}{x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}} + x_{\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}} + x_{\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}}} \quad (4.2)$$

Dabei zeigte sich, dass die Wahl der Anfangsbedingungen für a keine Rolle spielt. Innerhalb einer Probe unterscheiden sich der Anteil a für eine Eisenspezies um weniger als 0,5 %, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Reihenfolge bei den Anpassungen unerheblich ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Simulation von XMCD-Spektren an Eisenoxidnanopartikeln auch ohne gewählte Vorbedingungen bezüglich der Konstanz des Anteils einer der drei Eisenspezies möglich ist. In zukünftigen Studien kann auch bei unbekannter, nicht vorhersagbarer Zusammensetzung von XMCD-Spektren an Eisenoxidnanopartikel eine Simulation durchgeführt werden. Die hier ermittelten Werte für a sind in Abbildung 4.7 für die verschiedenen Proben gegenübergestellt.

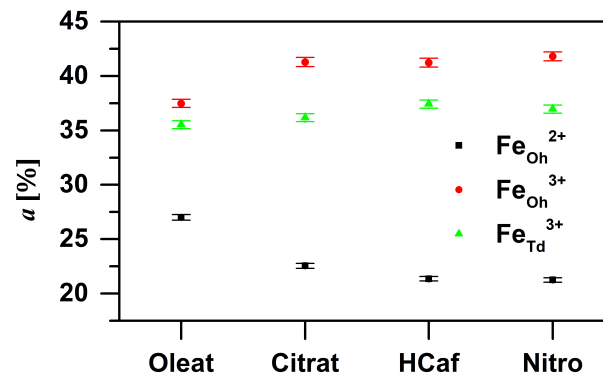


Abbildung 4.7.: Mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen ermittelte Zusammensetzung der funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel.

Zunächst fällt auf, dass die unbehandelten Eisenoxidnanopartikel (Probe *Oleat*) dieser Studie mit $27,0 \pm 0,3\%$ einen höheren Anteil an $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ aufweisen, als die in Kapitel 3 untersuchten, ähnlich großen *G00* ($\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Anteil = $23,8 \pm 0,4\%$), weswegen die hier untersuchten Partikel magnetitähnlicher sind. Damit zeigt sich, dass sich die Zusammensetzung und demnach auch die Eigenschaften von Eisenoxidnanopartikeln aus Hochtemperatursynthesen bei ähnlichen Synthesen unterscheiden können. Auch die verwendeten Vorstufen können demnach einen Einfluss haben und sollten in zukünftigen Studien untersucht werden.

Wenn der hydrophobe Oleatligand gegen einen hydrophilen Liganden ausgetauscht wird, nimmt der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen bis zu 20 % ab (Probe *Nitro*), wogegen der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen über 11 % zunimmt. Der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen variiert hingegen nur um maximal 5 % und kann als konstant angesehen werden. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass es bei einer Umfunktionalisierung von hydrophoben Eisenoxidnanopartikel mit hydrophilen Liganden zu einer Oxidation der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen an der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel kommt, wobei diese an der Oberfläche zu $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen umgewandelt werden. Der Anteil der tetraedrischen Fe^{3+} -Ionen bleibt dabei nahezu konstant. Dieses Verhalten trifft für alle untersuchten Proben zu.

Zwischen den hydrophilen Liganden besitzen die mit der Zitronensäure stabilisierten Eisenoxidnanopartikel (Probe *Citrat*) den höchsten Anteil an $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen und sind somit die am wenigsten oxidierten. Demnach scheint diese die geringste oxidative Wirkung von den hier untersuchten Verbindungen aufzuweisen. Zudem konnte kein signifikanter Unterschied in der Zusammensetzung der Eisenoxidnanopartikel der Proben *HCaf* und *Nitro* gefunden werden, was sich mit den vorherigen Beobachtungen deckt (siehe XMCD_{Td}-Spektren in Abbildung 4.6). Es kann aber festgehalten werden, dass die Nitrierung kaum Einfluss auf die Art der Bindung hat, die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche jedoch wesentlich besser schützen kann.

Es konnte somit belegt werden, dass Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen im Bezug auf Bestimmung der Zusammensetzung von Eisenoxidnanopartikeln sinnvoll sind. Mittels XMCD_{Td}-Spektren kann beispielsweise keine Aussage darüber getroffen werden, ob es bei dem Austausch der Oleatliganden gegen den Nitroliganden zu einer Zunahme der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen kommt (siehe Abbildung 4.1b). Die Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen können eindeutig belegen, dass es während der Umfunktionalisierung zu einer Oxidation kommt, da der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen für alle hydrophilen Proben auf Kosten der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen steigt. Eine selektive Abnahme des Anteils der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ -Ionen durch Auflösungsprozesse kann ausgeschlossen

werden, da sonst der Anteil der $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ -Ionen und $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen bei der Umfunktionalisierung gleichermaßen zunehmen würde. Es muss hierbei beachtet werden, dass die Bestimmung der totalen Elektronenausbeute bei XMCD-Messungen zwar eine oberflächensensitive Methode ist, der Anteil der Eisenatome direkt an der Oberfläche mit ungefähr 12% jedoch vergleichsweise gering ist. Man kann somit nicht abschließend sagen, inwieweit die äußere Schicht oxidiert ist. Es gibt jedoch keine andere Methode, die ähnlich genaue Aussagen über die Zusammensetzung der Oberfläche von Nanopartikeln ermöglicht.

4.4.3. Einfluss der Temperatur auf die XMCD-Spektren der Eisenoxidnanopartikel

Im Folgenden soll der Einfluss der Temperatur auf die XMCD-Spektren untersucht und somit reale Bedingungen einer möglichen Verwendung der Eisenoxidnanopartikel als MRT-Kontrastmittel simuliert werden. Dafür sind in Abbildung 4.8 noch einmal die Spektren bei einer Feldstärke von $B = 6 \text{ T}$ und einer Temperatur von $T = 310 \text{ K}$ gegenübergestellt. Aufgrund der zuvor beschriebenen Strahlenschäden der Röntgenabsorptionsmessungen bei höheren Temperatur wird auf eine genaue Interpretation der Spektren verzichtet. Es werden lediglich die Tendenzen beschrieben.

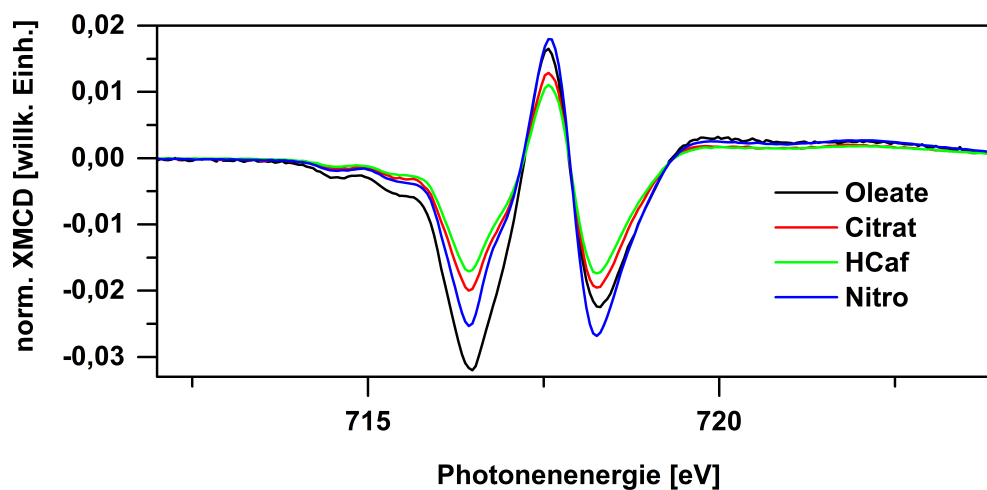


Abbildung 4.8.: Einfluss der Temperatur auf die XMCD-Spektren an der Fe-L_3 -Kante von funktionalisierten Eisenoxidnanopartikeln, aufgenommen bei $B = 6 \text{ T}$ und $T = 310 \text{ K}$.

Auch hier kommt es bei den Proben *HCaf* und *Citrat* zu einer signifikanten Abnahme der Signalintensität im normierten XMCD-Spektrum im Vergleich zum Spektrum der Probe *Oleat*. Die Probe *Nitro* hingegen weist auch hier eine wesentlich höhere Signalintensität auf, wodurch die zuvor beschriebene Erhaltung der geringen Verkantung der Oberflächenspins bestätigt wird. Dies weist darauf hin, dass der Ligand selbst Einfluss auf die Stabilität der Eisenoxidnanopartikel unter den getesteten oxidativen Bedingungen, hohe Temperatur und Synchrotronstrahlung, hat. Eine endgültige Aussage darüber kann aufgrund der zuvor erwähnten Strahlenschäden der Proben nicht getroffen werden.

4.4.4. Einfluss des Mediums auf die funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel

Im nachfolgenden Unterkapitel soll noch der Einfluss des Mediums auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel untersucht werden. Dafür wurden die Proben sowohl in isotonischer Kochsalzlösung als auch in Blutserum für 24 h bei 36 °C auf einem Thermoblock geschüttelt. Dabei wurden die drei Proben *HCaf*, *Nitro* und *Citrat* mittels Röntgenabsorption untersucht. Die Probe *Oleat* wurde nicht verwendet, da diese nicht in Wasser dispergierbar ist. Da die Spektren im humanen Blutserum eine sehr geringe Intensität und zudem starke Strahlenschäden aufwiesen, konnten diese nicht ausgewertet werden. Blutserum enthält bis auf die Gerinnungsfaktoren alle Bestandteile von Blut, sodass eine vollständige Aufreinigung der Partikel nach der Inkubation in diesem Medium nicht möglich ist. Die organischen Bestandteile der Blutproben sorgten für stark ausgeprägte Strahlenschäden. Zudem kam es zu einer starken Abnahme der Signalintensität, deren Ursprung nicht geklärt werden konnte. Die normierten XMCD-Spektren der Proben in isotonischer Kochsalzlösung sind in Abbildung 4.9 gegenübergestellt.

Es wird deutlich, dass es für alle Proben beim Übergang von Wasser in isotonische Kochsalzlösung wenn überhaupt nur zur minimalen Änderungen der Spektrenform kommt, wobei Spektren der Eisenoxidnanopartikel der *Nitro*-Probe nahezu unver-

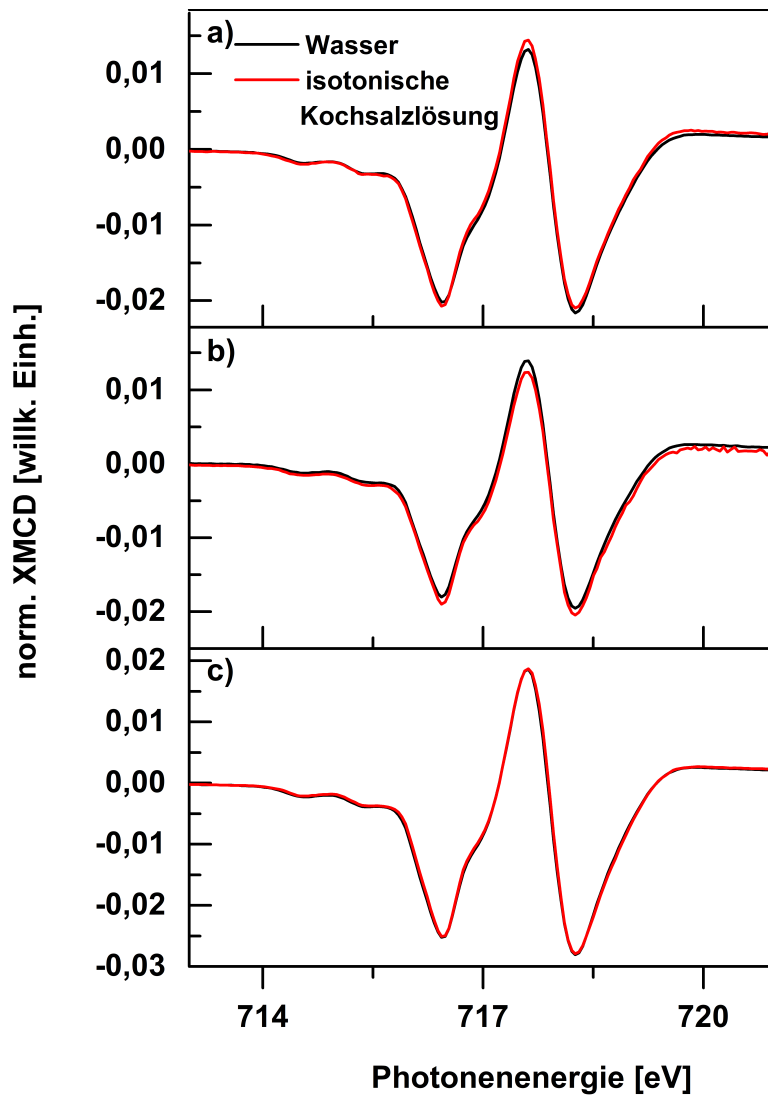


Abbildung 4.9.: Einfluss des Mediums auf die XMCD-Spektren von funktionalisierten Eisenoxidnanopartikeln: a) *Citrat*, b) *HCaf* und c) *Nitro*, aufgenommen bei $B = 6 \text{ T}$ und $T = 4 \text{ K}$.

ändert bleiben (siehe Abbildung 4.9c). Auch hier zeigt sich, dass die Nitrierung eines Catechols die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel am effektivsten vor weiteren Veränderungen schützt. Der Einfluss der höheren Temperatur während der Lagerung in der isotonischen Kochsalz-Lösung wird als vernachlässigbar angesehen. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, sind zum einen höhere Temperaturen für eine Oxidation notwendig. Zum anderen zeigten eigene Arbeiten, dass eine Lagerung unter oxidativen Bedingungen bei Körpertemperatur über Nacht keinen Einfluss auf die Röntgenabsorptionsspektren von Eisenoxidnanopartikeln hat.^[44] Es muss erwähnt werden, dass die Eisenoxidnanopartikel nach der Lagerung in

der isotonischen Kochsalzlösung nur noch als Aggregate ($d_{hydro} < 2000$ nm) vorliegen. Eine sterische Abschirmung durch Funktionalisierung mit beispielsweise Polymeren hätte die Partikel vermutlich wesentlich wirkungsvoller vor Aggregation geschützt.^[8,15,36] Da hier jedoch der Einfluss der Ankergruppen untersucht wurde, ist eine Aggregation der Eisenoxidnanopartikel in diesem Teil in Kauf genommen worden.

4.5. Zusammenfassung

In dieser Studie wurde der Einfluss der Ankergruppe auf die Zusammensetzung der Oberfläche von Eisenoxidnanopartikeln untersucht. Dafür wurden zunächst monodisperse Eisenoxidnanopartikel mittels thermischer Zersetzung von Eisenoleat in Octadecen dargestellt. Anschließend wurden die synthetisierten Eisenoxidnanopartikel mit unterschiedlichen Liganden in einem Zweiphasensystem aus Chloroform und DMSO umfunktionalisiert. Hierfür wurden sowohl Zitronensäure als auch Catechol-Derivate als Liganden verwendet, um den Einfluss der Ankergruppe auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel zu untersuchen. Zudem wurde der Frage nachgegangen, ob eine Nitrierung des aromatischen Systems des Catechols zu weniger Oberflächenzersetzung der Eisenoxidnanopartikel führt. Nach dem erfolgreichen Ligandenaustausch wurden die Partikel in Wasser überführt, wobei stabile Dispersionen erhalten wurden. Die umfunktionalisierten Eisenoxidnanopartikel zeigten in den TEM-Aufnahmen keine Anzeichen von Zersetzung und auch die hydrodynamischen Durchmesser waren nach der Umfunktionalisierung nur geringfügig größer.

Der Einfluss des Ligandenaustausches auf die Nanopartikeloberfläche wurde mithilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Anhand der XAS_{iso}-Spektren konnte gezeigt werden, dass der Ligandenaustausch möglicherweise zu einer leichten Oxidation der Oberfläche führt. Ob dabei selektives Herauslösen einer Eisenionenspezies, vor allem von Fe_{OH}²⁺-Ionen, stattfand, konnte mit diesen Messungen nicht geklärt werden. Mittels normierten XMCD-Spektren sollte untersucht werden, wie sich das Verhältnis der verschiedenen Eisenionenspezies nach der Umfunktionalisierung ändert. Dabei konnte ebenfalls eine Abnahme des Anteils der Fe_{OH}²⁺-Ionen beobachtet werden. Es ließ sich hierbei nicht klären, ob diese aus der Oberfläche herausgelöst wurden oder eine Oxidation dieser zu Fe_{OH}³⁺-Ionen oder Fe_{Td}³⁺-Ionen stattfand. Es stellte sich heraus, dass das Nitrocatechol die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxidnanopartikeloberfläche am wenigsten stört und die Signalintensität der normierten XMCD-Spektren nahezu unverändert blieb.

Somit wird die Magnetisierbarkeit der Eisenoxidnanopartikel hier am wenigsten verringert. Die Proben mit der Zitronensäure und nicht nitriertem Catechol zeigten dagegen eine signifikante Abnahme der Signalintensität in den normierten XMCD-Spektren. Dennoch scheint die Zitronensäure die am wenigsten oxidative Verbindung für die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel zu sein, da hier die Signale der $\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -Ionen im Vergleich zu den anderen am stärksten ausgeprägt waren.

Mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen wurde abschließend untersucht, wie sich der Ligandenaustausch auf die Zusammensetzung der Oberfläche auswirkt. So konnte nachgewiesen werden, dass der Anteil der $\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -Ionen bei der Umfunktionalisierung abnahm, wohingegen der Anteil der $\text{Fe}_{\text{OH}}^{3+}$ -Ionen anstieg. Dies deutet auf eine Oxidation der Oberfläche hin, wobei die ursprünglichen, stark magnetithaltigen Eisenoxidnanopartikel nach der Umfunktionalisierung einen wesentlich höheren Maghämanteil aufweisen. Eine Zersetzung der Oberfläche durch selektives Herauslösen spezifischer Eisenspezies kann somit ausgeschlossen werden. Dabei stellte sich heraus, dass sich die beiden catecholartigen Liganden im Oxidationseinfluss auf die Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel nicht unterscheiden. Die Lagerung in isotonischer Kochsalzlösung führte hingegen zu keiner signifikanten Veränderung der Signalintensität der normierten XMCD-Spektren.

Mit dieser Studie konnte gezeigt werden, wie wichtig die Wahl der Ankergruppe für die Stabilität von Eisenoxidnanopartikeln und die Zusammensetzung der Oberfläche der Nanopartikel ist. Weitere Studien zum Einfluss von Sauerstoff und Wasser bei der Umfunktionalisierung wären sinnvoll, da unter Umständen unter inerten Bedingungen die Oxidation der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel verringert werden könnte. Leider konnte dies im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Auch der Einfluss des Blutserums auf die Eigenschaften der Eisenoxidnanopartikel sollte insbesondere in Bezug auf die Verwendung als MRT-Kontrastmittel weiter untersucht werden, wobei die Aufreinigung der Eisenoxidnanopartikel optimiert werden sollte.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Amstad, S. Zurcher, A. Mashaghi, J. Y. Wong, M. Textor, E. Reimhult, *Small* **5**, 1334 (2009)
- [2] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, *Nanoscale* **3**, 225 (2011)
- [3] R. Hao, J. Yu, Z. Ge, L. Zhao, F. Sheng, L. Xu, G. Li, Y. Hou, *Nanoscale* **5**, 11954 (2013)
- [4] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004)
- [5] A. G. Roca, D. Niznansky, J. Poltiero-Vejpravova, B. Bittova, M. A. González-Fernández, C. J. Serna, M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **105**, 114309 (2009)
- [6] R. Zirbs, A. Lassenberger, I. Vonderhaid, S. Kurzhals, E. Reimhult, *Nanoscale* **7**, 11216 (2015)
- [7] V. C. F. Mosqueira, P. Legrand, J.-L. Morgat, M. Vert, E. Mysiakine, R. Gref, J.-P. Devissaguet, G. Barratt, *Pharm. Res.* **18**, 1411 (2001)
- [8] D. Nordmeyer, P. Stumpf, D. Gröger, A. Hofmann, S. Enders, S. B. Riese, J. Dervede, M. Taupitz, U. Rauch, R. Haag, E. Rühl, C. Graf, *Nanoscale* **6**, 9646 (2014)
- [9] W. Baaziz, B. P. Pichon, S. Fleutot, Y. Liu, C. Lefevre, J.-M. Greneche, M. Toumi, T. Mhiri, S. Bégin-Colin, *J. Phys. Chem. C* **118**, 3795 (2014)
- [10] M. Song, Y. Zhang, S. Hu, L. Song, J. Dong, Z. Chen, N. Gu, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **408**, 114 (2012)
- [11] T. J. Daou, J. M. Greneche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Bégin-Colin, *Chem. Mater.* **20**, 5869 (2008)
- [12] A. K. L. Yuen, G. A. Hutton, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Dalton Trans* **41**, 2545 (2012)
- [13] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage (2003)
- [14] J. Salafranca, J. Gazquez, N. Pérez, A. Labarta, S. T. Pantelides, S. J. Penneycook, X. Batlle, M. Varela, *Nano letters* **12**, 2499 (2012)

- [15] E. Amstad, T. Gillich, I. Bilecka, M. Textor, E. Reimhult, *Nano Letters* **9**, 4042 (2009)
- [16] H. Basti, L. Ben Tahar, L. S. Smiri, F. Herbst, M.-J. Vaulay, F. Chau, S. Ammar, S. Benderbous, *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 248 (2010)
- [17] M. Chanana, S. Jahn, R. Georgieva, J.-F. Lutz, H. Bäumlner, D. Wang, *Chem. Mater.* **21**, 1906 (2009)
- [18] T. Gillich, C. Acikgöz, L. Isa, A. D. Schlüter, N. D. Spencer, M. Textor, *ACS Nano* **7**, 316 (2012)
- [19] M. Lattuada, T. A. Hatton, *Langmuir* **23**, 2158 (2007)
- [20] B. Stein, D. Zopes, M. Schmutde, R. Schneider, A. Mohsen, C. Goroncy, S. Mathur, C. Graf, *Faraday Discuss.* (2015)
- [21] A. Salmanipour, M. A. Taher, *Analyst* **136**, 545 (2011)
- [22] I. U. Vakarelski, C. E. McNamee, K. Higashitani, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **295**, 16 (2007)
- [23] E. Amstad, A. U. Gehring, H. Fischer, V. V. Nagaiyanallur, G. Hahner, M. Textor, E. Reimhult, *J. Phys. Chem. C* **115**, 683 (2010)
- [24] F. A. Cotton, *Advanced inorganic chemistry*, Wiley, New York and Chichester, 6. Auflage (1999)
- [25] M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, *Adv. Mater.* **17**, 1429 (2005)
- [26] Z. P. Chen, Y. Zhang, K. Xu, R. Z. Xu, J. W. Liu, N. Gu, *J. Nanosci. Nanotech.* **8**, 6260 (2008)
- [27] G. Kataby, Y. Kolytyn, A. Ulman, I. Felner, A. Gedanken, *Appl. Surf. Sci.* **201**, 191 (2002)
- [28] K. H. Bae, Y. B. Kim, Y. Lee, J. Hwang, H. Park, T. G. Park, *Bioconjugate Chem.* **21**, 505 (2010)
- [29] L.-S. Lin, Z.-X. Cong, J.-B. Cao, K.-M. Ke, Q.-L. Peng, J. Gao, H.-H. Yang, G. Liu, X. Chen, *ACS Nano* **8**, 3876 (2014)
- [30] S. Mondini, C. Drago, A. M. Ferretti, A. Puglisi, A. Ponti, *Nanotechnology* **24**, 105702 (2013)
- [31] R. C. Stone, B. Qi, D. Trebatoski, R. Jetty, Y. P. Bandera, S. H. Foulger, O. T. Mefford, *J. Mater. Chem. B* **2**, 4789 (2014)
- [32] K. Wagner, T. Seemann, R. Wyrwa, J. H. Clement, R. Müller, S. Nietzsche, M. Schnabelrauch, *AIP Conf. Proc.* **1311**, 28 (2010)
- [33] J. Xie, C. Xu, Z. Xu, Y. Hou, K. L. Young, S. X. Wang, N. Pourmand, S. Sun, *Chem. Mater.* **18**, 5401 (2006)

- [34] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9938 (2004)
- [35] H. B. Na, G. Palui, J. T. Rosenberg, X. Ji, S. C. Grant, H. Mattoussi, *ACS nano* **6**, 389 (2012)
- [36] H. Wei, N. Insin, J. Lee, H.-S. Han, J. M. Cordero, W. Liu, M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **12**, 22 (2011)
- [37] D. K. Nagesha, B. D. Plouffe, M. Phan, L. H. Lewis, S. Sridhar, S. K. Murthy, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B317 (2009)
- [38] E. Amstad, M. Textor, E. Reimhult, *Nanoscale* **3**, 2819 (2011)
- [39] M. D. Shultz, J. U. Reveles, S. N. Khanna, E. E. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2482 (2007)
- [40] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nature methods* **9**, 676 (2012)
- [41] H. G. Becker, R. Beckert, G. Domschke, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 21. Auflage (2001)
- [42] X. Yang, H. Hong, J. J. Grailer, I. J. Rowland, A. Javadi, S. A. Hurley, Y. Xiao, Y. Yang, Y. Zhang, R. J. Nickles, W. Cai, D. A. Steeber, S. Gong, *Biomaterials* **32**, 4151 (2011)
- [43] E. Amstad, H. Fischer, A. U. Gehring, M. Textor, E. Reimhult, *Chem. Eur. J.* **17**, 7396 (2011)
- [44] C. Goroncy, Bachelorarbeit, Freie Universität, Berlin (2010)
- [45] C. Graf, C. Goroncy, P. Stumpf, E. Weschke, C. Boeglin, H. Ronneburg, E. Rühl, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19404 (2015)
- [46] P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, 4. Auflage (2004)
- [47] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, B. Dragnea, *Chem. Mater.* **19**, 3624 (2007)
- [48] L. M. Bronstein, J. E. Atkinson, A. G. Malyutin, F. Kidwai, B. D. Stein, D. G. Morgan, J. M. Perry, J. A. Karty, *Langmuir* **27**, 3044 (2011)
- [49] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. J. Le Jeune, P. Jallet, *J. Colloid Interface Sci.* **212**, 474 (1999)
- [50] R. G. RuizMoreno, A. I. Martinez, C. Falcony, R. Castro-Rodriguez, P. Bartolo-Perez, M. Castro-Roman, *Mater. Lett.* **92**, 181 (2013)

- [51] A. Warland, C. Antoniak, M. Darbandi, C. Weis, J. Landers, W. Keune, H. Wende, *Phys. Rev. B* **85** (2012)
- [52] E. Amstad, A. U. Gehring, H. Fischer, V. V. Nagaiyanallur, G. Hähner, M. Textor, E. Reimhult, *J. Phys. Chem. C* **115**, 683 (2011)
- [53] J. Lim, S. Yeap, H. Che, S. Low, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 381 (2013)
- [54] E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939)
- [55] J. M. Byrne, N. D. Telling, V. S. Coker, R. A. D. Pattrick, G. van der Laan, E. Arenholz, F. Tuna, J. R. Lloyd, *Nanotechnology* **22**, 455709 (2011)
- [56] E. Goering, S. Gold, M. Lafkioti, G. Schütz, *EPL* **73**, 97 (2006)
- [57] E. Goering, M. Lafkioti, S. Gold, G. Schütz, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e249 (2007)
- [58] D. J. Huang, C. F. Chang, H.-T. Jeng, G. Y. Guo, H.-J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi, C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004)
- [59] D. Kim, N. Lee, M. Park, B. H. Kim, K. An, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 454 (2009)
- [60] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 273 (2004)

5. Charakterisierung von Oberflächenrauheiten von Silicananopartikeln mittels Elektronenmikroskopie

Viele Eigenschaften von Nanopartikeln werden durch ihre Oberflächenbeschaffenheit bestimmt. Dabei werden unter dem Begriff Oberfläche jedoch oft verschiedene Parameter wie Funktionalisierung, Rauheit oder Porosität zusammengefasst und nicht immer akkurat voneinander getrennt. Um die in diesem Kapitel untersuchte Rauheit der Nanopartikeln von den anderen Charakteristika klar abtrennen zu können, werden zunächst kurz die Funktionalisierung und Porosität beschrieben.

Die Funktionalisierung von Nanopartikeln gibt an, welche chemischen Gruppen oder Verbindungen sich an der Oberfläche befinden. Durch diese lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften steuern. So ist es möglich, über eine geeignete Funktionalisierung von Nanopartikeln stabile Dispersionen in unterschiedlichen Medien zu erreichen.^[1-3] Zudem kann die Polarität von Nanopartikeln über die Funktionalisierung geändert werden, was einen Transfer von Nanopartikeln in andere Medien ermöglicht.^[3,4] Durch eine passende Funktionalisierung können außerdem spezifische Bindungen von Nanopartikeln an Oberflächen erhalten werden.^[4,5] Die Funktionalisierung wird meist indirekt über Änderungen der Eigenschaften, wie zum Beispiel des Zetapotentials, nachgewiesen.^[3,5] Aber auch ein erfolgreicher Phasentransfer der Nanopartikel von einem Lösemittel in ein an-

deres polares kann als Nachweis für eine erfolgreiche Änderung der Funktionalisierung dieser verwendet werden.^[4,6,7] Eine weitere Möglichkeit, um die Funktionalisierung von Nanopartikeln zu bestimmen, ist die Untersuchung mittels NMR. Hierbei kommt es jedoch durch die gehinderte Rotation der Moleküle zu einer Verbreiterung der Linien. Außerdem ist der Anteil an untersuchbaren Kernen, wie zum Beispiel ^{13}C , sehr gering.^[8] Hinderlich ist zudem, dass keine magnetischen Nanopartikel untersucht werden können. Aber auch mittels Infrarotspektroskopie können Aussagen über die Funktionalisierung von Nanopartikeln getroffen werden.^[9]

Die Porosität eines Partikels gibt das Verhältnis des Volumens von offenen Poren zum Gesamtvolumen des Partikels an,^[10] wodurch ein Nanopartikel mit einer hohen Porosität eine höhere Gesamtoberfläche als ein unporöses besitzt. Meist wird die Porosität mittels Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt, wobei die Fläche pro Masse ermittelt wird.^[11]

Die Rauheit von Nanopartikeln gibt an, wie stark die Abweichung von einer glatten Oberfläche ist. Dieser Begriff bezieht sich nur auf die äußerste Schicht der Nanopartikel. Dabei hat die Rauheit großen Einfluss auf die Eigenschaften von Nanopartikeln. So zeigten Schrade et al., dass glatte Silicananopartikel wesentlich besser von HeLa-Zellen aufgenommen werden als raue, da die höhere Interaktion der rauen Nanopartikel mit der Zelloberfläche die Aufnahme behindert.^[12] Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Aspekt ist das höhere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis (A/V-Verhältnis) von rauen im Vergleich zu identisch großen, glatten Nanopartikeln. Hierbei wird im Gegensatz zur Porosität nur die äußere Oberfläche betrachtet. Es ist zu erwarten, dass die Rauheit sich wesentlich besser zum Vergleich von Systemen hinsichtlich ihrer katalytischen Reaktivität eignet, da hier meist größere Moleküle umgesetzt werden, die nicht alle für die Gasmoleküle zugänglichen Poren erreichen können und somit ein besseres Bild der reaktiven Oberfläche bietet. Dass unterschiedlich große Oberflächen auch bei Nanopartikeln noch Unterschiede in der katalytischen Reaktivität aufweisen, konnten Narayanan

et al. zeigen. Platinnanopartikel mit tetraedrischer Struktur haben aufgrund ihrer größeren Oberfläche eine wesentlich höhere katalytische Reaktivität als sie sphärische Platinnanopartikel der gleichen Größe besitzen.^[13,14] Dieses Beispiel vergleicht zwar unterschiedliche Formen, bei unterschiedlich rauen Nanopartikeln mit identischer Größe ist ein solches Verhalten aber ebenfalls zu erwarten. Auch Schmutde et al. zeigen, dass bei selbst angeordneten, nicht dicht gepackten Silicananopartikeln auf Goldoberflächen die Anordnungen mit rauen Silicananopartikeln beim Trocknen signifikant stabiler ist als Anordnungen mit identisch großen, glatten Silicananopartikeln. Durch die zusätzliche Reibung der rauen Silicananopartikel mit der Goldoberfläche können die lateralen Kapillarkräfte überwunden und ein Aggregieren der Silicananopartikel kann verhindert werden.^[5,15]

Diese Beispiele zeigen, wie wichtig die Rauheit ist und dass dementsprechend eine exakte Quantifizierung zur genauen Charakterisierung des Systems entscheidend ist. Dabei wurde jedoch meist nur eine optische, qualitative Unterscheidung vorgenommen^[12] oder es wurden verschiedene Formen verglichen, wobei die vorhandene Oberfläche über geometrische Überlegungen nur grob bestimmt werden kann.^[13,14] Systematische Studien an identisch großen Nanopartikeln mit unterschiedlichen Rauheiten sowie eine exakte Quantifizierung der Rauheit sind bisher kaum bekannt.^[16]

Ziel dieser Studie war somit die Etablierung einer verlässlichen, universell anwendbaren Methode zur Bestimmung der Rauheit von Nanopartikeln. Dafür wurden zunächst drei Systeme mit unterschiedlich großen Silicananopartikeln dargestellt, bei der anschließend die Rauheit von glatt bis stark rau variiert wurde. Diese wurden anschließend mit einer neuartigen, auf Elektronenmikroskopieaufnahmen basierenden Methode untersucht und die Rauheit der Nanopartikeln ohne weitere Präparationsschritte bestimmt. Die dafür benötigten Probenmengen sind hierbei verschwindend gering. Die erhaltenen Rauheiten wurden anschließend mit anderen Methoden zur Rauheits- oder Porositätsbestimmung wie BET und AFM verglichen.

5.1. Messung und Bestimmung der Rauheit von Nanopartikeln

Im Folgenden soll zunächst erklärt werden, wie die Rauheit und andere Charakteristika einer Oberfläche berechnet werden. Anschließend werden die Methoden vorgestellt, mit denen man diese Werte ermitteln kann.

5.1.1. Berechnung von Rauheiten von Oberflächen

Um die Rauheit von Oberflächen zu bestimmen, muss zunächst ein Höhenprofil von diesen gemessen werden. Mithilfe dieses Profils ist es möglich, eine Verteilung der Höhen zu berechnen, wobei je nach Zielsetzung unterschiedliche Parameter bestimmt werden können. Ein solch exemplarisches Höhenprofil ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

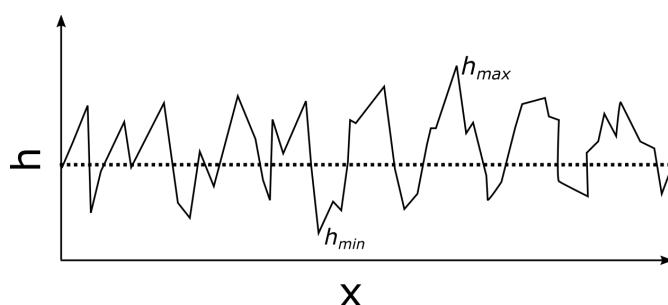


Abbildung 5.1.: Exemplarisches Höhenprofil und messbare Parameter.

Zunächst wird eine Mittellinie (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 5.1) bestimmt, wobei die Summe der Höhen aller Punkte des Höhenprofils gleich null ist. Davon kann dann zunächst das arithmetische Mittel R_a der ermittelten Höhen h bestimmt werden (siehe Gleichung 5.1).^[17,18]

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h| \quad (5.1)$$

R_a hat jedoch den Nachteil, dass bei einer großen Anzahl von Messpunkten größere Ausreißer heraus gemittelt werden können, wodurch die Oberfläche glatter erscheint. Um mögliche Ausreißer höher zu gewichten, wird daher meist die quadrati-

sche Rauheit R_{RMS} (eng. *root mean square*) verwendet (siehe Gleichung 5.2).^[5,17-21]

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h^2} \quad (5.2)$$

Außerdem kann die maximale Profilhöhe h_{max} (siehe Gleichung 5.3 und Abbildung 5.1) und die maximale Profiltiefe h_{min} (siehe Gleichung 5.4 und Abbildung 5.1) eines Systems ermittelt werden, wobei hierbei die Abweichung vom Mittelwert R_a bestimmt wird.^[17]

$$h_h = h_{max} - R_a \quad (5.3)$$

$$h_t = |h_{min} - R_a| \quad (5.4)$$

Die Differenz der beiden wird als die maximale Ausdehnung eines Profils p_{max} bezeichnet (siehe Gleichung 5.5).^[17]

$$p_{max} = h_{max} - h_{min} \quad (5.5)$$

Es muss jedoch beachtet werden, dass es mit diesen Werten nicht möglich ist, Aussagen über die Verteilung der Täler und Spitzen zu tätigen. Oberflächen können somit identische Rauheiten haben, die Anzahl der Spitzen und Täler kann sich jedoch stark unterscheiden.^[17,19]

5.1.2. Methoden zur Bestimmung der Rauheit

Um die Rauheiten von Oberflächen zu beurteilen, gibt es direkte und indirekte Methoden. Zu den direkten zählen die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) und die Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunnel microscopy*, STM). Hierbei wird das Oberflächenprofil direkt bestimmt, indem die auf einem mittels Piezokristall beweglichen Probenstisch montierte Oberfläche mit einer Spitze abgetastet wird, wodurch die Rauheit umgehend ermittelt werden kann. Bei den indirekten Methoden wird meist eine andere Größe ermittelt, welche dann zur Abschätzung der Rauheit verwendet wird. Damit ist es nur möglich,

Vergleiche zu ziehen, die Bestimmung von Absolutwerten der Rauheit ist aus unterschiedlichsten Gründen hingegen nicht durchführbar. Zu den indirekten Methoden kann man die Elektronenmikroskopie und die Absorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Messungen) zählen. Im Folgenden wird auf die verschiedenen Methoden genauer eingegangen.

5.1.2.1. Direkte Bestimmung von Rauheiten mittels AFM und STM

Das STM erstellt ein Höhenprofil einer Oberfläche, indem die STM-Spitze diese in einem wenige nm großen Abstand abtastet und dabei einen Tunnelstrom aufzeichnet, wofür diese Oberfläche jedoch selbst leitend sein muss.^[22] Sollte die zu untersuchende Oberfläche, wie die in dieser Arbeit verwendeten Silicananopartikel, selbst nicht leitend sein, so kann eine Messung durch vorherige Bedampfung mit einer wenige nm dicken Goldschicht ermöglicht werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass es dabei zu einer Glättung der Oberfläche kommt und die Rauheit verfälscht wird.

Das AFM hingegen benötigt keine leitende Oberfläche. Hier wird die Abstand der Messspitze zur Oberfläche über die Auslenkung einer Feder, an deren Ende sich die Spitze befindet, bestimmt (siehe Kapitel 2.5.3).^[22] Aber auch bei dieser Methode müssen einige Dinge beachtet werden. So ist AFM für die Bestimmung von Rauheiten planarer Oberflächen prädestiniert, wobei auch Auflösungen, zumindest in der Höhe, im Ångströmbereich erreicht werden können.^[23] Da stets nur relative Höhenunterschiede gemessen werden, kann die Bestimmung der Rauheit eines Körpers mitunter stark durch Unebenheiten der darunterliegenden Oberfläche beeinträchtigt werden.^[24-26] Es muss außerdem sichergestellt werden, dass die Nanopartikel fest an die Oberfläche binden, da diese sonst während der Messung verschoben werden könnten. Den größten Einfluss auf Messungen an runden Partikeln hat jedoch der sogenannte Spitzenumhüllungseffekt (engl. *tip convolution effect*), der durch die Geometrie und Ausdehnung der AFM-Spitze entsteht. Dieser ist in Abbildung 5.2 aufgezeigt.

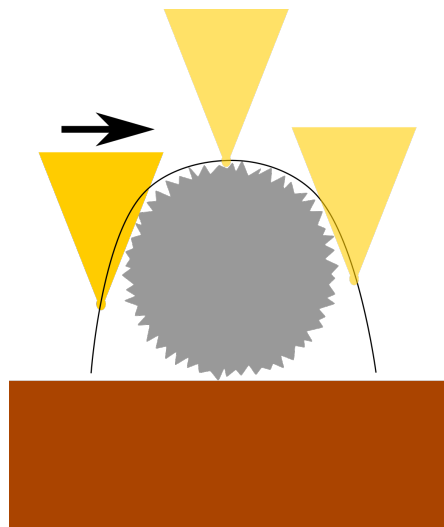


Abbildung 5.2.: Probleme bei AFM-Messungen: Spitzenumhüllungseffekt.

Dadurch kommt es zu zwei Problemen. Erstens kann die Nadel maximal 50% der Oberfläche des Objektes untersuchen, da alle Punkte, die unterhalb der breitesten Ausdehnung liegen, nicht erreicht werden können. Zudem kommt es zu einer scheinbaren Verbreiterung des zu untersuchenden Objekts. Diese ist umso stärker, je größer der Durchmesser der AFM-Spitze im Verhältnis zu dem zu untersuchenden Objekts ist. Ebenso ist die laterale Auflösung durch den Spitzenradius beschränkt. Sobald der Abstand zwischen zwei Objekten auf der Probe kleiner ist als der Spitzenradius können diese nicht mehr als einzelne Objekte identifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die bestimmte Höhe mit den von anderen Messmethoden wie TEM übereinstimmte, es bei der Breite jedoch zu Verzerrungen kommt, die bis zu 30% größere Werte ergaben.^[27] Auch kann es sein, dass zu untersuchende Höhen, deren Abstand geringer als der Durchmesser der AFM-Spitze ist, nicht vollständig abgebildet werden können. Dies würde zu einer Glättung des Höhenprofils führen.^[28]

AFM wurde in der Vergangenheit häufig genutzt um die Größe von Nanopartikeln zu bestimmen, da diese nicht durch den zuvor beschriebenen Spitzenumhüllungseffekt beeinflusst werden. Dabei konnten Delvallee et. al. und Ocwieja et.al. zeigen, dass die bestimmte Höhe von sphärischen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 30-80 nm mit dem mittels Elektronenmikroskopie bestimmten Durchmesser

übereinstimmt.^[24,29] Paik et al. untersuchten die Topographie von Polypropylen-nanopartikeln (Durchmesser von 40 bis 500 nm) mittels AFM und konnten dabei zeigen, dass mit zunehmender Größe auch die Rauheit (RMS = 0,6 - 7,8 nm) dieser zunimmt.^[18] Christensen et al. zeigen, dass es mittels AFM ebenfalls möglich ist, die Rauheiten von 30 nm großen Caseinmicellen (RMS \approx 1,5 nm) zu bestimmen.^[19]

5.1.2.2. Indirekte Bestimmungen von Rauheiten mittels TEM, SEM und BET

Mittels eines Elektronenmikroskops ist es prinzipiell möglich, Aussagen über die Rauheit von Nanopartikeln zu treffen und verschiedene Nanopartikel zu vergleichen. Während man beim TEM nur sozusagen das Profil eines Nanopartikels sieht, vermitteln SEM-Aufnahmen einen plastischen Eindruck von Nanopartikeln.^[5] Es ist teilweise möglich, vor allem wenn die Partikel sehr groß sind und eine hohe Rauheit aufweisen, über die Helligkeit einer SEM-Aufnahme ein Höhenprofil zu erstellen.^[16] Absolute Rauheiten lassen sich auf diese Weise nicht bestimmen.^[18] Hierzu tragen verschiedene Effekte bei. Zum einen tritt der sogenannte Flächenneigungskontrast auf. Hier gilt, je geringer der Winkel zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und der Probenoberfläche ist, desto mehr Sekundärelektronen werden emittiert. Zum anderen gibt es den Kantenkontrast, der dazu führt, dass Kanten, die nach außen zeigen, besonders hell erscheinen. Ursache hierfür ist, dass durch dünnere Bereiche an den Kanten die Chance der Elektronen, hier auszutreten, höher ist. Kanten, die nach innen zeigen, erscheinen deswegen dunkler als die sie umgebenden Flächen. Das ist auch der Grund, warum mikrorauere Oberflächen generell heller erscheinen als glatte. Zudem sind Flächen, die in Richtung des Detektors zeigen, heller als abgeneigte, da Elektronen von letzteren nicht vollständig den Detektor erreichen. Außerdem kann es zu Aufladungseffekten kommen, die die Helligkeit eines Objektes erhöhen.^[30]

Prinzipiell sollte es auch möglich sein, mittels BET-Messungen Nanopartikel hinsichtlich ihrer Rauheit zu vergleichen, da mit zunehmender Rauheit auch die Oberfläche pro Masse des Nanopartikels zunimmt. Dafür sollten jedoch folgende Bedin-

gungen gelten. Zunächst müssten die Nanopartikel möglichst wenig Poren aufweisen, da diese ebenfalls zu der bestimmten Oberfläche beitragen.^[31,32] Des Weiteren sollten die zu untersuchenden Nanopartikel dieselbe Größe besitzen, da mit zunehmender Größe die Oberfläche pro Masse abnimmt.^[33] Zudem ist für Silicananopartikel ein nicht zu vernachlässigendes Problem, dass für eine Bestimmung der Rauheit aus BET-Daten die Dichte der Partikel bekannt sein muss, welche mit Werten zwischen von 1,6 bis 2,0 g/cm³ zu finden ist.^[33-35] Grund hierfür könnten unterschiedliche Synthesewege sein, wodurch es zu unterschiedlichen Vernetzungsgraden im Silicananopartikel kommt.

5.2. Experimentalteil

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrer Verwendung mit 8%-iger Flusssäure gewaschen, um vorhandene Nukleationskeime zu entfernen.

5.2.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Chemikalien. Diese wurden ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet.

Tabelle 5.1.: Verwendete Chemikalien für die Synthese von Silicananopartikeln

| Chemikalie | Zulieferer | Qualität | Bemerkung |
|--|---------------|----------|-------------------------------|
| Ammoniaklösung | Roth | | NH ₃ -Gehalt = 25% |
| <i>L</i> -Arginin | Sigma-Aldrich | ≥ 98% | |
| Cyclohexan | Roth | ≥ 99,5% | |
| Ethanol | Berkel AHK | ≥ 99,2% | entwässert, unvergällt |
| 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTS) | Sigma-Aldrich | 95% | unter Argon gelagert |
| Methanol | Sigma-Aldrich | ≥ 99,8% | |
| Natriumhydroxid | Grüssing | 99% | |
| Octadecyltrimethoxysilan (ODS) | Aldrich | 90% | unter Argon gelagert |
| Tetraethylorthosilicat (TEOS) | Aldrich | 98% | unter Argon gelagert |
| Reinstwasser | Millipore | | 18,2 MΩ, 25°C |

5.2.2. Synthese der Silicananopartikel

5.2.2.1. Synthese von ca. 23 nm großen Silicananopartikeln als Kernsystem

Diese Synthese von Silicakernen wurde nach einer Vorschrift von Hartlen et al. durchgeführt.^[36]

In einem 50 mL-Kolben werden 51 mg *L*-Arginin (0,3 mmol) in 40 mL Reinstwasser gelöst und auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden vorsichtig nacheinander 2,25 mL Cyclohexan und 2,75 mL TEOS (12,4 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wird vorsich-

tig für 20 h bei 60° C gerührt, wobei darauf zu achten ist, dass es nicht zu einer Vermischung der Phasen kommt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die polare, untere Phase wird für die weiteren Reaktionen ohne sonstige Reinigungsschritte verwendet.

5.2.2.2. Synthese von Silicananopartikeln mittels Pumpensynthese

Die folgende Reaktion ist eine Modifikation der Vorschrift von Reculosa et al.,^[37] wobei diese ohne die Verwendung von Silicananopartikeln als Wachstumskeime auskommt.

In einem 250 mL-Kolben werden 100 mL Ethanol mit 22 mL wässriger Ammoniaklösung versetzt. Zu dieser Lösung wird ein definiertes Volumen (siehe unten) der wässrigen Phase aus der Hartlen-Synthese gegeben. In einem weiteren Gefäß werden 10 mL TEOS mit 40 mL Ethanol vermischt und mit einer Rate von 0,13 mL/min mittels einer peristaltischen Pumpe (*REGLO Digital* von Ismatec) zur Dispersion gegeben, wobei diese stark gerührt wurde. Nach beendeter Zugabe wird die Dispersion noch mindestens 14 h gerührt. Die erhaltenen Nanopartikeldispersionen müssen nicht aufgereinigt werden und können auch Monate später für weitere Wachstumsschritte genutzt werden.

Für die Synthese von 76 ± 4 nm großen Silicananopartikeln wurden 30 mL der wässrigen Phase aus der Hartlen-Synthese verwendet, für die 225 ± 9 nm großen Nanopartikel 1,11 mL. Diese wurden wie oben beschrieben umgesetzt.

Für die Synthese von Silicananopartikeln mit 474 ± 10 nm Durchmesser werden 18,6 mL einer ethanolischen Dispersion 231 ± 8 nm großer Silicananopartikel verwendet, die analog der 225 ± 9 nm großen Nanopartikel mittels Pumpensynthese dargestellt wird. Diese werden zu einer Mischung aus 100 mL Ethanol und 22 mL wässriger Ammoniaklösung hinzugegeben. Anschließend wird ein Gemisch aus 7,31 mL TEOS in 40 mL Ethanol mit einer Rate von 0,065 mL/min hinzugegeben und mindestens 14 h gerührt. Die resultierenden Silicananopartikel werden

einmal mittels Zentrifugation (4000 g, 10 min) aufgereinigt, anschließend, wie die anderen Proben auch, in einer 18%-igen Lösung von Ammoniakwasser in Ethanol redispergiert, wobei eine Konzentration von 13,4 g/mL eingestellt wurde.

5.2.2.3. Aufwachsen von Schalen mit einstellbarer Rauheit auf die Silicananopartikel

Für die Synthese unterschiedlich rauer Partikel werden 18,6 mL (\approx 250 mg Silicananopartikel) der Silicananopartikeldispersion (76 nm, 225 nm oder 474 nm Durchmesser, siehe Abschnitt 5.2.2.2) in 25 mL Ethanol mit 4,1 mL Ammoniaklösung versetzt. Über eine Pumpe wird dann eine Mischung aus TEOS, ODS und Ethanol (siehe Tabelle 5.2) mit einer Zugaberate von 0,046 mL/min hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Probe noch 1 h weiter gerührt und anschließend mittels Zentrifugation aufgereinigt. Die 100 nm großen Silicananopartikel werden 1 h bei 7000 g zentrifugiert, für die anderen Systeme wird die Zeit bei identischer Drehzahl entsprechend reduziert.

Tabelle 5.2.: Benötigte Volumina von TEOS, ODS und Ethanol zum Aufwachsen von Schalen mit verschiedener Rauheit auf Silicananopartikel

| Probe | V _{TEOS} [mL] | V _{ODS} [mL] | V _{Ethanol} [mL] |
|-------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| <i>100S</i> | 1,2 | 0 | 4,8 |
| <i>100M</i> | 0,830 | 0,176 | 3,7 |
| <i>100R</i> | 0,620 | 0,297 | 3,7 |
| <i>250S</i> | 0,552 | 0 | 2,8 |
| <i>250M</i> | 0,380 | 0,081 | 2,8 |
| <i>250R</i> | 0,285 | 0,135 | 1,5 |
| <i>500S</i> | 0,250 | 0 | 1,0 |
| <i>500M</i> | 0,172 | 0,037 | 1,0 |
| <i>500R</i> | 0,129 | 0,061 | 1,0 |

5.2.3. Probencharakterisierung

5.2.3.1. Elektronenmikroskopie

Zur Größenbestimmung mittels Elektronenmikroskopie wurden die Proben auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz (Quantifoil Carbon support Films 9 nm, Cu 400 nm mesh) getropft und trocken gelassen. Für die Auswertung der Bilder wurde die Software *FIJI*^[38] genutzt.

TEM-Aufnahmen wurden an einem Zeiss EM 902-Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen, wobei die Beschleunigungsspannung 80 kV betrug. Um Strahlungsschäden an den rauen Silikananopartikeln zu vermeiden, wurden die Bilder innerhalb von maximal 10 s aufgenommen.

STEM- oder SEM-Aufnahmen wurden an einem Hitachi SU 8030 durchgeführt, wobei die Beschleunigungsspannung bei 30 kV lag.

5.2.3.2. AFM

AFM Bilder wurden mit einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop des Typs Nanowizard® III von JPK Instruments AG aufgenommen, wobei es sich um ein *Scanning-Probe-AFM* handelt. Es wurden Messspitzen des Typs OMCL-AC240TS von Olympus verwendet. Diese weisen eine nominelle Federkonstante von 2 N/m und Resonanzfrequenz von 70 kHz. Die Länge der Spitze beträgt 14 μm und der Apex-Radius ist 7 nm. Die Aufnahmen wurden überwiegend im Tapping-Modus mit einer Auflösung von 512*512 Pixeln oder 256*256 Pixeln aufgezeichnet. Lediglich bei großen Silikananopartikeln wurden zusätzlich Bilder im *Quantitative-Imaging*-Modus aufgenommen.

5.2.3.3. BET-Messungen

Für die BET-Messungen wurden zunächst Nanopartikeldispersionen eingetrocknet. Anschließend wurden die Proben für 12 h bei 80 °C an einen MasterPrep von Quantachrome Instruments im Vakuum entgast. Die so aktivierten Proben wur-

den bei 77 K mit Stickstoff oder Argon an einem Quadrasorb SI von Quantachrome Instruments vermessen.

5.2.3.4. TGA-Messungen

Für die TGA-Messungen wurden die Proben ebenfalls vorher getrocknet. Anschließend wurden die Proben in Gegenwart von Sauerstoff an einem Mettler Toledo TGA 1 Star thermal Instrument mit einer Heizrate von 10 K/min vermessen.

5.2.3.5. Dynamische Lichtstreuung

Für die dynamische Lichtstreuung wurden verdünnte Nanopartikeldispersionen (ca. 0,1-1 mg/mL) in Ethanol hergestellt und ungefiltert an einem Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments Ltd. bei einer Wellenlänge von 532 nm vermessen.

5.3. Verwendete Nanopartikelsysteme

Die für diese Modellstudie zu verwendeten Nanopartikel müssen folgende Bedingungen erfüllen:

Hohe Sphärizität Nanopartikel besitzen im Gegensatz zu planaren Oberflächen eine Krümmung, wodurch es zunächst schwerer ist, die Rauheit vom Untergrund zu unterscheiden. Werden jedoch hoch sphärische Nanopartikel verwendet, so ist es unter der Annahme eines Kreises möglich, die Rauheit von der Krümmung getrennt zu betrachten. Je sphärischer die verwendeten Nanopartikel sind, desto geringer ist hierbei der Fehler. Somit sollten die verwendeten Nanopartikel nahezu perfekte Kugeln sein.

Universelle Syntheseroute Um eine neue Methode evaluieren zu können, muss die dafür verwendete Synthese zum einen unterschiedlich große Nanopartikel ohne starke Änderungen der sonstigen Bedingungen, zum Beispiel Temperatur oder Zusammensetzung der Lösung, liefern. Zum anderen sollte die verwendete Methode auch Ausbeuten im Grammbereich ermöglichen, da verschiedene, teilweise destruktive Analysen an diesen Proben durchgeführt werden müssen, bei denen mehrere hundert Milligramm verbraucht werden. Es wäre zudem von Vorteil, wenn die verwendeten Substanzen und Vorstufen preiswert und einfach zugänglich wären.

Raue Schale Es muss möglich, sein auf die sphärischen Nanopartikel eine definierte, raue Schale, ebenfalls in einem Maßstab im Grammbereich, aufzuwachsen. Hierbei wäre es zudem von Vorteil, wenn die Schale aus einem ähnlichen Material wie der Kern bestehen würde und die Anforderungen an die Synthese möglichst einfach wären.

Kristalline Metall- oder Metalloxidnanopartikel besitzen beim Wachstum sogenannte Vorzugsrichtungen, wodurch eine Vielzahl spezieller Formen wie zum Beispiel Sterne^[39], Stäbe^[40] oder Würfel^[41] erst möglich werden. Durch die Ausbildung dieser Facetten reduziert das Nanopartikel seine freie Oberflächenenergie, reine Sphären sind jedoch nicht direkt zugänglich. Erst durch zum Beispiel post-

synthetisches Ätzen ist es möglich, perfekte Sphären zu erhalten.^[42] Zudem sind die Ausbeuten meist gering und das Aufwachsen einer definierten rauen Schale ist nicht möglich. Eine weitere Alternative wären organische Nanopartikel wie zum Beispiel aus Polystyrol.^[43] Diese lassen sich im großen Maßstab und über einen weiten Größenbereich hoch sphärisch darstellen. Das Aufwachsen einer rauen Schale gestaltet sich hingegen problematisch.

Silicananopartikel hingegen erfüllen die oben genannten Bedingungen. Da sie als amorphe Nanopartikel, im Gegensatz zu kristallinen Nanopartikeln, beim Wachsen keine Vorzugsrichtungen besitzen, sind die synthetisierten Nanopartikel hoch sphärisch.^[3,37] Auch ist die gewählte Synthese, die im folgenden Abschnitt noch genauer erklärt wird, einfach durchzuführen und dabei können preiswerte Ausgangsmaterialien verwendet werden, die zu Ausbeuten von monodispersen Silicananopartikel im Grammbereich innerhalb von nicht einmal zwei Tagen führen. Auf diese Weise kann unter nahezu identischen Reaktionsbedingungen eine raue Schale aufgewachsen werden. Silicananopartikel sind zudem im Elektronenmikroskop ausreichend stabil, sodass mit ihnen Analysen der Oberflächenstruktur möglich sind.

5.3.1. Synthese der Silicananopartikel

Für diese Studie wurden Silicananopartikel mit unterschiedlich rauen Oberflächen dargestellt, die einen Durchmesser von 100 nm, 250 nm und 500 nm aufweisen sollten. Dafür wurden zunächst jeweils ca. 30 nm kleine Silicananopartikel synthetisiert, auf die anschließend unterschiedlich raue Schalen aufgewachsen wurde. Obwohl es eine Vielzahl von Synthesen von Silicananopartikeln gibt, liefern die meisten nur monodisperse Silicananopartikel in einem eingeschränkten Größenbereich^[37] oder benötigen viele Wachstumsschritte.^[5,15,36] Aus diesem Grund wurde eine Synthese entwickelt, die es ermöglicht, Silicananopartikel mit einem Durchmesser von 50 nm bis 300 nm in einem Wachstumsschritt, 500 nm große Silicananopartikel in zwei Wachstumsschritten darzustellen. Dabei sind aufwendige, zeitintensive Reinigungsschritte nicht notwendig. Abbildung 5.3a zeigt den gewählten Synthesepfad.

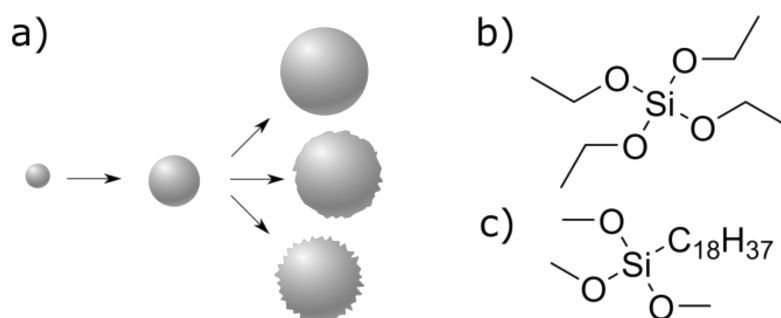


Abbildung 5.3.: Synthesepfad der Silicananopartikel für die Oberflächenstudien: a) Synthese von ca. 23 nm großen Silicananopartikel nach Hartlen et al.,^[36] die anschließend zur nächst höheren Stufe mittels einer Synthese nach Reculosa et al.^[37] gewachsen werden. Anschließend wird mittels unterschiedlicher ODS-Konzentrationen die Rauheit der Partikel eingestellt. Struktur von b) TEOS und c) ODS.

Hierbei wurden zunächst kleine Silicananopartikel dargestellt, die dann mittels eines pumpenkontrollierten Wachstumsschritts auf die benötigte Größe (70 nm, 220 nm und 470 nm) gewachsen wurden. Anschließend wurden mit derselben Synthese unterschiedlich raue Schalen aufgewachsen, wobei dabei das Verhältnis von Tetraethylorthosilicat (TEOS, siehe Abbildung 5.3b) und Octadecyltrimethoxysilan (ODS, siehe Abbildung 5.3c) variierte. ODS agierte hierbei als sogenanntes *Porogen*, wobei es Poren in die Nanopartikel generierte.^[44] Nach He et al. bilden die apolaren Octadecylreste Micellen, während die Silicagruppen kondensieren, wodurch Poren generiert werden.^[45] Da in dieser Studie nur eine dünne Schale mit ODS aufgewachsen wurde, sollte der Porenanteil gering sein. Die nicht geschlossenen Poren der Oberfläche sorgten aber für eine höhere Rauheit dieser.

Im ersten Schritt wurden nach einer Synthese von Hartlen et al. ca. 23 nm große Silicananopartikel hergestellt.^[36] Hierbei wurde die Vorstufe TEOS (siehe Abbildung 5.3b) in Cyclohexan gelöst und auf eine *L*-Arginin-haltigen Wasserphase geschichtet. Dadurch kam es zu einer gleichmäßigen Abgabe von TEOS in die wässrige Phase, was zu einem gleichmäßigen Wachstum der Silicananopartikel führte. Durch den Einsatz der relativ schwachen Base *L*-Arginin musste diese Lösung für 20 h bei 60 °C gerührt werden. Über weitere, identische Wachstumsschritte wäre es möglich gewesen, Silicananopartikel mit Durchmessern um die 130 nm zu

erreichen,^[15,36] jedoch besitzen so synthetisierte Silicananopartikel eine raue Oberflächenmorphologie. Dies ist dahingehend ungünstig, da verschiedene Rauheiten verglichen werden sollten und die notwendigen Syntheseschritte nach Stöber et al. zum Glätten den Durchmesser stark erhöht hätten,^[36,46] wodurch die glatten Silicananopartikel nicht mehr direkt mit den rauen vergleichbar gewesen wären. Deswegen und wegen der zuvor benötigten Vielzahl von Wachstumsschritten ist diese Synthese sehr zeitintensiv, wobei die Ausbeute gerade innerhalb der ersten Wachstumsphasen sehr gering ist.^[5,36] Aus diesem Grund wurden nach der Synthese nach Hartlen et al. nur Kerne dargestellt, die dann weiter umgesetzt worden sind.

Die Synthese nach Reculosa et al. ermöglicht es, in einem Wachstumsschritt monodisperse, sphärisch glatte Silicananopartikel mit einem Durchmesser von 500 nm darzustellen.^[37] Auch die Ausbeuten sind hier sehr hoch. So können in einem 250 ml-Kolben mehrere Gramm an Silicananopartikeln innerhalb eines Tages dargestellt werden. Dabei wird in einem Kolben eine ammoniakhaltige Ethanollösung vorgelegt, zu der mittels einer Pumpe eine Lösung aus TEOS und Ethanol zugegeben wird. Silicananopartikel mit einem geringeren Durchmesser als 500 nm sind nur durch eine Verringerung der Menge an zugegebenen TEOS zu erhalten, was zu einem starken Rückgang der Ausbeute führt. Aus diesem Grund ist die Darstellung kleinerer Silicananopartikel mit dieser Synthese nicht zielführend.

Bei der hier verwendete Studie wurden zunächst Silicananopartikel als Kerne mithilfe einer Synthese nach Hartlen et al. dargestellt,^[36] wobei anschließend definierte Volumina der wässrigen Phase direkt in einer Synthese nach Reculosa et al. umgesetzt wurden.^[37] Das in der Lösung enthaltenen *L*-Arginin konnte bei den weiteren Wachstumsschritten vernachlässigt werden, da zum einen die im letzteren Schritt verwendete Base Ammoniak wesentlich stärker als *L*-Arginin war und zum anderen auch die Menge an *L*-Arginin mit maximal 2,5 mmol/L im Vergleich zum Ammoniak, ca. 2000 mmol/L, verschwindend gering war. Die Größe der resultierenden Silicananopartikel konnte mithilfe der eingesetzten Volumina der wässrigen

Phase der Kernsynthese nach Hartlen et al. eingestellt werden. Diese wird auch durch Abbildung A.7 im Anhang bestätigt. Hierbei gilt, je größer das eingesetzte Volumen an Kernpartikeldispersion, das heißt die Anzahl an Kernpartikeln, ist, desto kleiner werden die resultierenden Silicananopartikel, wobei im ersten Schritt monodisperse, sphärische Silicananopartikel mit einem Durchmesser von 50 nm bis 300 nm dargestellt werden konnten. Mit einem weiteren analogen Syntheseschritt, bei dem ca. 250 nm große Silicananopartikel als Kerne eingesetzt wurden, konnten auch Silicananopartikel bis 500 nm Durchmesser synthetisiert werden.

Neben der einfachen Durchführbarkeit besitzt diese Synthese noch weitere Vorteile. Die beschriebene Darstellung zeichnet sich durch einen geringen Zeitaufwand aus. So können große Mengen an Partikeln innerhalb von zwei Tagen dargestellt werden, wobei am ersten Tag die Kernpartikel-Dispersion angesetzt wird und über Nacht rührt. Danach kann die Lösung direkt umgesetzt werden und die Silicananopartikel sind nach knapp zwei Tagen fertig. Eine Aufreinigung ist nicht notwendig, da die Silicananopartikel in der ammoniakhaltigen Ethanollösung stabil sind. Eine Aggregation der Partikel mit der Zeit konnte nicht beobachtet werden. Zudem sind die Kosten dieser Synthese gering. Wenn man nur eine Art an Silicananopartikeln mit einer definierten Rauheit und Größe synthetisieren möchte, kann man diese Synthese sogar schrittweise in einem Kolben durchführen, da die Verhältnisse an Ethanol und Ammoniak immer gleich sind. Außerdem konnten testweise durch die Zugabe eines an (3-Aminopropyl)trimethoxysilan gekoppeltes Fluoresceinisothiocyanats direkt fluoreszierende Silicananopartikel in ebenfalls diesen hohen Ausbeuten, das heißt mehreren Gramm, dargestellt werden (siehe Abbildung A.8 im Anhang).

5.3.2. Übersicht der verwendeten Silicananopartikel

Mittels der oben beschriebenen Synthese wurden zunächst die Kerne nach Hartlen et al. dargestellt. Danach wurden unterschiedliche Volumina der wässrigen Phase (30 mL für ca. 75 nm und 1,1 mL für 230 nm große Silicananopartikel) in einer pumpenkontrollierten Synthese umgesetzt. Um 460 nm große Silicananopartikel

zu erhalten, wurden 18,6 mL der Dispersion der 230 nm großen Silicananopartikel direkt in einer zweiten Pumpensynthese umgesetzt. In Abbildung 5.4 sind die so gewonnenen Silicananopartikel mit verschiedenen Durchmessern gezeigt.

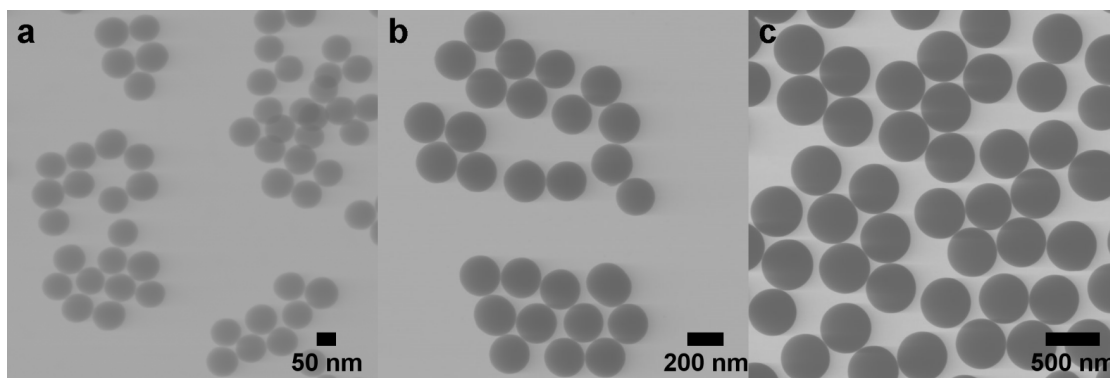


Abbildung 5.4.: STEM-Aufnahmen verschieden großer Silicananopartikel, die mittels der Pumpensynthese dargestellt wurden. Durchmesser: a) 76 ± 4 nm b) 228 ± 9 nm und c) 459 ± 10 nm.

Anschließend wurden die Silicananopartikel mit je drei unterschiedlichen Rauheiten aus den 76 nm, 228 nm und 459 nm großen Silicananopartikeln dargestellt. Dafür wurden mit der oben beschriebenen Synthese und ohne Aufreinigung mit verschiedenen TEOS/ODS-Verhältnissen verschieden raue, 15 nm dicke Schalen aufgewachsen. Während für die glatten Partikel (*100G*, *250G* und *500G*) kein ODS hinzugefügt wurde, besitzen die mittelrauen (*100M*, *250M* und *500M*) einen ODS-Anteil von 10% und die rauen Silicananopartikel (*100R*, *250R* und *500R*) einen ODS-Anteil von 20% der eingesetzten Menge an Silicaten im Wachstumschritt der Schale. ODS hat im Gegensatz zum sonst häufig verwendeten Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)^[47,48] den Vorteil, dass es selbst bei hohen ODS-Konzentrationen nicht zur Ausbildung großer, sichtbarer Poren kommt, welche vor allem für die BET-Messungen problematisch wären, da diese zusätzliche Oberfläche im Partikel generieren würde. Auch eine nachträgliche Anätzung zur Generierung von rauen Partikeloberflächen mittels Natriumborhydrid wäre nicht zielführend, da die so gewonnenen rauen Nanopartikel kleiner als die zugehörigen glatten wären und die geätzten Silicananopartikel eine wesentlich undefinierte Form aufweisen würden als direkt gewachsene.^[49]

5.3.2.1. 100 nm große Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit

Zunächst werden die 100 nm großen Silicananopartikel untersucht (siehe TEM- und SEM-Aufnahmen in Abbildung 5.5), die aus 76 ± 4 nm großen Silicananopartikeln dargestellt wurden. Um die Struktur der Oberfläche abbilden zu können, wird hier nur eine geringe Anzahl an Silicananopartikeln in hoher Auflösung gezeigt. Im Anhang befinden sich Übersichtsbilder dieser und der größeren Partikel (siehe Abbildung A.9), die mehr Silicananopartikel zeigen und somit die geringe Polydispersität verdeutlichen.

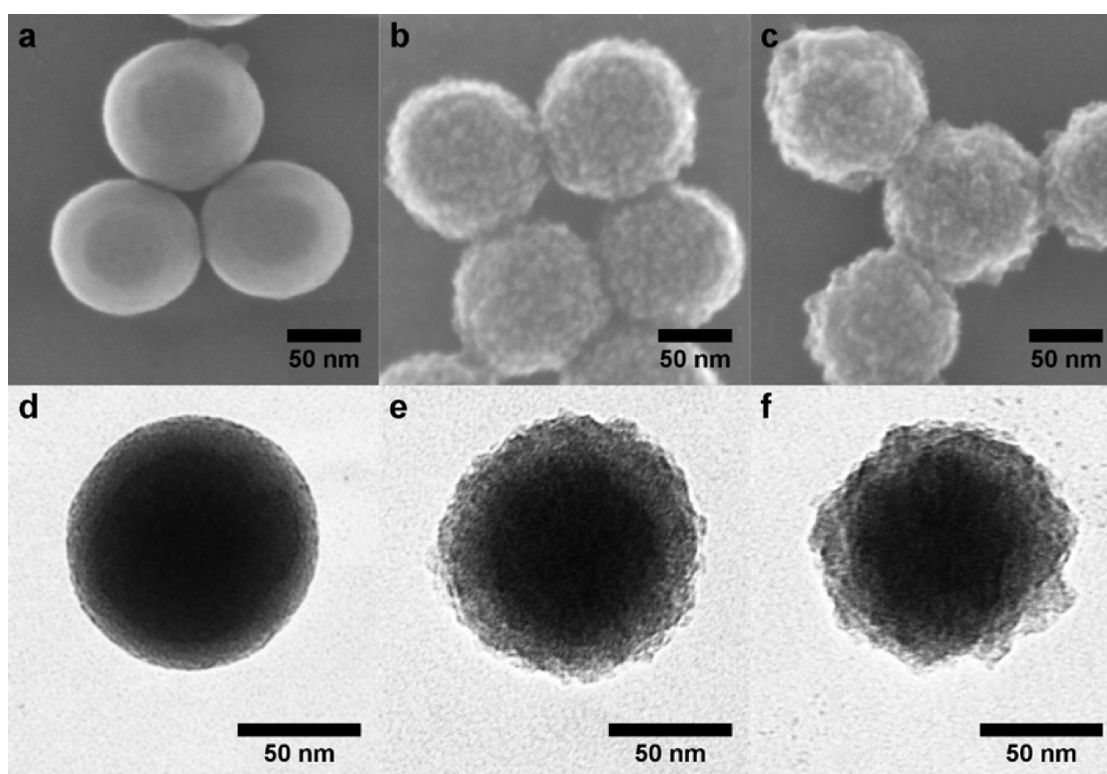


Abbildung 5.5.: SEM- (oben) und TEM-Aufnahmen (unten) der 100 nm großen Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit: a,d) *100G*, b,e) *100M* und c,f) *100R*.

Beim Betrachten der Elektronenmikroskopieaufnahmen kann man mit steigender ODS-Konzentration auch eine Zunahme der Rauheit erkennen. Durch die SEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.5a-c) bekommt man einen plastischen Eindruck von der Struktur der Silicananopartikel. Die TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.5d-f) bilden die Silhouette der Silicananopartikel ab und zeigen damit nur die Rauheit in einer Ebene der Silicananopartikel, wobei diese ungefähr auf der Höhe des halben Durchmessers liegt.

5.3.2.2. 250 nm große Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit

Beim direkten Vergleich der 250 nm großen Silicananopartikel (siehe Abbildung 5.6) mit den 100 nm großen fällt auf, dass die Rauheit der Partikel aus den Proben *250M* und *250R* wesentlich schwächer ausgeprägt ist als bei *100M* und *100R* (siehe Abbildung 5.5).

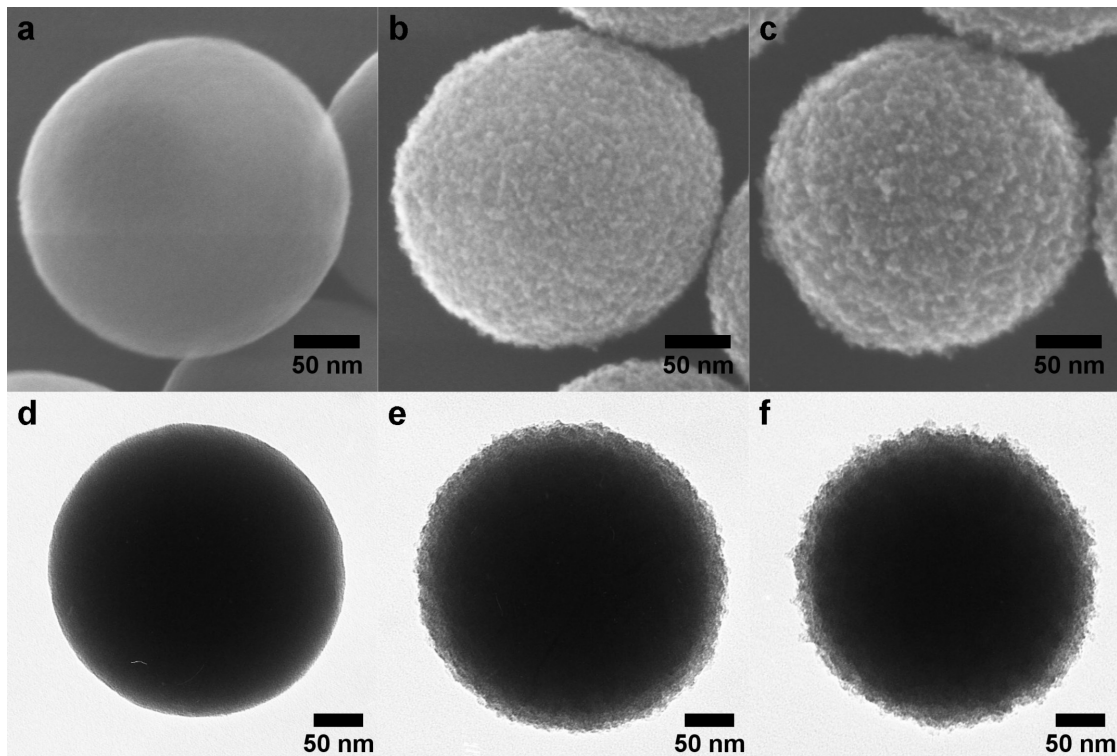


Abbildung 5.6.: SEM- (oben) und TEM-Aufnahmen (unten) der 250 nm großen Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit: a,d) *250G*, b,e) *250M* und c,f) *250R*.

Beim Betrachten der SEM-Aufnahmen kann man sehen, dass die Partikel der Probe *250G* eine glatte Oberfläche besitzen, wogegen die Partikel der Proben *250M* und *250R* schon eine deutliche Oberflächenstruktur besitzen. Auch ist die Rauheit der Probe *250M* im Vergleich zu den Partikeln der Probe *250R* geringer ausgeprägt. Es scheint jedoch, dass die Probe *250M* eine geringere Höhe in ihrer Rauheit besitzt, diese im Vergleich zu den Partikeln der Probe *250R* aber viel feiner und auch die Anzahl der Erhebungen höher ist. Hier kann man ein generelles Problem bei der Höhenquantifizierung mittels SEM-Aufnahmen erkennen. Ein Verfahren, bei dem die Helligkeit in direkter Beziehung zur Höhe der Nanopartikel gesetzt

werden kann, ist, wie zuvor erwähnt, nicht möglich, da die Helligkeit und damit die Plastizität der abgebildeten Objekte von verschiedenen Faktoren abhängt. So kann es, wie in Abbildung 5.6b deutlich zu sehen, zu einer ungleichmäßigen Beleuchtung kommen, da sich der Detektor nicht direkt über der Probe befindet, sondern seitlich versetzt ist. Bei den TEM-Aufnahmen (siehe Abbildungen 5.6d-f) kann man bei den Partikeln der Probe *250G* eine sehr glatte Oberfläche erkennen, wobei diese auch vereinzelte Erhebungen und leichte Unförmigkeiten besitzt. Diese sind jedoch in der Anzahl und Ausprägung wesentlich geringer als bei den Nanopartikeln der Proben *250M* und *250R*. Auch beim Vergleich zwischen diesen beiden fällt auf, dass die Rauheit der Nanopartikel denen Probe *250M* wesentlich feiner ist und auch die maximale Erhebung der Spitzen kleiner ist als bei den der Probe *250R*.

5.3.2.3. 500 nm große Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit

Die größten Silicananopartikel dieser Studie haben einen Durchmesser von 500 nm (siehe Abbildung 5.7). Hier ist die Rauheit im Verhältnis zur Größe der Silicananopartikel gering, weswegen die Rauheit auf den Elektronenmikroskopieaufnahmen schwer zu sehen ist.

Die Probe *500G* besitzt sowohl auf den SEM- (Abbildung 5.7a) als auch auf den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.7d) eine sehr glatte Oberfläche. Die Proben *500M* (Abbildung 5.7b,e) und *500R* (Abbildung 5.7c,f) dagegen haben eine strukturierte Oberfläche. Jedoch fällt es sowohl anhand der SEM- als auch der TEM-Aufnahmen schwer, Unterschiede zu erkennen. Beim Vergleich der TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.7e,f) kann man jedoch bei der Probe *500R* eine leicht höher ausgeprägte Struktur als bei der Probe *500M* erkennen. Außerdem ist die Rauheit bei den 100 nm Silicananopartikeln im Verhältnis zu ihrer Partikelgröße noch vergleichsweise hoch und fällt hier umso mehr auf.

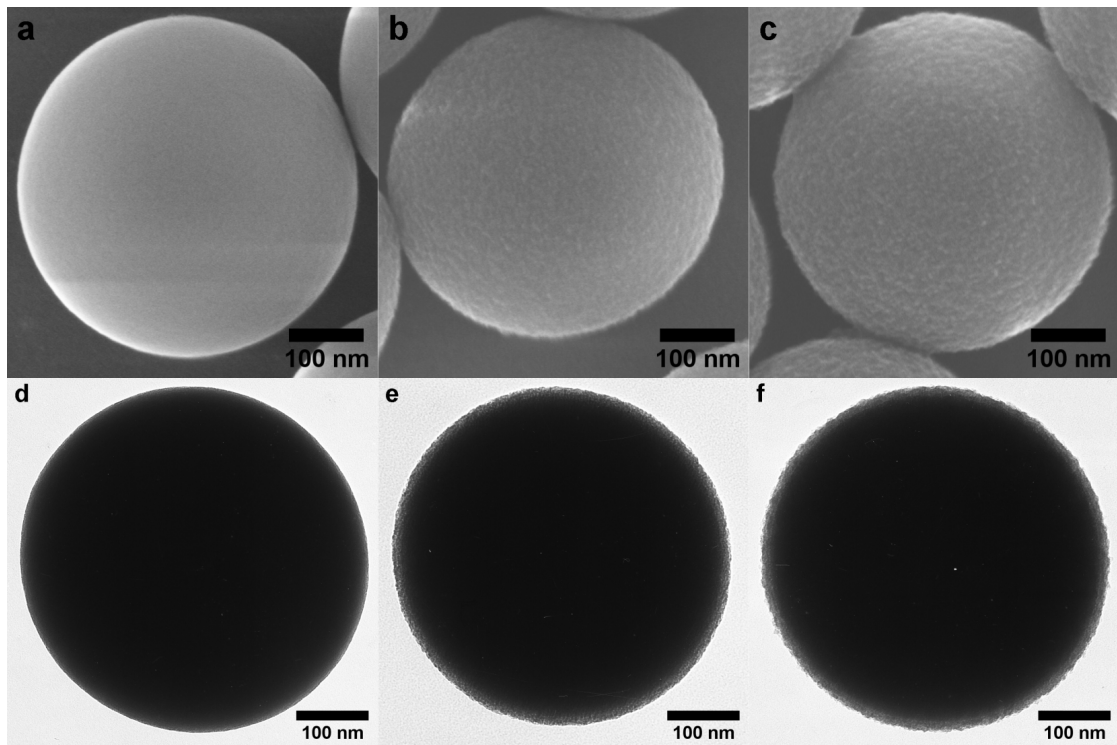


Abbildung 5.7.: SEM- (oben) und TEM-Aufnahmen (unten) der 500 nm großen Silicananopartikel mit unterschiedlicher Rauheit: a,d) 500G, b,e) 500M und c,f) 500R.

5.3.3. Charakterisierung der verwendeten Proben

Für alle in Rauheitsstudien untersuchten Silicananopartikel sowie für die genutzten Kernsysteme der jeweiligen Größe (Kürzel K) wurden der Durchmesser mittels STEM (d_{STEM}), die daraus resultierende Polydispersität PD sowie der hydrodynamische Durchmesser d_{hydro} und der Polydispersitätsindex PDI bestimmt. Außerdem wurde der Masseverlust Δ_m bei 800 °C in sauerstoffhaltiger Luft mittels TGA bestimmt, um den Einbau von ODS zu quantifizieren. Tabelle 5.3 zeigt die ermittelten Werte.

Es kann mittels der bestimmten Durchmesser d_{STEM} gezeigt werden, dass innerhalb einer Größe (100 nm, 250 nm und 500 nm) die Silicananopartikel trotz unterschiedlicher Oberflächenmorphologien in ihrer Größe nahezu identisch sind. Vor allem bei den 100 nm Proben ist das elementar wichtig, da schon kleine Unterschiede im Durchmesser zu stark unterschiedlichen Partikeloberflächen führen würden.

Tabelle 5.3.: Überblick über die Durchmesser, die Größenverteilungen und den Masseverlust Δ_m der verwendeten Silicananopartikel.

| Probe | d_{STEM} [nm] | PD [%] | d_{hydro} [nm] | PDI | Δ_m [%] |
|-------------|-----------------|----------|------------------|-----------------|----------------|
| <i>100K</i> | 76 ± 4 | 5,2 | 86 ± 1 | <0,05 | 13 |
| <i>100G</i> | 108 ± 4 | 3,6 | 110 ± 1 | <0,05 | 12 |
| <i>100M</i> | 108 ± 5 | 4,0 | 115 ± 1 | <0,05 | 23 |
| <i>100R</i> | 108 ± 7 | 6,0 | 165 ± 2 | $0,07 \pm 0,02$ | 29 |
| <i>250K</i> | 228 ± 9 | 3,6 | 223 ± 3 | <0,05 | 13 |
| <i>250G</i> | 256 ± 12 | 4,7 | 260 ± 6 | <0,05 | 13 |
| <i>250M</i> | 258 ± 12 | 4,7 | 257 ± 5 | <0,05 | 16 |
| <i>250R</i> | 260 ± 10 | 3,5 | 263 ± 3 | <0,05 | 21 |
| <i>500K</i> | 459 ± 8 | 1,6 | 507 ± 7 | $0,13 \pm 0,04$ | 13 |
| <i>500G</i> | 490 ± 10 | 1,9 | 590 ± 11 | <0,05 | 14 |
| <i>500M</i> | 491 ± 8 | 1,7 | 568 ± 4 | <0,05 | 15 |
| <i>500R</i> | 489 ± 8 | 1,7 | 588 ± 14 | <0,05 | 17 |

Dies könnte zum Beispiel bei den späteren BET-Messungen problematisch werden, da die Partikel bei einer Abweichung um nur 2 nm schon eine um 4% größere Oberfläche besitzen. Außerdem kann man die hier verwendeten Systeme als nahezu monodispers bezeichnen, da die Partikel der Probe *100R* mit 6% die höchste Streuung der Durchmesser besitzen und die Polydispersität PD mit steigender Partikelgröße auch noch weiter abnimmt.

Um festzustellen, ob die synthetisierten Silicananopartikel in Dispersion einzeln, das heißt monodispers, vorliegen, wurden DLS-Messungen durchgeführt. Bei den 100 nm und 250 nm großen Partikeln besitzen lediglich die Partikel der Probe *100R* einen erhöhten hydrodynamischen Durchmesser. Als Ursache wird hierfür die hohe Beladung mit apolaren Octadecylgruppen angenommen, wodurch die Silicananopartikel weniger stabil im polaren Ethanol sind. Die Partikel könnten partiell aggregieren, um ihre Oberfläche zu reduzieren. Dennoch scheinen nicht viele Aggregate in Lösung vorhanden zu sein, da der hydrodynamische Durchmesser nur minimal gegenüber dem TEM-Durchmesser erhöht ist und die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers mittels Lichtstreuung stark empfindlich gegenüber Aggregaten ist. Der Radius einer Probe geht mit der sechsten Potenz in die

Streuintensität ein,^[50,51] sodass schon eine kleine Anzahl an Aggregaten zu einer starken Veränderung der bestimmten hydrodynamischen Durchmesser führt.^[51] Für alle 100 nm und 250 nm großen Nanopartikel sind jedoch die mittels DLS bestimmten *PDI* klein, sodass man von monodispersen Systemen und somit von einer geringen Zahl an Aggregaten ausgehen kann. Die Proben der 500 nm großen Silicananopartikel zeigten generell höhere hydrodynamische Durchmesser. Es wird hier dennoch von einer Dispersion mit wenigen Aggregaten ausgegangen, da für die 500 nm großen Silicananopartikel noch geringe *PDI* gemessen wurden.

Mittels thermogravimetrischen Analysen wurde der Einbau des ODS überprüft. Hierbei wurden die Silicananopartikel ohne ODS als Vergleichssystem gewählt. Wird ODS in die Silicananopartikel eingebaut, so wird dieses bei hohen Temperaturen zersetzt und sorgt somit für einen größeren Masseverlust Δ_m im Vergleich zu den glatten Silicananopartikeln. Anhand der Temperatur, bei der Δ_m sich ändert, kann man zudem Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der zu untersuchenden Silicananopartikel ziehen. Dafür wurden die Proben mit einer Rampe von 3 K/min erhitzt und dabei konstant die Masse der Probe bestimmt (siehe Abbildung 5.8).

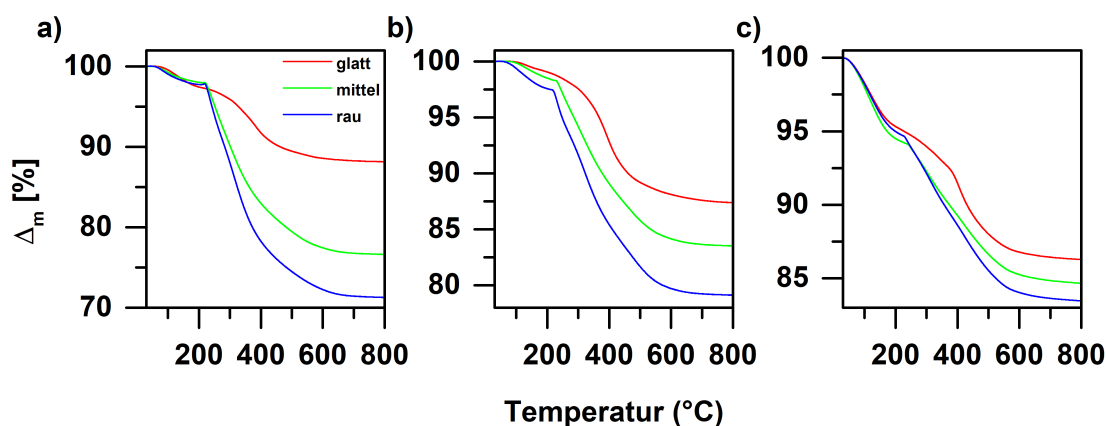


Abbildung 5.8.: TGA-Messungen der verwendeten Silicananopartikel: a) 100 nm, b) 250 nm und c) 500 nm.

Dabei zeigte sich, dass für alle Proben die relative Masse Δ_m mit zunehmendem ODS-Gehalt abnimmt, wodurch der erfolgreiche Einbau des ODS gezeigt wird. Bei den 100 nm großen Silicananopartikeln entspricht das Aufwachsen einer 15 nm dicken Silicaschale der größten relativen Volumenzunahme von allen Proben. Hier

entspricht die Masse der eingesetzten Kerne der Masse der aufgewachsenen Silicaschale, wodurch die Silicaschale 50% der Gesamtmasse der Silicananopartikel entspricht. Bei den größeren Silicananopartikeln ist dieser Anteil wesentlich geringer, da die Schale bei den 250 nm Silicananopartikeln nur noch 39%, bei den 500 nm sogar nur noch 26% der Masse der Nanopartikel ausmacht.

Es kommt bei den Silicananopartikeln im Bereich von 30-130 °C zur Elimination von absorbiertem Wasser, gefolgt von der Abspaltung von gebundenem Wasser in Form von Silanolgruppen (>400 °C).^[52,53] Zudem kann es bei höheren Temperaturen auch zur Abspaltung von nicht umgesetzten Ethylgruppen des eingesetzten TEOS kommen.^[53] Es ist jedoch zu beachten, dass die Werte stark von Messparametern wie der Heizrate oder der Gegenwart von Schutzgas abhängen und deswegen Vergleiche mit der Literatur nicht trivial sind.^[52,53]

Beim Vergleichen der TGA-Kurven der glatten Proben fällt auf, dass alle drei Systeme ungefähr 13% der Masse beim Erwärmen auf 800 °C verlieren. Außerdem besitzen alle Proben, die ODS enthalten, ab 220 °C einen starken Masseverlust. Man kann somit erkennen, dass ab diesem Zeitpunkt die Zersetzung des organischen Rests beginnt. Da der Octadecylrest im Unterschied zum Ethylrest direkt an das Silizium gebunden ist, kann dieser bei der Synthese nicht abgespalten werden, wodurch es hier zu einer Verbrennung kommt. Auch vorhandene Ethylreste bei nicht vollständig hydrolysierten TEOS würden sich demnach vorher zersetzen und zum Masseverlust beitragen. Beim Betrachten der glatten Proben ist kein signifikanter Masseverlust erkennbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass kaum Ethylgruppen eingebaut worden sind. Das ist auch bei den stark basischen Reaktionsbedingungen und der damit begünstigten Hydrolyse des TEOS nicht zu erwarten. Es ist zudem zu erwähnen, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser Δ_m immer kleiner wird.

Die Darstellung von Silicananopartikeln mit höheren ODS-Konzentrationen (50%) ist prinzipiell möglich, jedoch waren die resultierenden Silicananopartikel stark

hydrophob, da sie sich nur noch in Chloroform redispersieren ließen. Außerdem besaßen die so dargestellten Silicananopartikel keine sphärische Form mehr (siehe Abbildung 5.9), da es hier während der Synthese vermutlich zur Ausbildung großer Micellen der Octadecylreste gekommen ist und somit eine geordnetes, sphärisches Wachstum nicht mehr gegeben war.

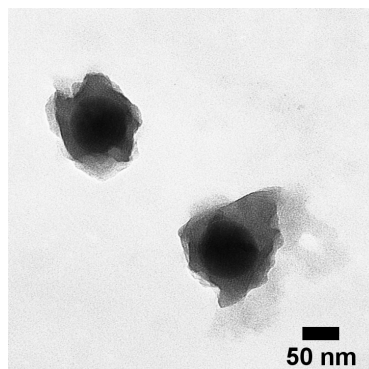


Abbildung 5.9.: Extrem raue Silicananopartikel

Da letzteres jedoch eine Anforderung an das Modellsystem war, wurden diese Silicananopartikel nicht weiter untersucht, obwohl so Partikel dargestellt werden konnten, die ein Δ_m von über 50% besaßen. Beim Betrachten der Abbildung 5.9 kann man zudem das Kernpartikel erkennen, das eine höhere Massendichte besitzt als die ODS-haltige Schale.

5.4. Bestimmung der Oberflächenstruktur von Silicananopartikeln mittels Elektronenmikroskopie

Nachdem nun neun Modellsysteme vorgestellt und charakterisiert wurden, soll im Folgenden gezeigt werden, wie es mittels einfacher Elektronenmikroskopieaufnahmen möglich ist, die Rauheit von Nanopartikeln zu bestimmen. Die beschriebene Methode ist sowohl geräte-, als auch probenunabhängig und kann somit universell eingesetzt werden. Zudem sind die Anforderungen an die Probenpräparation minimal, da schon meistens nach der Synthese Nanopartikeldispersionen auf einem Probenhalter getrocknet werden, um anschließend die Nanopartikel hinsichtlich ihrer Form und Größe zu charakterisieren.

5.4.1. Anforderungen an die Probenaufnahme

Dass die hier beschriebene Methode universell ist, zeigt sich schon daran, dass alle Aufnahmen in dieser Arbeit an einem über 25 Jahre alten Elektronenmikroskop mit Negativfilm durchgeführt wurden. Auch besitzt dieses TEM eine Beschleunigungsspannung von 80 kV, wodurch es nicht in die Kategorie der hochauflösenden Elektronenmikroskope fällt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Proben bei der gleichen Vergrößerung von 85 000 aufgenommen. Es zeigte sich jedoch, dass es bei zu langen Bestrahlungen mit dem Elektronenstrahl zu Veränderungen der Silicananopartikeln kam (siehe Abbildung 5.10).

Durch die hohe Energie des Elektronenstrahls, der auf die Silicananopartikel wirkt, erhitzen sich diese und beginnen zu schmelzen. Dadurch verlieren die Silicananopartikel ihre Oberflächenstruktur und wachsen zusammen. Zudem sind in Abbildung 5.10b auch Veränderungen des Trägermaterials Kohlenstoff (siehe schwarzer Pfeil) zu erkennen, welche eine spätere Bestimmung des Hintergrundes erschweren. Deswegen wurde bei der Aufnahme der Silicananopartikel wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde der Probenhalter nach einer Stelle abgesucht, an der Silicanano-

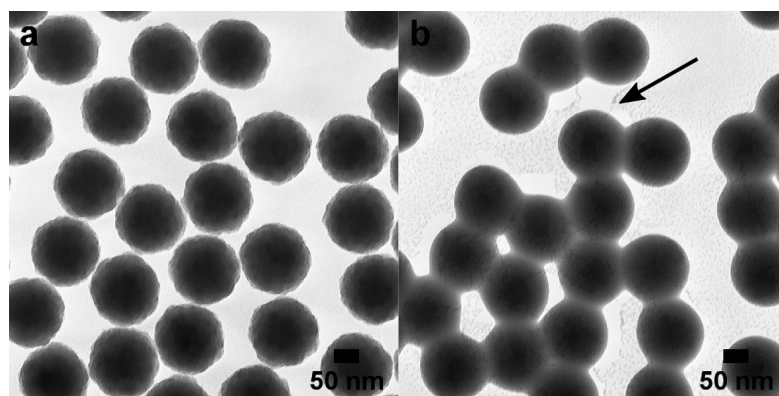


Abbildung 5.10.: Strahlenschäden an Silicananopartikeln: a) Aufnahme der Silicananopartikel, die nur eine kurze Zeit dem Elektronenstrahl ausgesetzt waren und b) dieselbe Stelle nachdem der Elektronenstrahl mit der höchsten Intensität des TEM für ca. 30 s darauf gestrahlt hatte.

partikel vereinzelt vorlagen. Anschließend wurden an einer dazu leicht versetzten Position alle Einstellungen wie Schärfe und Beleuchtung durch Regulierung der Intensität des Elektronenstrahls vorgenommen. Danach wurde zur Stelle mit den vereinzelt Silicananopartikeln zurückgefahren, die Einstellungen wurden kurz überprüft und die Aufnahme wurde gemacht. Durch dieses Vorgehen waren die Silicananopartikel maximal 10 s dem Elektronenstrahl ausgesetzt, der auch eine geringere Intensität besaß als in Abbildung 5.10b. Dadurch wurden mögliche Verformungen der Oberfläche durch den Elektronenstrahl weitestgehend vermieden.

Nach dem Entwickeln der Negative wurden diese mit einer Auflösung von 600 dpi eingescannt. In dieser Vergrößerung entspricht ein Pixel ca. 0.5 nm und somit auch der garantierten Punktauflösung des Mikroskops (0.5 nm). Eine höhere Auflösung beim Scannen sollte vermieden werden, da die Größe eines Pixels nur künstlich reduziert wird, jedoch keine weiteren Informationen gewonnen werden können. Bei Mikroskopen mit CCD-Kamera entfällt dieser Schritt natürlich. Höhere Vergrößerungen, zum Beispiel 140 000-fach, sind an dem in dieser Arbeit verwendeten Mikroskop möglich, jedoch können zum einen schon durch leichteste Probenbewegungen Unschärfen auftreten, zum anderen sind die 500 nm Silicananopartikel zu groß, um diese bei dieser Vergrößerung vollständig auf einem Negativ abzubilden. Der besseren Vergleichbarkeit halber wurden alle Proben bei der oben genannten 75 000-fachen Vergrößerung aufgenommen.

5.4.2. Datenbearbeitung mittels *FIJI*

In dieser Arbeit wurden alle nun folgenden Schritte mit dem Programm *FIJI* durchgeführt.^[38] *FIJI* ist eine Modifikation des weit verbreiteten Programms *ImageJ*,^[54] wobei *FIJI* für *Fiji is just ImageJ* steht, jedoch durch zusätzliche Analyseroutinen einen höheren Funktionsumfang als *ImageJ* bietet. Dennoch sind die folgenden Schritte (siehe Abbildung 5.11) universell und auch mit anderen Programmen durchzuführen.

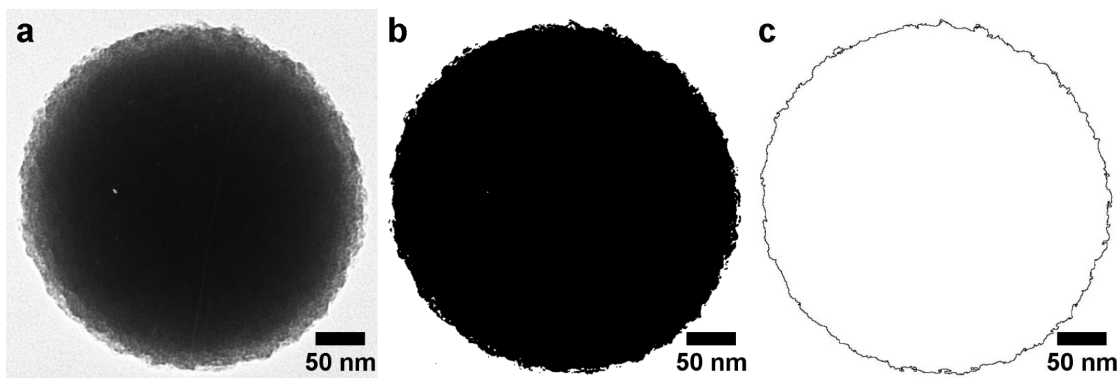


Abbildung 5.11.: Schritte der Bildbearbeitung zur Bestimmung der Oberflächenrauheit: a) Freistellen des zu untersuchenden Nanopartikels, b) Umwandlung in ein binäres Bild durch Festlegung einer Helligkeitsschwelle und c) Analyse und Bestimmung des Umfangs mittels *FIJI*.^[38]

Zunächst wurden die einzelnen Partikel einer Aufnahme ausgeschnitten, sodass nur wenig Hintergrund um das einzelne Partikel übrig bleibt (siehe Abbildung 5.11a). Da es sowohl zu einer ungleichmäßigen Ausleuchtung des Negatives am Mikroskop während der Aufnahme als auch zu Schwankungen in der Dicke des Kohlenstofffilms kommen kann, wurden die Partikel freigestellt, indem ein sogenannter Hintergrundwert über eine Helligkeitsschwelle festgelegt wird. Alle Pixel die eine niedrigere Helligkeit als diesen Wert aufweisen, werden als Hintergrund definiert und weiß gesetzt, alle anderen schwarz (siehe Abbildung 5.11b). Somit besitzt das Bild nur schwarze und weiße Pixel, weswegen man ein solches auch als Binärbild bezeichnet. Erst durch diesen Schritt ist eine computergestützte Bildanalyse möglich. Anschließend werden die Nanopartikel mit *FIJI* detektiert und analysiert.

5.4.3. Bestimmung des Umfangs von unterschiedlich rauhen Silicananopartikeln

Zunächst wurde der Umfang U_{direkt} der Silicananopartikel mittels *FIJI* bestimmt. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass der so ermittelte Umfang U_{direkt} der glatten Silicananopartikel viel größer war als der Umfang eines entsprechenden Kreises mit dem berechneten Radius. Aus diesem Grunde wurde ein Ausschnitt eines so bestimmten Umfangs vergrößert dargestellt (siehe Abbildung 5.12).

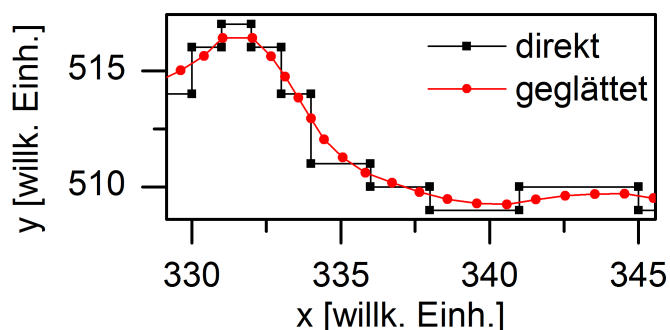


Abbildung 5.12.: Ausschnitt aus einem direkt von *FIJI* bestimmten Umfang sowie der nachträglich geglättete Umfang.

Beim Vergleich der beiden Kurven fällt auf, dass die Kurve des Umfangs U_{direkt} eine eckige Struktur besitzt. Da es sich bei den Aufnahmen um digitale Bilder handelt, werden die Koordinaten der Pixel gespeichert. Ein Pixel ist ein quadratisches Gebilde, sodass bei der Bestimmung des Umfangs aus dem eingescannten Negativ entlang der Kante gemessen wird (siehe schwarze Linie Abbildung 5.12). Dabei ergibt sich jedoch folgendes Problem: Um die Datenmenge gering zu halten, speichert *FIJI* nur Pixel in der Auswahl ab, an denen sich die Richtung ändert (siehe schwarze Quadrate in 5.12). Somit werden Pixel nicht gespeichert, die auf einer Geraden liegen, was bei der späteren Bestimmung der Rauheit das Ergebnis verfälschen würde. Um dies zu umgehen, wurde die Glättungsfunktion (*smooth*-Funktion) in *FIJI* verwendet, bei der immer über die Position drei nebeneinanderliegender Pixel gemittelt wird (siehe rote Linie in Abbildung 5.12). Dadurch wird der Pixelcharakter der Abbildung entfernt,^[55] der durch das Speichern des Bildes entstanden ist. Zudem werden die gespeicherten Punkte der Auswahl dadurch äquidistant, was für

die folgenden Berechnungen von Vorteil ist. Es ist sinnvoll, das Glätten direkt in *FIJI* durchzuführen, da andernfalls Probleme beim nachträglichen Glätten entstehen können, weil die Punktdichte beim Speichern, wie bereits erwähnt, reduziert wird.

Um den Einfluss des Glättens zu ermitteln, ist in Tabelle 5.4 der direkt bestimmte Umfang U_{direkt} aus *FIJI* dem bestimmten Umfang nach dem Glätten U_{FIJI} gegenübergestellt. Dieser Wert wurden dem zu erwartenden Umfang aus dem mittleren Radius \bar{r} gegenübergestellt, wobei das Verhältnis p_U beider Umfänge berechnet wurde (siehe Gleichung 5.6). Die Bestimmung des mittleren Radius \bar{r} wird später erklärt (siehe Gleichung 5.11 auf Seite 155), die daraus bestimmten Umfänge werden der Übersichtlichkeit halber schon einmal hier gezeigt.

$$p_U = \frac{U_{\text{FIJI}}}{2\pi\bar{r}} = \frac{U_{\text{FIJI}}}{U_{\bar{r}}} \quad (5.6)$$

Tabelle 5.4.: Vergleich des Umfanges der glatten Silicananopartikel vor (U_{direkt}) und nach (U_{FIJI}) der Glättung mit dem Umfang $U_{\bar{r}}$ eines Kreises mit dem dazugehörigen Radius sowie die Darstellung des Verhältnis p_U .

| Probe | U_{direkt} [nm] | U_{FIJI} [nm] | $U_{\bar{r}}$ [nm] | p_U |
|-------------|--------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| <i>100G</i> | 360 ± 20 | 330 ± 10 | 330 ± 10 | $1,01 \pm 0,01$ |
| <i>100M</i> | 480 ± 30 | 410 ± 20 | 340 ± 10 | $1,21 \pm 0,05$ |
| <i>100R</i> | 580 ± 160 | 450 ± 50 | 340 ± 30 | $1,34 \pm 0,10$ |
| <i>250G</i> | 880 ± 60 | 790 ± 20 | 780 ± 20 | $1,02 \pm 0,02$ |
| <i>250M</i> | 1230 ± 120 | 1000 ± 70 | 780 ± 20 | $1,29 \pm 0,09$ |
| <i>250R</i> | 1330 ± 120 | 1110 ± 80 | 780 ± 10 | $1,41 \pm 0,10$ |
| <i>500G</i> | 1600 ± 20 | 1510 ± 20 | 1500 ± 20 | $1,004 \pm 0,002$ |
| <i>500M</i> | 1890 ± 110 | 1660 ± 70 | 1480 ± 20 | $1,12 \pm 0,05$ |
| <i>500R</i> | 2030 ± 80 | 1750 ± 60 | 1480 ± 20 | $1,18 \pm 0,04$ |

Zunächst werden die glatten Proben miteinander verglichen, da hier kein durch zusätzliche Rauheit erhöhter Umfang zu erwarten ist. Dabei ist der direkt bestimmte Umfang U_{direkt} 6% bis 11% höher als der aus dem gemittelten Radius \bar{r} bestimmte Umfang $U_{\bar{r}}$. Der geglättete Umfang U_{FIJI} ist nahezu identisch mit dem berechneten

Kreis $U_{\bar{r}}$, was auch den Erwartungen entspricht, da die Proben eine hohe Sphärizität besitzen (vgl. Abbildung A.9 a, d und g). Somit konnte gezeigt werden, dass es mithilfe des Glättens möglich ist, den Umfang von Nanopartikeln zu bestimmen, und es wird verdeutlicht, wie wichtig das Glätten ist, um realistische Daten zu erhalten.

Wenn man p_U als Maß für die Rauheit nimmt, so kann für alle Proben gezeigt werden, dass diese mit steigender ODS-Konzentration zunimmt. Besonders bei den 500 nm-Proben bietet sich dieses Verfahren an, da, wie vorher erwähnt, eine Unterscheidung der Rauheit der Proben *500M* und *500R* mittels Elektronenmikroskopieaufnahmen optisch nur schwer möglich war. Beim Vergleichen von p_U kann man sehen, dass die Probe *500G* nahezu keine Abweichung vom perfekten Kreis hat, die *500M*-Partikel 12% mehr Oberfläche haben und die der Probe *500R* sogar 18%. Somit erhält man einen Wert, der mit der Rauheit der Partikel zusammenhängt, denn je rauer die Oberfläche von Nanopartikeln ist, desto größer sind der bestimmte Umfang U_{FIJI} und die ermittelte Abweichung p_U zum Umfang eines idealen Kreises mit dem zugehörigen Radius.

5.4.4. Bestimmung der Gesamtoberfläche von unterschiedlich rauen Silicananopartikeln

Im Folgenden soll nun die Gesamtoberfläche der Nanopartikel bestimmt werden. Dafür wird zunächst aus dem ermittelten Umfang U_{FIJI} der Radius r_U eines dazugehörigen Kreises ermittelt (siehe Gleichung 5.7).

$$r_U = \frac{U_{FIJI}}{2\pi} \quad (5.7)$$

Aus diesem wird anschließend die Oberfläche O_{FIJI} einer dazugehörigen Kugel mit dem Radius r_U ermittelt (siehe Gleichung 5.8).

$$O_{FIJI} = 4\pi r_U^2 = \frac{U_{FIJI}^2}{\pi} \quad (5.8)$$

Um die Zunahme der Oberflächen besser quantifizieren zu können, wird das Verhältnis p_O gebildet (siehe Gleichung 5.9). In Tabelle 5.5 sind die so bestimmten Werte gegenübergestellt.

$$p_O = \frac{A_U}{4\pi\bar{r}^2} - 1 = \frac{r_U^2}{\bar{r}^2} - 1 \quad (5.9)$$

Tabelle 5.5.: Ermittelte Parameter für die Bestimmung der Nanopartikeloberfläche.

| Probe | r_U [nm] | O_{FIJI} [nm ²] | p_O [%] |
|-------------|------------|-------------------------------|-------------|
| <i>100G</i> | 53 ± 2 | 35 000 ± 1 000 | 1,8 ± 0,1 |
| <i>100M</i> | 65 ± 3 | 53 000 ± 3 000 | 47 ± 3 |
| <i>100R</i> | 72 ± 8 | 65 000 ± 7 000 | 79 ± 10 |
| <i>250G</i> | 126 ± 3 | 198 000 ± 4 000 | 3,7 ± 0,1 |
| <i>250M</i> | 160 ± 11 | 320 000 ± 30 000 | 66 ± 5 |
| <i>250R</i> | 176 ± 12 | 390 000 ± 30 000 | 102 ± 8 |
| <i>500G</i> | 240 ± 2 | 720 000 ± 6 000 | 0,90 ± 0,01 |
| <i>500M</i> | 264 ± 11 | 870 000 ± 40 000 | 25 ± 1 |
| <i>500R</i> | 278 ± 9 | 970 000 ± 30 000 | 38 ± 2 |

Dabei wird ersichtlich, dass bei allen Silicananopartikeln der zum Umfang korrespondierende Radius zunimmt, was bei einer zunehmenden Rauheit auch zu erwarten wäre. Bei den glatten Proben ist der Radius r_U ähnlich dem bestimmten Radius \bar{r} , was daran liegt, dass der gemessene dem erwarteten Umfang entsprechen hat. Der zugehörige Umfang r_U nimmt für die 100 nm Proben um fast 80% zu, bei den 250 nm verdoppelt sich dieser sogar. Lediglich bei den 500 nm Proben ist dieser Effekt nicht mehr so stark, da hier der Einfluss der Oberfläche aufgrund der zunehmenden Größe geringer wird. In Abbildung 5.13 sind die Verhältnisse p_O aufgetragen. Somit konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche von Nanopartikeln mittels Elektronenmikroskopie bestimmt werden kann.

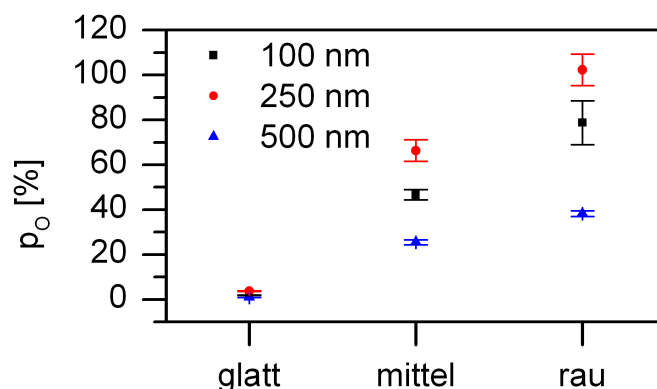


Abbildung 5.13.: Übersicht über die Oberflächenzunahme der Silicananopartikel.

5.4.5. Bestimmung der Rauheit von unterschiedlich rauen Silicananopartikeln

Die so ermittelte Abweichung vom idealen Umfang sowie die Werte für die Größe der Oberfläche sagen jedoch nichts über die Oberflächenstruktur von Nanopartikeln aus. Deswegen wurden neben U_{FIJI} noch weitere Parameter des geglätteten, ausgewählten Nanopartikels bestimmt. So wurden neben dem Mittelpunkt $M_{x,y}$, dem Mittelwert aller x- und y-Koordinaten der Auswahl, ^[55] auch alle Koordinaten der Punkte auf dem Umfang $U_{x,y}$ der Auswahl ermittelt. In Abbildung 5.14 sind alle aus den TEM-Aufnahmen gewonnenen und verwendeten Parameter schematisch dargestellt.

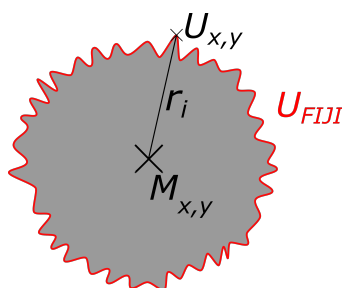


Abbildung 5.14.: Skizze zur Bestimmung der Parameter zur Oberflächenanalyse: Mittelpunkt eines Partikels $M_{x,y}$, Umfang eines Partikels U_{FIJI} , Koordinaten aller Punkte $U_{x,y}$ des Umfangs sowie des zugehörigen Radius r_i .

Anschließend werden von jedem Punkt $U_{x,y}$ des Umfangs U_{FIJI} der Abstand r_i zum Mittelpunkt $M_{x,y}$ bestimmt (siehe Gleichung 5.10). Aus allen Radien werden

anschließend das arithmetische Mittel \bar{r} berechnet (siehe Gleichung 5.11) sowie die Abweichung R_i jedes Punktes vom Mittelwert des dazugehörigen Partikels bestimmt (siehe Gleichung 5.12).

$$r_i = \sqrt{(U_X - M_X)^2 + (U_Y - M_Y)^2} \quad (5.10)$$

$$\bar{r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i \quad (5.11)$$

$$R_i = r_i - \bar{r} \quad (5.12)$$

Mithilfe dieser Werte wird die Rauheit RMS_{direkt} aus der Abweichung aller r_i eines Nanopartikels bestimmt (siehe Gleichung 5.13).^[19,20]

$$RMS_{direkt} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i^2} \quad (5.13)$$

Abbildung 5.15a gibt einen Überblick über die bestimmten Rauheiten und Verhältnisse zum Radius. Eine Auftragung von R_i über alle Winkel gibt das Höhenprofil des Nanopartikels (siehe Abbildung 5.15b).

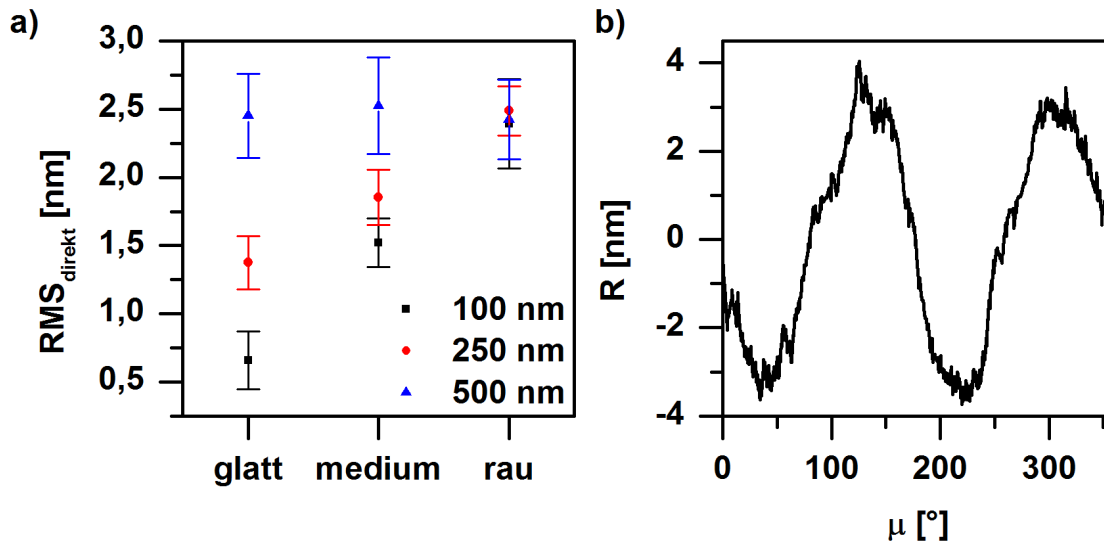


Abbildung 5.15.: a) Übersicht über die direkt bestimmte Rauheit RMS_{direkt} der Proben und b) ein exemplarisches Höhenprofil der Probe 500G.

Dabei wird ersichtlich, dass die Rauheit der 100 nm großen Silicananopartikel mit steigendem ODS-Gehalt zunimmt. Auch für die 250 nm Proben ist dieses Verhal-

ten identisch, jedoch fällt auf, dass die Probe *250G* eine ähnliche Rauheit wie die *100M* hat, was jedoch beim Vergleichen der Elektronenmikroskopieaufnahmen nicht zutrifft (siehe Abbildungen 5.5b,e und 5.6a,d). Ein ganz anderes Bild zeigen die 500 nm Proben, da alle eine ähnliche Rauheit RMS_{direkt} aufzuweisen scheinen. Hier scheinen die Partikel der Probe *500G* sogar genauso rau zu sein wie die der Probe *100R*. Auch das kann beim Betrachten der Elektronenmikroskopieaufnahmen nicht bestätigt werden (vergleiche Abbildungen 5.5c,f und 5.7a,d).

Um die Ursache für dieses Verhalten zu finden, wurden alle R_i eines Nanopartikels der Probe *500G* aufgetragen (siehe Abbildung 5.15b). Dabei fällt auf, dass diese Auftragung einen sinusförmigen Verlauf besitzt. Dieses Verhalten konnte für alle Proben mehr oder weniger stark ausgeprägt gefunden werden. Zunächst wurde versucht, mittels nochmals verbesserten Blendeneinstellungen und Kalibrierung des Elektronenmikroskops diese Verzerrungen zu entfernen, was jedoch zu keiner merklichen Verbesserung führte. An dieser Stelle wird noch einmal darauf hingewiesen, dass die Verzerrungen, bezogen auf den Durchmesser, unter 2% betragen und somit am Mikroskop nicht wahrgenommen werden können. Ursachen dieser Verzerrung können zum einen ein nicht vollständig senkrecht zum Probenstrahl ausgerichteter Halter sein, wodurch unterschiedliche Weglängen nach Passieren des abzubildenden Objekts zu den Verzerrungen führen. Zum anderen können schon leichte Abweichungen von einem parallelen Strahl durch die magnetischen Linsen zu solchen Verzerrungen führen. Eine Unförmigkeit der Silicananopartikel kann ausgeschlossen werden, da für alle Proben eine ähnliche, systematische Abweichung entdeckt wurde. Nahezu isotrope Nanopartikel orientieren sich beim Trocknen auf dem TEM-Grid rein zufällig, was bei leicht unförmigen Nanopartikel zu verschiedenen Verzerrungen führen würde. Da bei normalen TEM-Aufnahmen meistens nur die Form und maximale Ausdehnung der Strukturen untersucht werden, fallen solche Verzerrungen nicht auf. Zudem muss beachtet werden, dass gerade bei den 500 nm-Proben die Auflösung für eine normale Größenbestimmung viel zu hoch ist, da zu wenige Partikel gleichzeitig vermessen werden könnten, was zu einer Reduzierung der Statistik oder zeitintensiven Messungen führen würde. Bei gerin-

geren Vergrößerungen würden solche Verzerrungen auch vermieden werden. Da es hier zum einen um die Oberflächenstruktur der Silicananopartikel ging und zum anderen die Proben untereinander verglichen werden sollten, wurden die Vergrößerungen für alle Proben konstant gehalten.

Um dennoch die Rauheit der Silicananopartikel zu bestimmen, wurde unter die bestimmten Abweichungen R_i eine Filterfunktion nach Savitzky und Golay gelegt.^[56] Die Verwendung eines Savitzky-Golay-Filter ist deswegen ratsam, da die zugrunde liegende Verzerrung keine Symmetrie und unterschiedliche Breiten aufweist, wodurch bei einfacher Mittelwertsbestimmung eine sinnvolle Bereichswahl schwierig wird.^[57] Ein Savitzky-Golay-Filter, welcher in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt wurde, um Rauschen aus Infrarotspektren automatisch mittels eines Computers zu entfernen,^[58] ist ein gleitender Polynomfilter. Hierbei kommt es zu einer bereichsweisen Anpassung des Signals durch eine Polynomfunktion. Dabei wird die Menge der Daten (Fensterbreite), die für den zu glättenden Punkt betrachtet werden soll, punktweise verschoben, sodass die Werte iterativ bestimmt werden.^[57] Das Besondere an einem Savitzky-Golay-Filter ist die Verwendung von Filterkoeffizienten c_n , durch welche Extrema weniger stark herausgemittelt werden als bei einer einfachen Durchschnittsberechnung. Dafür wird eine Polynomfunktion gesucht, die den gewählten Bereich um den zu glättenden Wert am besten widerspiegelt, das heißt, bei der die Summe der quadratischen Abweichung minimal wird. Anschließend wird der Wert zu diesem Punkt über die ermittelte Polynomfunktion bestimmt.^[57] Ein Beispiel für eine solche Anpassung und die damit bestimmten Rauheiten wird in Abbildung 5.16 gezeigt.

Der Savitzky-Golay-Filter wird dahingehend verwendet, dass die Oberflächenrauheit als Rauschen und der sinusförmige Untergrund als das Signal angesehen werden. Hier wird ebenfalls ersichtlich, warum es wichtig ist, dass die Messpunkte äquidistant zueinander liegen und die Glättungsfunktion auf das Binärbild angewendet werden sollte.^[57] Für diese Studie wurde ein Polynom 2. Ordnung gewählt, da eine sinusartige Struktur in der Kurve erkennbar ist, die mit einer quadratischen Funktion in der gewählten Fensterbreite ausreichend beschrieben werden

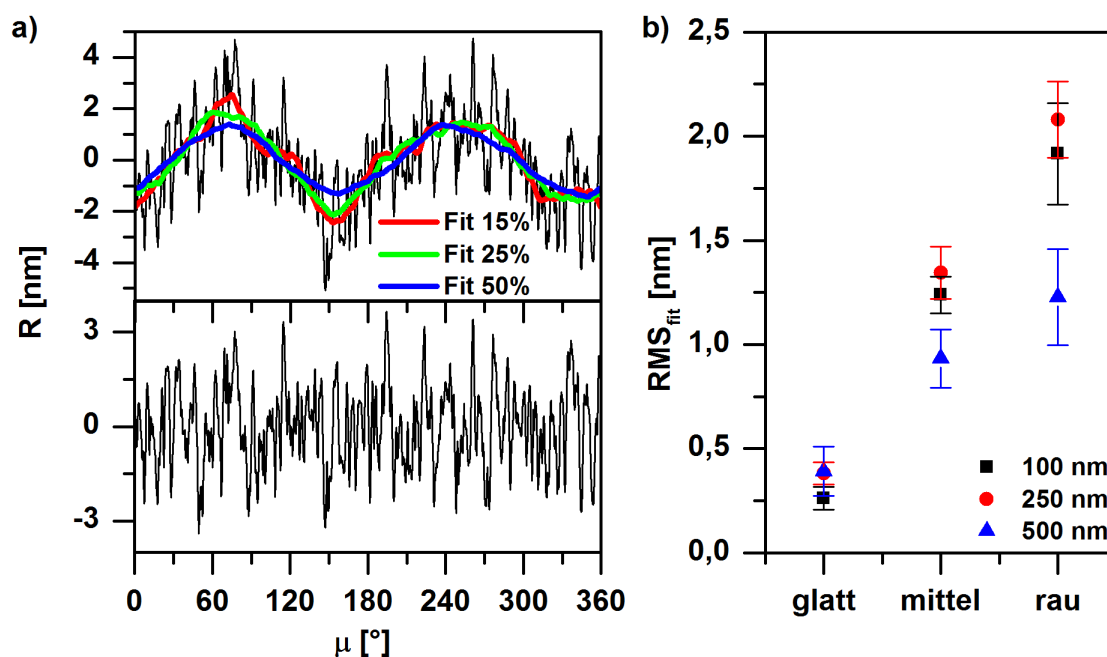


Abbildung 5.16.: Übersicht über a) die Rauheit eines Siliacananopartikels der Probe 250M, Savitzky-Golay-Filter mit unterschiedlicher Fensterbreite (oben) und die Oberfläche nach Abzug des Filters mit einer Fensterbreite von 25% sowie b) die so bestimmten Rauheiten RMS_{fit} für alle in dieser Arbeit synthetisierten Proben.

kann. Da die Kurve ein periodisches Verhalten mit wechselnden Vorzeichen alle 90° aufweist, sollte eine Fensterbreite über 25% der Messpunkte optimal sein. Um dies zu zeigen, werden in Abbildung 5.16a ein Beispielsignal der Probe 250M und verschiedene Glättungen mit Fensterbreiten von 54° (15%), 90° (25%) und 180° (50%) dargestellt. Bei einer zu geringen Fensterbreite (15%, rote Linie in Abbildung 5.16a) werden zu viele Charakteristika des Untergrundes noch miterfasst und die bestimmte Rauheit würde einer zu glatten Oberfläche entsprechen. Bei einer zu großen Fensterbreite (50%, blaue Linie in Abbildung 5.16a) würde die Kurve nicht mehr optimal abgebildet (siehe zum Beispiel bei 150° in Abbildung 5.16a). Der Fit über eine Fensterbreite von 25% (grüne Linie in Abbildung 5.16a) bildet die Form ausreichend ab. Dieser Fit wurde anschließend von dem Signal abgezogen und man erhält ein vom Untergrund bereinigtes Höhenprofil (siehe Abbildung 5.16b). Die so bestimmten Rauheiten RMS_{fit} sind in Abbildung 5.16b aufgetragen.

Dabei wird deutlich, dass alle glatten Proben ähnliche Rauheiten RMS_{fit} besitzen. Das ist auch nach dem Betrachten der Elektronenmikroskopieaufnahmen und den identischen Synthesebedingungen zu erwarten gewesen. Für alle Proben nimmt mit zunehmender ODS-Konzentration RMS_{fit} zu. Dabei scheinen die 100 nm und 250 nm großen Proben ähnliche Rauheiten zu besitzen. Erst wenn die Schale im Verhältnis zum Nanopartikeldurchmesser gering wird (500 nm-Proben), sind die bestimmten Rauheiten nicht mehr so groß. Dennoch konnte gezeigt werden, dass auch die Partikel der Probe 500R rauer als die der Probe 500M sind. In Tabelle 5.6 sind die bestimmten Rauheiten RMS_{fit} mit den RMS_{direkt} gegenübergestellt, außerdem werden der über die Rauheit ermittelte Radius \bar{r} sowie der Quotient aus RMS_{fit}/\bar{r} angegeben, um das Verhältnis von Rauheit zum Nanopartikeldurchmesser zeigen zu können.

Tabelle 5.6.: Übersicht über die mittels Elektronenmikroskopie bestimmten Parameter der Silicananopartikel

| Probe | \bar{r} [nm] | RMS_{fit} [nm] | RMS_{direkt} [nm] | RMS_{fit}/\bar{r} [%] |
|-------|----------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| 100G | 52 ± 2 | $0,26 \pm 0,06$ | $0,7 \pm 0,3$ | $0,5 \pm 0,1$ |
| 100M | 54 ± 2 | $1,24 \pm 0,09$ | $1,5 \pm 0,2$ | $2,3 \pm 0,2$ |
| 100R | 54 ± 4 | $1,9 \pm 0,3$ | $2,4 \pm 0,4$ | $3,6 \pm 0,5$ |
| 250G | 123 ± 2 | $0,38 \pm 0,06$ | $1,4 \pm 0,2$ | $0,31 \pm 0,05$ |
| 250M | 124 ± 3 | $1,3 \pm 0,2$ | $1,9 \pm 0,2$ | $1,1 \pm 0,1$ |
| 250R | 124 ± 2 | $2,1 \pm 0,2$ | $2,5 \pm 0,2$ | $1,7 \pm 0,2$ |
| 500G | 239 ± 2 | $0,4 \pm 0,2$ | $2,5 \pm 0,3$ | $0,16 \pm 0,05$ |
| 500M | 235 ± 2 | $0,9 \pm 0,2$ | $2,5 \pm 0,4$ | $0,40 \pm 0,06$ |
| 500R | 236 ± 2 | $1,2 \pm 0,3$ | $2,4 \pm 0,3$ | $0,52 \pm 0,10$ |

Dabei wird ersichtlich, dass mit der beschriebenen Methode Rauheiten, die unter einem Prozent Abweichung vom Radius liegen, noch quantifiziert werden können. Man kann auch erkennen, dass selbst kleinste Unterschiede sowohl bei RMS_{fit} als auch bei RMS_{fit}/\bar{r} quantifiziert werden können. Dementsprechend ist die hier gezeigte Methode hoch sensibel.

Während der Endphase dieser Arbeit wurde von Sarma et al. eine Arbeit publiziert, bei der ebenfalls eine Analyse der Kontur von Partikeln mittels eines elektronenmi-

kroskopischen Verfahrens (STEM) zur Rauheitsanalyse von Nanopartikeln genutzt wurde.^[16] Es konnte in der hier vorliegenden Arbeit jedoch gezeigt werden, dass eine präzise Korrektur von der Sphärizität, eine an die Rauheit der Nanopartikel angepasste Vergrößerung der Elektronenmikroskopieaufnahmen und die passende Wahl der Pixelgröße im Verhältnis zur Rauheit entscheidend sind, um eine präzise Rauheitsanalyse im Nanometerbereich zu gewährleisten. Auch ist es wichtig zu kontrollieren, ob die gewählten Aufnahmebedingungen zu Veränderung der Oberflächenstruktur führen können, da vor allem für organische Nanopartikel bekannt ist, dass es zur Zersetzung und Ablagerung von Kohlenstoff kommen kann. Diese Faktoren werden in der Publikation von Sarma et al. nicht diskutiert.

Auch wenn die hier vorgestellte Methode, welche schon ein Jahr vor der Veröffentlichung auf Konferenzen vorgestellt und diskutiert wurde, Ähnlichkeiten mit der eben beschriebenen Methode nach Sarma et al. aufweist, ist sie dieser in mehreren Punkten überlegen. Sowohl die verwendeten Nanopartikel als auch ihre eingestellten, feineren Rauheiten zeigen das ganze Potential dieser Methode. Dabei können die notwendigen Schritte zur Probenvorbereitung vernachlässigt werden, da oft postsynthetisch eine Elektronenmikroskopieaufnahme zur Bestimmung von Durchmesser und Polydispersität angefertigt wird. Die weiteren Schritte können zudem mit Macros durchgeführt werden, was eine Automatisierung ermöglicht. Zudem ist diese Methode über einen weiten Größenbereich anwendbar. Auch können mithilfe von entsprechenden Anpassungsfunktionen andere, nicht sphärische Körper untersucht und deren Rauheit bestimmt werden.

5.5. Charakterisierung der Oberfläche mit alternativen Messmethoden

Nachdem die Oberfläche und Rauheit der Silicananopartikel anhand von TEM-Messungen bestimmt wurde, werden diese Werte nun mit anderen Messmethoden verglichen. Dafür wurden die Silicananopartikel mittels Adsorptionsmessungen nach Brunau, Emmet und Teller (BET) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

5.5.1. BET-Messungen an Silicananopartikeln

Eine Standardmethode zur Bestimmung der Größe von Oberflächen ist die Messung der Adsorption von Gas an Oberflächen. Hierfür bieten sich Adsorptionsmessungen nach Brunau, Emmet und Teller (BET) an, wobei die zugängliche Oberfläche A_{BET} bestimmt wird. Je rauer die Oberfläche eines Nanopartikels ist, desto größer sollte A_{BET} sein, da mehr Adsorptionsplätze für das Messgas vorhanden sind. Zudem sollten die Proben keinen höheren Anteil an größeren Poren besitzen. Die TEM-Aufnahmen (siehe Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7) zeigen, dass dies zutreffen scheint. Zudem verbleibt der Octadecylrest in den Silicananopartikeln, wodurch vorhandene Poren mit diesem ausgefüllt sein sollten und nicht zur Oberfläche beitragen.

Für diese Messungen wurden die Silicananopartikel längere Zeit bei 80 °C evakuiert, um adsorbierte Gase oder Wasser zu entfernen. Anschließend wurde die Probe auf 77 K heruntergekühlt und der Druck im Gefäß wurde während schrittweiser, definierter Zugabe von Stickstoff gemessen. Aus diesen Sorptionskurven kann anschließend die freie Oberfläche A_{BET} bestimmt werden (siehe Tabelle 5.7). Im Anhang sind die Sorptionskurven von Stickstoff in Abhängigkeit vom relativen Druck aufgetragen (siehe Abbildung A.10). Um die Rauheit besser beurteilen zu können, wird noch die zu erwartende Oberfläche $A_{\bar{r}}$ einer Probe aus Silicananopartikeln mit dem mittleren Radius \bar{r} gegenübergestellt. Dafür wurde die zu erwartende Dichte der Silicananopartikel mithilfe der TGA-Daten bestimmt. Für

nicht kalziniertes Silica wurde dafür ein Wert von 1.85 g/cm^3 gewählt, der sich an der Arbeit von Plumeré et al. orientiert,^[33] und für das eingebaute ODS die Dichte von Octadecan mit 0.78 g/cm^3 angenommen.^[59]

Tabelle 5.7.: Mittels BET-Messungen bestimmte Oberflächen A_{BET} von Silicananopartikeln unterschiedlicher Rauheit und Größe im Vergleich zu Silicananopartikeln mit der zu erwartenden Oberfläche $A_{\bar{r}}$ sowie die zugehörige BET-Konstante C .

| Probe | A_{BET} [m^2/g] | $A_{\bar{r}}$ [m^2/g] | C |
|-------------|-------------------------------------|---|-----|
| <i>100G</i> | 40 | $30,0 \pm 1,1$ | 84 |
| <i>100M</i> | 54 | $32,1 \pm 1,3$ | 30 |
| <i>100R</i> | 44 | $33,3 \pm 2,0$ | 27 |
| <i>250G</i> | 16 | $12,7 \pm 0,6$ | 49 |
| <i>250M</i> | 32 | $12,9 \pm 0,6$ | 25 |
| <i>250R</i> | 25 | $13,1 \pm 0,5$ | 23 |
| <i>500G</i> | 7 | $6,6 \pm 0,2$ | 76 |
| <i>500M</i> | 13 | $6,6 \pm 0,2$ | 25 |
| <i>500R</i> | 11 | $6,7 \pm 0,2$ | 27 |

Da bei zunehmender Größe der Silicananopartikel der Anteil der Oberfläche pro Volumen und demnach auch pro Masse immer geringer wird, nimmt A_{BET} mit zunehmender Größe der Silicananopartikel ab. Es fällt jedoch auf, dass die bestimmten Oberflächen A_{BET} für die Probe *100S* stark und die Probe *250S* leicht von dem zu erwartenden Wert $A_{\bar{r}}$ abweichen. Lediglich die bestimmte Oberfläche der Probe *500S* passt zu dem erwarteten Wert, was gegen eine signifikante Anzahl an Poren, die hier ebenfalls zu einer höheren Oberfläche führen würde, spricht. Ein Grund liegt in der sogenannten Kapillarkondensation, bei der es zur Ausprägung porenähnlicher Strukturen in den Zwischenräumen der getrockneten Silicananopartikeln kommt, an welchen eine zusätzliche Adsorption stattfindet. Dadurch werden größere Oberflächen gemessen. Dieser Effekt ist für alle Partikel mit einem Durchmesser unter 200 nm stark ausgeprägt^[60] und könnte die starke Abweichung erklären. Umgekehrt zeigt sich aber, dass die Annahme einer Dichte von $1,85 \text{ g/cm}^3$ bei nicht vorhandener Kapillarkondensation, wie bei der Probe *500S*, zu einer guten Übereinstimmung von A_{BET} und $A_{\bar{r}}$ führt.

Auch nimmt für alle Proben die bestimmte Oberfläche A_{BET} von den glatten zu den mittleren Silicananopartikeln zu. Es überrascht jedoch, dass bei allen Systemen für die rauen Silicananopartikel eine geringere Oberfläche A_{BET} gefunden wurde als für die zugehörigen mittelrauen. Das widerspricht den Erwartungen, da vor allem die rauen Proben der 100 nm und 250 nm-Systeme eine in den Elektronenmikroskopieaufnahmen sichtbare rauere Oberfläche besitzen (siehe Abbildungen 5.5 und 5.6). Auch die zu erwartende Oberfläche A_U , die mittels STEM-Aufnahmen und entsprechend der aus TGA-Messungen abgeleiteten Dichte bestimmt wurde, war in allen drei Fällen für die rauen Systeme höher als für die mittelrauen. Die Messungen wurden testweise für zwei Proben mit Argon wiederholt, wobei nur unwesentlich geringere Werte bestimmt wurden ($100S$: $39 \text{ m}^2/\text{g}$ und $100R$: $42 \text{ m}^2/\text{g}$), sodass ein Fehler durch unvollständige Sorption des Messgases ausgeschlossen werden konnte.

Zudem sinkt für alle Proben mit zunehmender Rauheit die BET-Konstante C stark (siehe Tabelle 5.7). Das ist ein Hinweis dafür, dass die Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit der Oberfläche stark abnimmt,^[33] was zu einer reduzierten Sorption führen würde. Dennoch sind die hier bestimmten C wesentlich geringer als in der Arbeit von Plumeré et al. und auch eine Zunahme von C mit steigender Partikelgröße kann nicht bestätigt werden. Plumeré et al. ordnet dieses Verhalten der Änderung der Oberflächenkrümmung zu, wobei es mit einer zunehmenden Partikelgröße von punkt- zu flächenhaften Kontaktflächen zwischen Gas und Oberfläche kommt. Da die hier untersuchten Proben ähnliche Durchmesser aufweisen, kann dies nicht die Ursache sein. Es muss jedoch beachtet werden, dass Plumeré et al. Silicananopartikel vergleichen, die unter anderen Reaktionsbedingungen als die hier untersuchten Systeme synthetisiert wurden. Es ist bekannt, dass die Synthesebedingungen einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Silicananopartikel haben.^[61] So ist ein Vergleich dieser Silicananopartikel untereinander nur eingeschränkt möglich.

Somit werden hier zwei Nachteile dieser Messmethode, vor allem bei Silicananopartikeln, sichtbar. Zum einen muss man die exakte Dichte der Nanopartikel kennen,

um Rauheiten mittels BET-Messungen bestimmen zu können, was für amorphe Materialien wie Silicananopartikel nicht trivial ist. Zum anderen scheinen bei den BET-Messungen die eingebauten, polaren Octadecylgruppen des ODS die Sorption zu stören, wodurch die rauen Proben weniger Gas absorbieren können. Ein weiterer Nachteil ist die benötigte Probenmenge, da vor allem bei der Messung größerer Silicananopartikel aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche mehrere hundert Milligramm benötigt werden.

5.5.2. AFM-Messungen an Silicananopartikeln

Um die Rauheit von planaren Oberflächen zu charakterisieren, werden meist AFM-Messungen durchgeführt.^[22,23,62] Bei Nanopartikeln werden AFM-Messungen selten zur Bestimmung von Rauheiten eingesetzt, da, wie schon in Abschnitt 5.1.2.2 erwähnt, messspezifische Probleme überwunden werden müssen.

5.5.2.1. Probenvorbereitung

Die zu vermessenen Silicananopartikel wurden zunächst direkt auf mit epitaktischem Gold beschichtetem Glimmer aufgetragen. Es zeigte sich jedoch, dass die AFM-Spitze während der Messung die Nanopartikel verschob und keine AFM-Aufnahmen möglich waren. Somit mussten die Silicananopartikel auf der Oberfläche fixiert werden. Um Veränderungen an der Nanopartikeloberfläche zu vermeiden, da dies Einfluss auf die Rauheit haben könnte, wurde die Goldoberfläche funktionalisiert, um eine bessere Haftung der Silicananopartikel durch multivalente Bindungen zu erhalten. Dementsprechend wurde das Goldsubstrat mit Mercaptopropyltrimethoxysilan funktionalisiert. Dieses bildet selbstangeordnete Monolagen auf der Oberfläche aus, wobei die Thiolgruppe an das Gold bindet. Im zweiten Schritt werden die Silangruppen dieser selbstangeordneten Monolage im basischen Milieu kondensiert, was aufgrund der fehlenden Abstoßung zu einer ausreichenden Fixierung der anschließend zugegebenen Silicananopartikel führt.^[63]

Für jede Teilchensorte wurden zunächst große Bereiche von $10 \times 10 \mu\text{m}$ vermessen, wobei eine gute Beschichtung der Substrate mit Partikeln festgestellt werden

konnte, welche überwiegend einzeln vorlagen. Die Bildgröße wurde dabei an die jeweilige Größe der Teilchen angepasst, um eine maximale Auflösung der Feinstruktur zu ermöglichen. In Abbildung 5.17 sind exemplarische Ausschnitte von den AFM-Aufnahmen der Silicananopartikel gezeigt, die die Oberflächenstruktur verdeutlichen sollen.

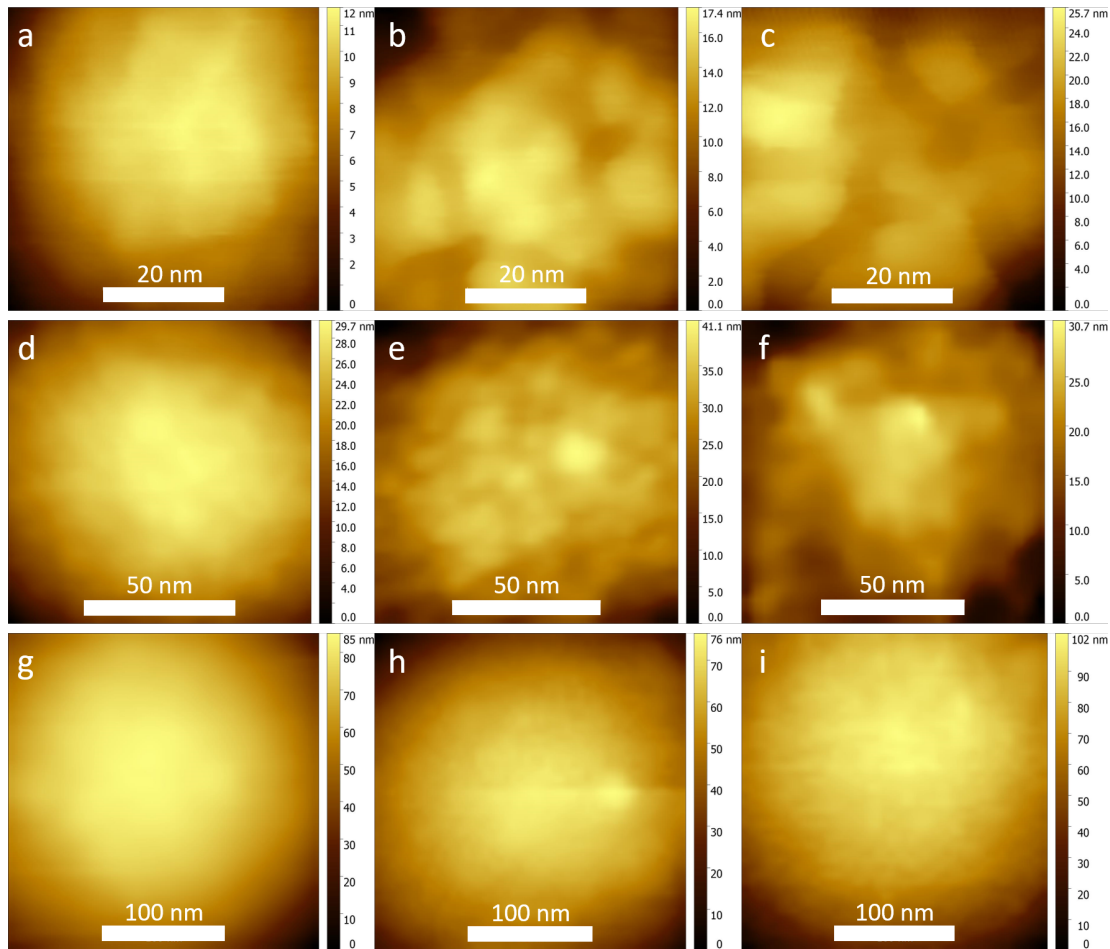


Abbildung 5.17.: AFM-Aufnahmen der Silicananopartikel: a) *100G*, b) *100M*, c) *100R*, d) *250G*, e) *250M*, f) *250R*, g) *500G*, h) *500M* und i) *500R*.

Beim Betrachten der AFM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.17) kann man generell feststellen, dass eine rein optische Bestimmung der Rauheit auf gekrümmten Oberflächen schwierig ist. Es ist dennoch möglich, eine Zunahme der Rauheit der Oberfläche der 100 nm großen Silicananopartikel (siehe Abbildung 5.17 a-c) der Probe *100G* im Vergleich zu den Oberflächen der Proben *100M* und *100R* zu erkennen. Die Bestimmung von Unterschieden in der Rauheit der Proben *100M* und *100R* ist qualitativ nicht möglich, jedoch scheinen die Strukturen in den AFM-Aufnahmen

der Probe *100R* gröber und die Furchen tiefer. Anhand der AFM-Aufnahmen der 250 nm großen Silicananopartikel (siehe Abbildung 5.17 d-f) kann man zum einen eine Zunahme der Rauheit von den glatten zu den raueren Systemen und zum anderen Unterschiede in der Oberflächenstruktur der Proben *250M* und *250R* erkennen. Während die AFM-Aufnahmen der *250M* Silicananopartikel (siehe Abbildung 5.17 e) eine geringere Rauheit, aber feinere Struktur besitzen, scheint die Höhe der Strukturen der Probe *250R* (siehe Abbildung 5.17 f) zwar absolut höher zu sein, die Anzahl der Täler und Höhen jedoch geringer. Bei den 500 nm großen Systemen (siehe Abbildung 5.17 g-i) ist eine optische Unterscheidung durch die geringe Variation der Oberflächenrauheit im Vergleich zur Größe der Nanopartikel kaum noch möglich. Die AFM-Aufnahme der Probe *500G* suggeriert jedoch, dass diese Partikel glatter sind als die der Proben *500M* und *500R*. Ohne zusätzliche Datenanalyse ist eine qualitative Unterscheidung ähnlich wie bei SEM-Aufnahmen somit nicht möglich. Da jedoch die Struktur direkt bestimmt wird und nicht wie beim SEM über Elektronenausbeuten, kann man exakte Höhenprofile erstellen.

5.5.2.2. Datenanalyse

Die AFM-Aufnahmen wurden anschließend mit dem Programm Gwyddion ausgewertet.^[64] Zunächst wurde die Aufnahme über drei Punkt linear nivelliert und anschließend die geringste Höhe als Nullpunkt für die Höhe gewählt, wodurch ein schiefer Untergrund ausgeglichen wurde. Danach wurden pro Nanopartikel 10 Höhenprofile um den Mittelpunkt bestimmt, wobei die Grenzen so gesetzt wurden, dass die maximale Höhendifferenz des halbrunden Profils bei den Proben der 100 nm großen Silicananopartikel ungefähr 20 nm betrug (ca. 30 nm bei den 250 nm Proben und ca. 40 nm bei den 500 nm Proben). Anschließend wurde an diese Profile ein Halbkreis angepasst, um die Struktur von der Form der Nanopartikel zu trennen. Aus diesem Grund wurden auch die Grenzen der Profile vergleichsweise eng gesetzt. Bei größeren Profilmereichen konnte durch den Spitzenumhüllungseffekt (siehe Kapitel 5.1.2.1) kein Halbkreis mehr sinnvoll angepasst werden, wodurch es gerade am Rand zu starken Abweichungen kam. Dennoch wurden für die Bestimmung des RMS-Wertes RMS_{AFM} die ersten fünf Punkte an jeder Profilgrenze

verworfen, da es hier ebenfalls zu starken Abweichungen vom Halbkreis kommen kann. Ein solches Beispiel wird einmal für ein Silicananopartikel der Probe *100G* (siehe Abbildung 5.18a) und *100R* (siehe Abbildung 5.18b) gezeigt. Außerdem wurden in Abbildung 5.18c die so ermittelten RMS_{AFM} für alle Proben gegenübergestellt.

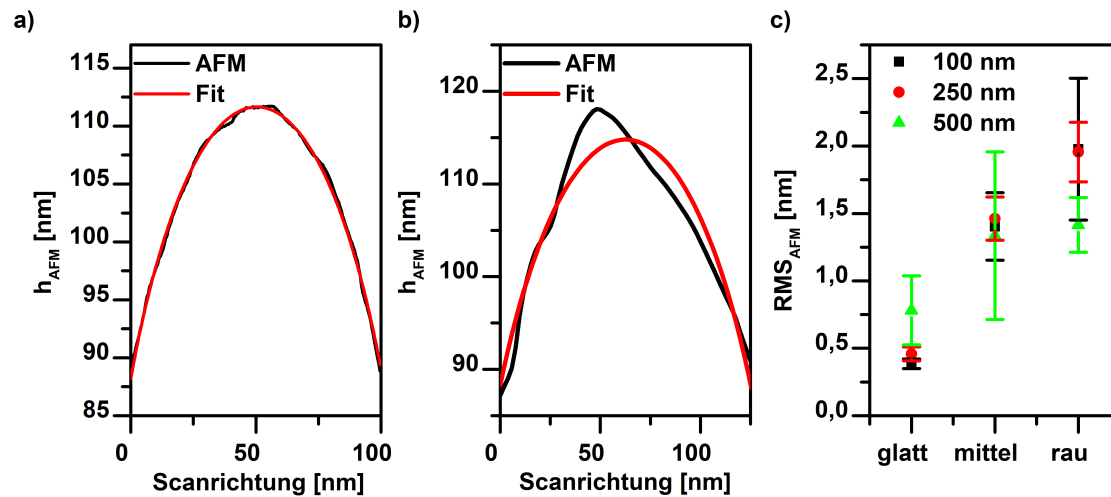


Abbildung 5.18.: Höhenprofil und zugehörige Halbkreis-Anpassung eines Silicananopartikels der Probe a) *100G* und b) *100R* sowie die so bestimmten c) RMS_{AFM} aller Proben.

Wenn die vermessenen Nanopartikel eine sehr geringe Rauheit besaßen, wie bei der Probe *100G* in Abbildung 5.18a zu sehen, so liegt das gemessene Höhenprofil nahezu vollständig unter dem zugehörigen Halbkreisfit. Subtrahiert man jetzt den angepassten Halbkreis vom gemessenen Höhenprofil, so erhält man ein planares Höhenprofil, an dem die Bestimmung von RMS_{AFM} analog zu RMS_{direkt} (siehe Gleichung 5.13) möglich wird. Wenn hierbei raue Nanopartikel mit geringen Durchmessern vermessen werden, so kann es passieren, dass diese Art der Anpassung nicht zu optimalen Ergebnissen führt, wie am Beispiel eines Partikels der Probe *100R* in Abbildung 5.18b gezeigt, da ein Halbkreis daran nicht optimal angepasst werden kann. Dennoch gibt es keine andere, mathematisch sinnvolle Möglichkeit, die Rauheit von der Partikelform in AFM-Aufnahmen zu trennen, sodass diese Nanopartikelrauheiten so bestimmt wurden. Hier wird auch ein Nachteil dieser Methode deutlich. So kann man nur einen kleinen Bereich der Silicananopartikeloberfläche auswerten und auch nur, wenn noch ein kreisförmiger Untergrund

angepasst werden kann. Die auf Elektronenmikroskopie basierende Aufnahme hat jedoch den Vorteil, dass man einen vollständigen Kreis anpassen kann, was eine bessere Trennung der Rauheit von der Partikelform ermöglicht.

Beim Betrachten der Abbildung 5.18c kann man für alle Proben eine Zunahme von RMS_{AFM} mit zunehmenden ODS-Gehalt erkennen. Auch sind die Werte der 100 nm und 250 nm großen Silicananopartikel nahezu identisch. Lediglich die 500 nm großen Silicananopartikel weichen von den anderen beiden Systemen ab. So wies die Probe *500M* eine sehr starke Streuung sowohl innerhalb der einzelnen Nanopartikel als auch über die fünf Proben auf, was zu der vergleichsweise großen Messunsicherheit führte. In Abbildung 5.19 a-c sind noch einmal Höhenprofile der verschiedenen Proben gegenübergestellt. Es wurden hierfür einzelne Profile gewählt, deren Rauheit RMS_{AFM} für alle vermessenen Proben eines Systems typisch war.

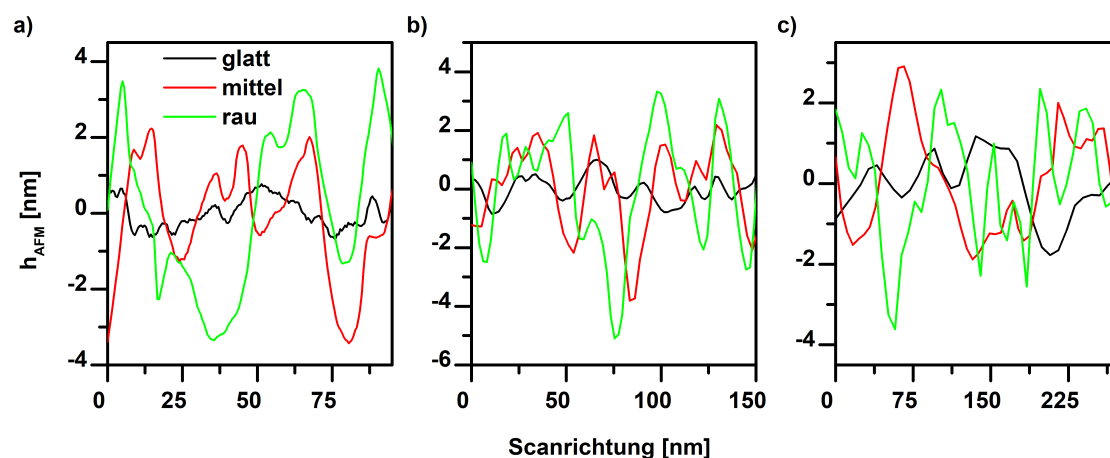


Abbildung 5.19.: Exemplarische, mittels AFM bestimmte Höhenprofile der untersuchten Silicananopartikel mit unterschiedlichen Durchmessern: a) 100 nm b) 250 nm und c) 500 nm.

Beim Vergleichen der Höhenprofile kann man bei den Proben der 100 nm und 250 nm großen Silicananopartikel eine Zunahme der Rauheit von glatt nach rau erkennen. Bei den 500 nm großen Systemen kann man nur eine Zunahme der Rauheit von glatt nach mittel erkennen. Einen Unterschied zwischen den Profilen der Proben *500M* und *500R* kann man nicht erkennen. In Tabelle 5.8 sind dennoch die

bestimmten Rauheiten RMS_{AFM} mittels AFM den Werten AFM_{fit} aus Kapitel 5.4.5 gegenübergestellt.

Tabelle 5.8.: Gegenüberstellung der mittels AFM bestimmten Rauheiten RMS_{AFM} und denen aus den Elektronenmikroskopieaufnahmen RMS_{fit}

| Probe | RMS_{AFM} [nm] | RMS_{fit} [nm] |
|-------|------------------|------------------|
| 100G | $0,39 \pm 0,04$ | $0,26 \pm 0,06$ |
| 100M | $1,4 \pm 0,3$ | $1,24 \pm 0,09$ |
| 100R | $2,0 \pm 0,6$ | $1,9 \pm 0,3$ |
| 250G | $0,46 \pm 0,06$ | $0,38 \pm 0,06$ |
| 250M | $1,5 \pm 0,2$ | $1,3 \pm 0,2$ |
| 250R | $2,0 \pm 0,3$ | $2,1 \pm 0,2$ |
| 500G | $0,8 \pm 0,3$ | $0,4 \pm 0,2$ |
| 500M | $1,3 \pm 0,7$ | $0,9 \pm 0,2$ |
| 500R | $1,4 \pm 0,2$ | $1,2 \pm 0,3$ |

Wie man sehen kann, sind die mittels AFM und Elektronenmikroskopie bestimmten Rauheiten nahezu identisch. Lediglich die ermittelte Rauheit RMS_{AFM} der Silicananopartikel für die Probe *500M* besitzt, wie schon vorher erwähnt eine hohe Streuung. Die hier gemachten Beobachtungen widersprechen stark denen von Sarma et al., die erhebliche Abweichungen um den Faktor zwei zwischen den mittels AFM und TEM bestimmten Rauheiten feststellten.^[16] Die zuvor erwähnten Nachteile ihrer Studie, wie der hohe Durchmesser und damit geringere Abbildungsleistung der Oberfläche durch das Elektronenmikroskop, könnten dabei mögliche Ursachen sein.

Es kann somit davon ausgegangen werden, dass beide Methoden adäquat zur Bestimmung der Rauheit von Nanopartikeln eingesetzt werden können. Die auf Elektronenmikroskopie bestehende Methode besitzt jedoch einige nicht zu vernachlässigen Vorteile. Sie ist ohne weitere Schritte durchführbar und es kommt zu einer direkten Abbildung der Oberfläche. Es muss nämlich beachtet werden, dass es während der AFM-Messung zu Veränderungen der AFM-Spitze kommen kann, was einen direkten Einfluss auf die Abbildung der Nanopartikel hat. So kann ein Abstumpfen der Spitzen zu einer schlechteren Auflösung führen. Da diese Verände-

rungen nicht vorhersehbar sind, ist es schwer, diese zu verhindern oder zumindest adäquat zu beschreiben. Zum anderen kann es bei geringeren Rauheiten im Vergleich zum Durchmesser der AFM-Spitze zu einer nicht ausreichenden Abbildung des Profils kommen. Die Durchmesser der AFM-Spitzen sind im besten Fall wenige Nanometer groß, was dennoch viel größer als die beobachteten Rauheiten der hier synthetisierten Partikel ist. Zudem ist die Vermessung der Silicananopartikel sowie die anschließende Datenbearbeitung und -analyse sehr zeitaufwendig.

5.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Methode zur Bestimmung von Rauheiten von Nanopartikeln vorgestellt, die sowohl ohne zusätzliche Präparationsschritte als auch mit verschwindend geringen Probenmengen auskommt. Dabei wurden zunächst drei Chargen unterschiedlich großer Silicananopartikel dargestellt. Auf diese Partikel wurden unterschiedlich raue Schalen definiert aufgewachsen, um die Methode zu evaluieren. Die Partikel wurden direkt am Elektronenmikroskop vermessen und die Aufnahmen digitalisiert, wobei sowohl der Umfang dieser als auch die zu erwartende Oberfläche bestimmt werden konnten. Anschließend konnte durch Berechnungen ein kompletter Kreis als Untergrund bestimmt und die Rauheit von diesem getrennt werden, wodurch ein Höhenprofil eines Nanopartikels direkt erstellt werden konnte. Die so bestimmten Rauheiten wurden mit gängigen Methoden zur Oberflächencharakterisierung verglichen. Dabei kam es gerade bei den BET-Messungen zu starken Abweichungen von den zuvor mittels Elektronenmikroskopie erhaltenen Werten. Anschließend wurden mögliche Ursachen aufgezeigt und diskutiert. Wurden die Proben mittels einer anderen direkten Methode, nämlich AFM vermessen, stimmten die ermittelten Rauheiten mit den TEM-Daten nahezu überein. Dennoch war die Probenvorbereitung und anschließende Auswertung aufwendiger als bei der neu vorgestellten Methode.

Die hier vorgestellte Methode liefert somit auf einfache Weise verlässliche Daten für die Oberflächenrauheit. Diese Daten können neue Erkenntnisse bei der Interpretation der direkten Interaktion von Nanopartikeln und Oberflächen liefern und erklären.^[5] Auch ist es prinzipiell möglich, mit diesem Ansatz die Rauheit komplizierter Strukturen wie Plättchen oder Stäbchen zu untersuchen, wenn man die Silhouette nur gut genug anpassen kann. Dieses kann durch den Einsatz von Filtermethoden wie nach der hier verwendeten Methode von Savitzky und Goyal geschehen. Zudem könnten multivalente Wechselwirkungen, welche durch raue Oberflächenstrukturen moduliert werden, präziser beschrieben werden.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Amstad, M. Textor, E. Reimhult, *Nanoscale* **3**, 2819 (2011)
- [2] T. Gillich, C. Acikgöz, L. Isa, A. D. Schlüter, N. D. Spencer, M. Textor, *ACS Nano* **7**, 316 (2012)
- [3] C. Graf, Q. Gao, I. Schütz, C. N. Noufele, W. Ruan, U. Posselt, E. Korotianskiy, D. Nordmeyer, F. Rancan, S. Hadam, A. Vogt, J. Lademann, V. Haucke, E. Rühl, *Langmuir* **28**, 7598 (2012)
- [4] D. Nordmeyer, P. Stumpf, D. Gröger, A. Hofmann, S. Enders, S. B. Riese, J. Dervedde, M. Taupitz, U. Rauch, R. Haag, E. Rühl, C. Graf, *Nanoscale* **6**, 9646 (2014)
- [5] M. Schmulde, C. Grunewald, C. Goroncy, C. N. Noufele, B. Stein, T. Risse, C. Graf, *ACS Nano* **10**, 3525 (2016)
- [6] E. Amstad, S. Zurcher, A. Mashaghi, J. Y. Wong, M. Textor, E. Reimhult, *Small* **5**, 1334 (2009)
- [7] E. Amstad, T. Gillich, I. Bilecka, M. Textor, E. Reimhult, *Nano Letters* **9**, 4042 (2009)
- [8] C. Mayer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **55**, 205 (2005)
- [9] P. Roonasi, A. Holmgren, *Applied Surface Science* **255**, 5891 (2009)
- [10] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985)
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
- [12] A. Schrade, V. Mailander, S. Ritz, K. Landfester, U. Ziener, *Macromol. Biosci.* **12**, 1459 (2012)
- [13] R. Narayanan, M. A. el Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7194 (2004)
- [14] R. Narayanan, M. A. el Sayed, *Nano Letters* **4**, 1343 (2004)
- [15] M. Schmulde, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (2017)
- [16] D. Sarma, J. Mielke, M. Sahre, U. Beck, V.-D. Hodoroba, K. Rurack, *Appl. Surf. Sci.* **426**, 446 (2017)
- [17] K. A. Alshibli, M. I. Alsaleh, *J. Comput. Civ. Eng.* **18**, 36 (2004)
- [18] P. Paik, K. K. Kar, *Surf. Eng.* **24**, 341 (2013)

- [19] M. Christensen, J. T. Rasmussen, A. C. Simonsen, *Food Hydrocolloids* **45**, 168 (2015)
- [20] A. A. Maradudin, *Light scattering and nanoscale surface roughness*, Nanostructure science and technology, Springer, New York (2007)
- [21] C. Grunewald, M. Schmutde, C. N. Noufele, C. Graf, T. Risse, *Anal. Chem.* **87**, 10642 (2015)
- [22] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003)
- [23] I. Misumi, K. Naoi, K. Sugawara, S. Gonda, *Measurement* **73**, 295 (2015)
- [24] A. Delvallée, N. Feltin, S. Ducourtieux, M. Trabelsi, J. F. Hochepped, *Meas. Sci. Technol.* **26**, 085601 (2015)
- [25] A. Delvallée, N. Feltin, S. Ducourtieux, M. Trabelsi, J. F. Hochepped, *Metrologia* **53**, 41 (2016)
- [26] P. Klapetek, M. Valtr, D. Nečas, O. Salyk, P. Dzik, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 514 (2011)
- [27] N. Sebaihi, B. de Boeck, Y. Yuana, R. Nieuwland, J. Pétry, *Meas. Sci. Technol.* **28**, 034006 (2017)
- [28] V. Koutsos, Doktorarbeit, Universität Groningen, Groningen (1997)
- [29] M. Oćwieja, M. Morga, Z. Adamczyk, *J. Nanopart. Res.* **15**, 1460 (2013)
- [30] P. W. Hawkes, J. C. H. Spence, *Science of microscopy*, Springer, New York (2007)
- [31] Y.-T. Shi, H.-Y. Cheng, Y. Geng, H.-M. Nan, W. Chen, Q. Cai, B.-H. Chen, X.-D. Sun, Y.-W. Yao, H.-D. Li, *Mater. Chem. Phys.* **120**, 193 (2010)
- [32] A. B. D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama, *Microporous Mesoporous Mat.* **120**, 447 (2009)
- [33] N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, H. A. Mayer, *J. Colloid Interface Sci.* **368**, 208 (2012)
- [34] M. Kobayashi, M. Skarba, P. Galletto, D. Cakara, M. Borkovec, *J. Colloid Interface Sci.* **292**, 139 (2005)
- [35] A. de Keizer, E. M. van der Ent, L. K. Koopal, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **142**, 303 (1998)
- [36] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **24**, 1714 (2008)
- [37] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **14**, 2354 (2002)

- [38] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nature methods* **9**, 676 (2012)
- [39] L. M. Bronstein, J. E. Atkinson, A. G. Malyutin, F. Kidwai, B. D. Stein, D. G. Morgan, J. M. Perry, J. A. Karty, *Langmuir* **27**, 3044 (2011)
- [40] M. Y. Ge, H. P. Wu, L. Niu, J. F. Liu, S. Y. Chen, P. Y. Shen, Y. W. Zeng, Y. W. Wang, G. Q. Zhang, J. Z. Jiang, *J. Cryst. Growth* **305**, 162 (2007)
- [41] D. Kim, N. Lee, M. Park, B. H. Kim, K. An, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 454 (2009)
- [42] Y.-J. Lee, N. B. Schade, L. Sun, J. A. Fan, D. R. Bae, M. M. Mariscal, G. Lee, F. Capasso, S. Sacanna, V. N. Manoharan, G.-R. Yi, *ACS Nano* **7**, 11064 (2013)
- [43] J. Zhang, Z. Chen, Z. Wang, W. Zhang, N. Ming, *Mater. Lett.* **57**, 4466 (2003)
- [44] G. Büchel, M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, T. Kazuo, *Supramol. Sci.* **5**, 253 (1998)
- [45] Y. He, H. Xu, S. Ma, P. Zhang, W. Huang, M. Kong, *Mater. Lett.* **131**, 361 (2014)
- [46] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968)
- [47] G. Begum, R. K. Rana, S. Singh, L. Satyanarayana, *Chem. Mater.* **22**, 551 (2010)
- [48] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3862 (2013)
- [49] X. Du, J. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1269 (2011)
- [50] T. Pons, H. T. Uyeda, I. L. Medintz, H. Mattoussi, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20308 (2006)
- [51] E. Tomaszewska, K. Soliwoda, K. Kadziola, B. Tkacz-Szczesna, G. Celichowski, M. Cichomski, W. Szmaja, J. Grobelny, *J. Nanomater.* **2013**, 1 (2013)
- [52] P. Vejayakumaran, I. A. Rahman, C. S. Sipaut, J. Ismail, C. K. Chee, *J. Colloid Interface Sci.* **328**, 81 (2008)
- [53] Y. Sun, Z. Zhang, C. P. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* **292**, 436 (2005)
- [54] A. R. Hibbs, Herausgeber, *Confocal Microscopy for Biologists*, Springer US and Imprint and Springer, Boston, MA (2004)
- [55] T. Ferreira, W. Rasband, <http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf> (2012, letzter Zugriff: 16.01.2018)

- [56] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964)
- [57] W. H. Press, *Numerical recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge und New York, 2. Auflage (1992)
- [58] A. Savitzky, *Anal. Chem.* **61**, 921A (1989)
- [59] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 97. Auflage (2017)
- [60] H. Giesche, K. K. Unger, U. Müller, U. Esser, *Colloid Surf.* **37**, 93 (1989)
- [61] S. Fouilloux, A. Désert, O. Taché, O. Spalla, J. Daillant, A. Thill, *J. Colloid Interface Sci.* **346**, 79 (2010)
- [62] N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics* **14**, 907 (2004)
- [63] I. U. Vakarelski, C. E. McNamee, K. Higashitani, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **295**, 16 (2007)
- [64] D. Nečas, P. Klapetek, *Open Physics* **10** (2012)

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche von Nanopartikeln, da diese für viele Charakteristika der Nanopartikel verantwortlich sind. Dafür wurden sowohl verschiedene Arten von Nanopartikeln, im Speziellen Eisenoxid- und Silicananopartikel, als auch deren unterschiedliche Eigenschaften untersucht. Während bei den Eisenoxidnanopartikeln vor allem ihre Zusammensetzung und die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche genauer beschrieben wurden, spielte bei den Silicananopartikeln eher die strukturelle Beschaffenheit die entscheidende Rolle. Im Folgenden werden dafür die Ergebnisse der einzelnen Kapitel zusammengefasst, bevor am Ende ein Ausblick gegeben wird.

In Kapitel 3 wurde der Einfluss einer systematischen Oxidation von Eisenoxidnanopartikeln untersucht, wobei sowohl die Zusammensetzung als auch die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche studiert wurden. Dafür wurden zwei unterschiedlich große Systeme von Eisenoxidnanopartikeln (mit $11,0 \pm 0,6$ nm und $20,3 \pm 0,9$ nm Durchmesser) aus einer Hochtemperatursynthese verwendet. Die beiden Systeme wurden unter oxidativen Bedingungen, einer sauerstoffreichen Atmosphäre und 130°C , gelagert, wobei zeitabhängig Proben genommen wurden. Diese Behandlung hatte keinen Einfluss auf die ermittelte Größe, die Form und den hydrodynamischen Durchmesser der Eisenoxidnanopartikel. Um die Zusammensetzung der Oberfläche und den Einfluss der Oxidation auf die magnetischen Eigenschaften beschreiben zu können, wurden Röntgenabsorptionsmessungen an den Systemen durchgeführt. Dabei konnte vor allem mittels Messungen des zirkularen, magnetischen Röntgendifferenzdichroismus (engl. *X-ray magnetic circular dichroism*,

XMCD) gezeigt werden, dass es unter diesen Bedingungen zu einem Übergang von Magnetit (Fe_3O_4) zu Maghämmit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kommt. Die Kinetik dieser Oxidation ist jedoch stark größenabhängig, wobei die Eisenoxidnanopartikel mit einem geringeren Durchmesser signifikant schneller oxidieren als jene mit einem höheren. Mittels Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen wurden die Zusammensetzung der Partikeloberfläche ionenspezifisch ($\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -, $\text{Fe}_{\text{OH}}^{3+}$ - und $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen) ermittelt und eine Oxidation eindeutig nachgewiesen. Zudem wurde mittels feldabhängigen XMCD-Messungen eine Zunahme der Magnetisierung der Proben mit zunehmender Oxidation beobachtet, was durch reduziertes Spin-Canting der Oberflächenionen erklärt werden kann.

In dem Kapitel 4 wurde der Einfluss von Ankergruppen während einer Umfunktionalisierung von hydrophoben zu hydrophilen Eisenoxidnanopartikeln auf die Oberfläche dieser untersucht. Auch hierfür wurden zunächst monodisperse Eisenoxidnanopartikel ($18,4 \pm 2,2$ nm Durchmesser) mittels einer Hochtemperatursynthese aus Eisenoleat in Octadecen dargestellt. Die so gewonnenen Nanopartikel wurden anschließend mittels eines Zweiphasensystems umfunktionalisiert, wobei Zitronensäure und Catechole als Ankergruppen verwendet wurden, um unterschiedliche Bindungen zwischen Ligand und Nanopartikeloberfläche zu untersuchen. Bei den Catecholen wurde eine am Aromaten nitrierte Variante mit der identischen, nicht nitrierten Version verglichen, um den Einfluss dieser auf die Eigenschaften der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel zu beschreiben. Alle Proben zeigten nach der Umfunktionalisierung keine Zeichen von Zersetzung und keine signifikante Aggregatbildung. Sowohl die hydrophoben als auch die nachträglich umfunktionalisierten, hydrophilen Eisenoxidnanopartikel wurden mittels Röntgenabsorption untersucht. Hierbei zeigte sich in den Röntgenabsorptionmessungen und normierten XMCD-Spektren für alle umfunktionalisierten Proben eine Abnahme des Anteils der $\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -Ionen im Vergleich zum Ursprungssystem. Ob diese Abnahme durch Oxidation oder selektives Herauslösen der $\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -Ionen zustande kam, konnte abschließend mit Ligandenfeld-Multiplett-Berechnungen geklärt werden. Durch die Abnahme des Anteils der $\text{Fe}_{\text{OH}}^{2+}$ -Ionen bei gleichzeitiger Zunahme des Anteils

der $\text{Fe}_{\text{OH}}^{3+}$ -Ionen sowie einer kaum veränderten Anzahl an $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ -Ionen konnte eine ligandeninduzierte Oxidation nachgewiesen werden. Zudem zeigte nur der nitrierte Ligand ein ähnlich starkes Signal im normierten XMCD-Spektrum, was belegt, dass hier die Magnetisierbarkeit der Oberfläche der Eisenoxidnanopartikel am effektivsten erhalten wurde, wobei sowohl bei der Zitronensäure als auch bei dem nicht nitrierten Catecholliganden eine signifikante Abnahme der Signalintensität der normierten XMCD-Spektren auftritt. Die Lagerung der funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel in isotonischer Kochsalzlösung, einem möglichen Applikationsmedium, führt zu keinen merklichen Veränderungen der Röntgenabsorptionsspektren, was zeigt, dass der Ligandenaustausch den größten Einfluss auf die Eisenoxidnanopartikeloberfläche hat. Eine Charakterisierung der Systeme durch Röntgenabsorptionsmessungen in humanem Blutserum war nicht möglich, da hier, vermutlich durch die organischen Bestandteile des Serums bedingt, sowohl starke Strahlenschäden während der Messung auftraten als auch die Signalintensität drastisch sank.

In der letzten Studie, Kapitel 5, wurde eine neue Methode vorgestellt, die es ermöglicht, die Rauheit von Oberflächen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) quantitativ zu bestimmen. Dabei kommt dieses Verfahren ohne zeitintensive Präparationsschritte aus und benötigt zudem eine verschwindend geringe Menge an Probenmaterial. Um diese Methode evaluieren zu können, wurden zunächst drei Chargen an unterschiedlich großen Silicananopartikel dargestellt, wobei die zu erreichende Zielgröße bei 100 nm, 250 nm oder 500 nm lag. Auf diese Systeme wurden jeweils drei unterschiedlich raue Schalen aufgewachsen, um die Zielgröße zu erreichen. Diese Silicananopartikel wurden zunächst größencharakterisiert, wobei die glatten Systeme eine Größenabweichung unter 4% besaßen. Diese geringe Polydispersität ist hier besonders wichtig, da zu große Größenabweichungen einer Verwendung als Modellsystem widersprechen. Anschließend wurde mit TEM-Aufnahmen der Umfang der Nanopartikel und die zu erwartende Oberfläche bestimmt. Außerdem konnte ein Höhenprofil extrahiert werden, mit dem es möglich war, die Rauheit der Nanopartikel zu bestimmen. Diese wurde mit anderen

Methoden zur Oberflächen- und Rauheitsbestimmung, u. a. BET und Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM), verglichen. Dabei zeigte sich, dass es nur mit der AFM möglich war, ähnlich genaue Rauheiten zu bestimmen. Dabei musste aber sowohl in die Probenpräparation als auch in die Bestimmung der Oberflächenrauheit ungleich längere Zeit investiert werden. Zudem sind stark raue Nanopartikelsysteme mit Durchmessern unter 100 nm nur schwer mit AFM charakterisierbar.

Zukünftige Studien können auf vielfache Weise auf die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate aufbauen. So könnte man die kontrollierte Oxidation der Eisenoxidnanopartikel noch gezielter einsetzen, um die magnetischen Eigenschaften dieser zu optimieren. Zudem sollte man den Einfluss der Parameter der Hochtemperatursynthese auf die Zusammensetzung der resultierenden Eisenoxidnanopartikel genauer ermitteln, da sich auch in dieser Arbeit zeigte, dass sich diese selbst bei ähnlich großen Eisenoxidnanopartikel signifikant unterscheiden können. Auch sollte analysiert werden, ob ein Ligandenaustausch unter inerten Bedingungen möglicherweise die Oxidation der Eisenoxidnanopartikeloberfläche unterdrücken könnte. Da im Rahmen dieser Arbeit zudem nur Modellsysteme mit für in-vivo Applikationen unzureichender Stabilität untersucht wurden, sollte im nächsten Schritt mit den hier gewonnenen Erkenntnissen das nitrierte Catechol als Ankergruppe für Polymerliganden verwendet werden und der Einfluss der Umfunktionalisierung weiter untersucht werden. Mit der vorgestellten Methode zur Bestimmung der Rauheit könnte ermittelt werden, inwieweit diese einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxidnanopartikel hat. Hierbei würde man mit zunehmender Rauheit eine Zunahme des Spin-Cantings erwarten, da mehr Atome auf der Oberfläche sitzen, die dann eine unzureichende Bindungssituation aufweisen. Auch sollten Nanopartikel-Oberflächen-Wechselwirkungen in Bezug auf den Einfluss der Rauheit untersucht werden. So würde man womöglich noch stärkere Bindungen zwischen multivalenten Nanopartikeln und Oberflächen erwarten.

Anhang

A. Weitere Abbildungen

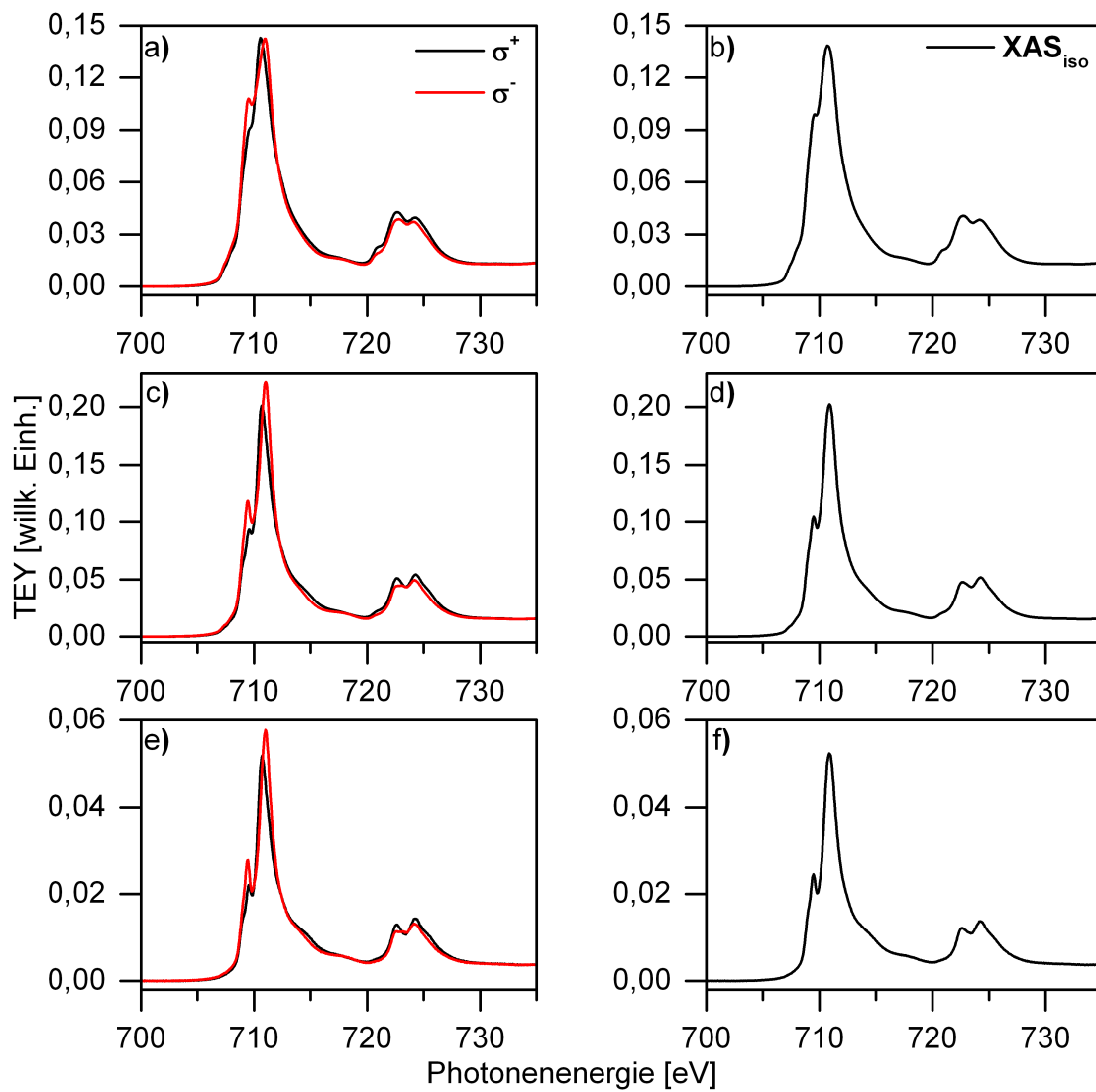


Abbildung A.1.: Röntgenabsorptionsspektren der Eisenoxidnanopartikel mit dem geringeren Durchmesser: σ^+ - und σ^- -Spektren (links) sowie die resultierenden XAS_{iso} -Spektren (rechts) der Probe K00 (a,b), K15 (c,d) und K60 (e,f).

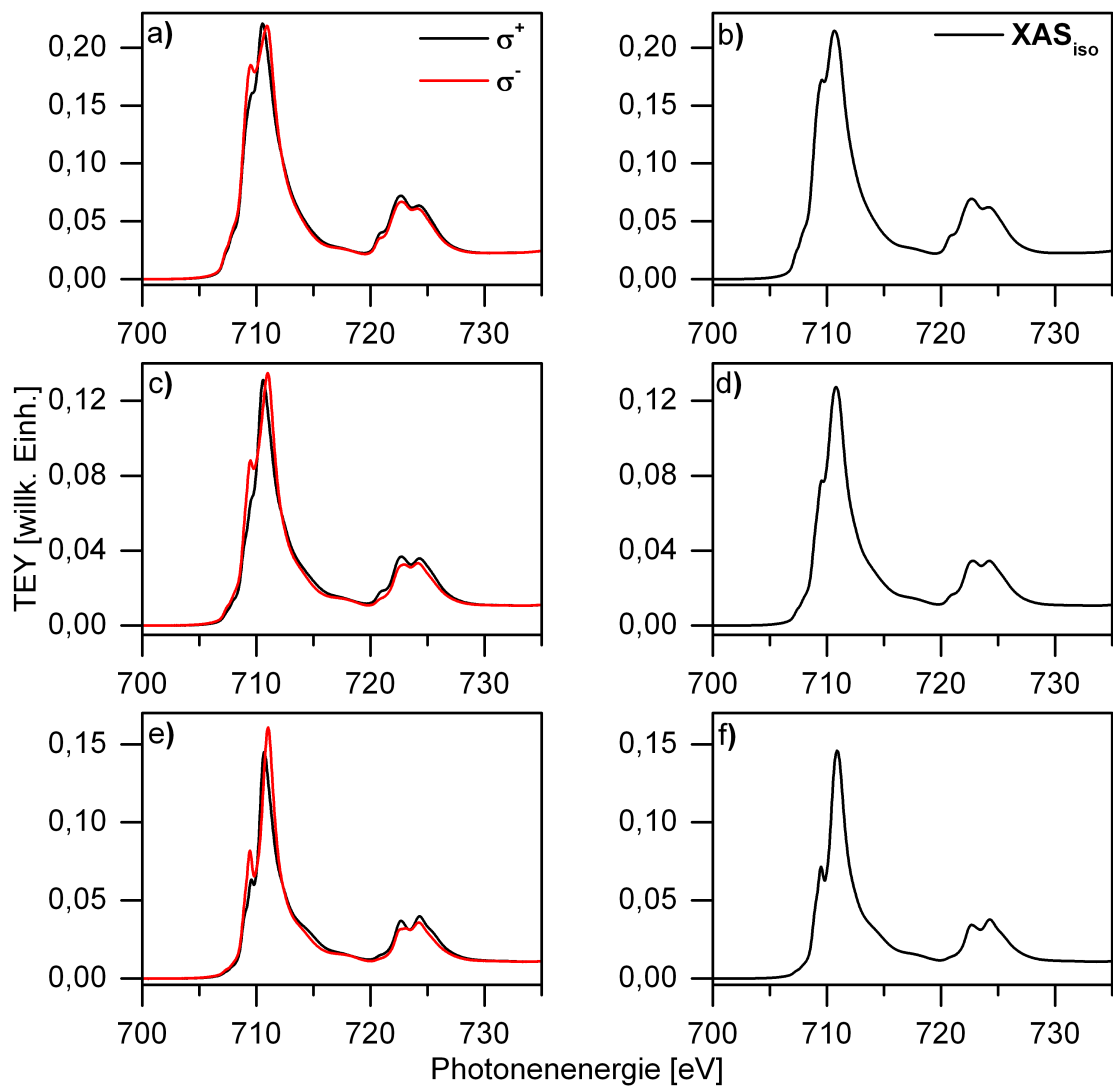


Abbildung A.2.: Röntgenabsorptionsspektren der Eisenoxidnanopartikel mit dem größeren Durchmesser: σ^+ - und σ^- -Spektren (links) sowie die resultierenden XAS_{iso} -Spektren (rechts) der Probe *G00* (a,b), *G15* (c,d) und *G60* (e,f).

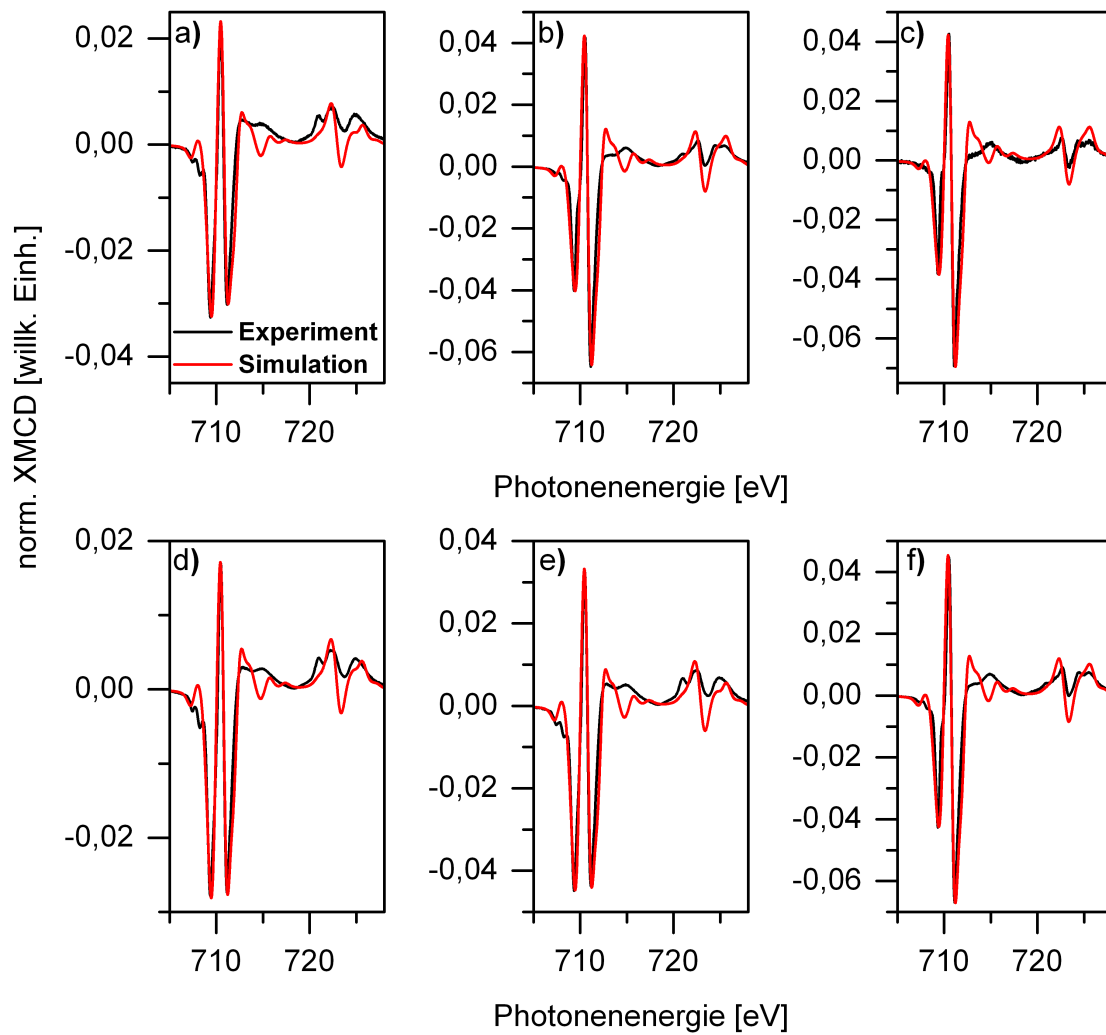


Abbildung A.3.: Vergleich der simulierten XMCD-Spektren der oxidierten Eisenoxid-nanopartikel mit den experimentell bestimmten: a) $K00$, b) $K15$, c) $K60$, d) $G00$, e) $G15$ und f) $G60$.

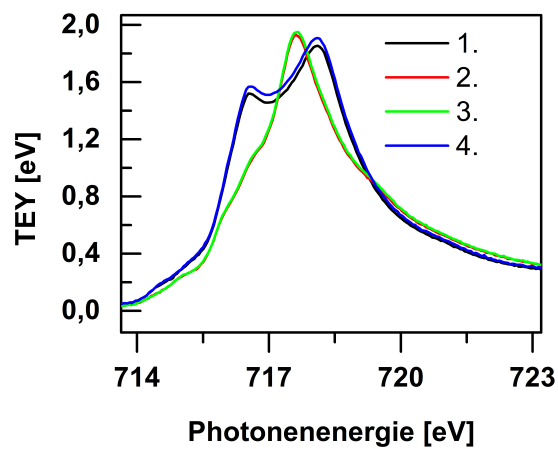


Abbildung A.4.: Messreihe mit sichtbaren Strahlenschäden in den Röntgenabsorptionsspektren der Probe *Oleat*, aufgenommen bei $B = 6$ T und $T = 310$ K.

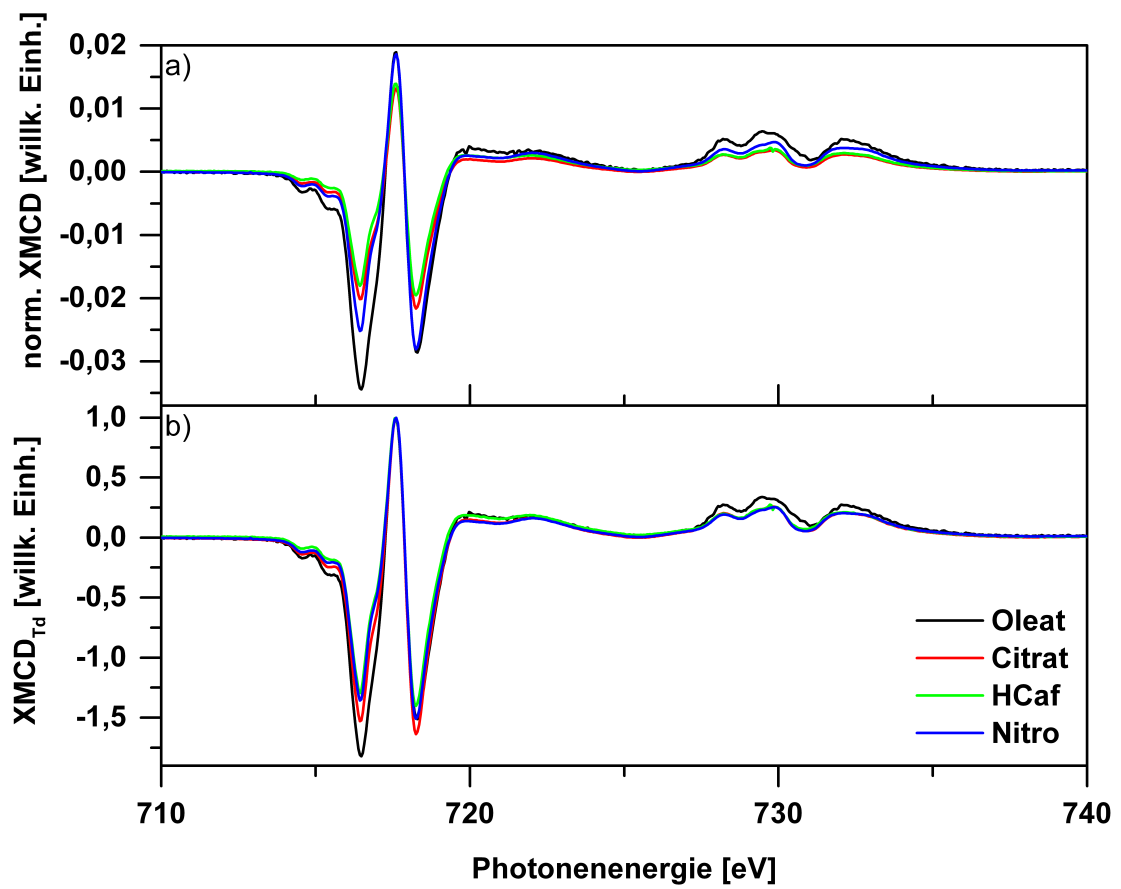


Abbildung A.5.: XMCD-Spektren der verschiedenen funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel über die gesamte Fe-L_{3,2}-Kante, aufgenommen bei B = 6 T und T = 4 K.

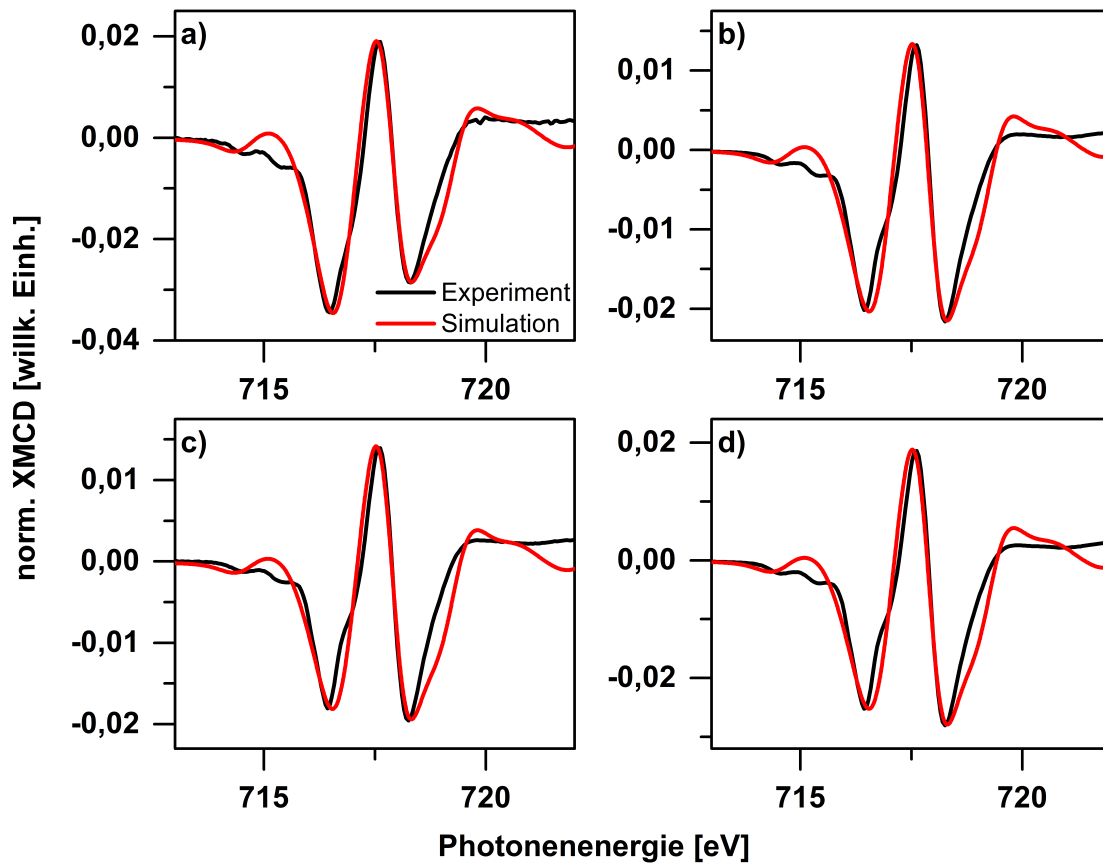


Abbildung A.6.: Vergleich der simulierten XMCD-Spektren der funktionalisierten Eisenoxidnanopartikel mit den experimentell bestimmten: a) *Oleat*, b) *Citrat*, c) *HCaf* und d) *Nitro*.

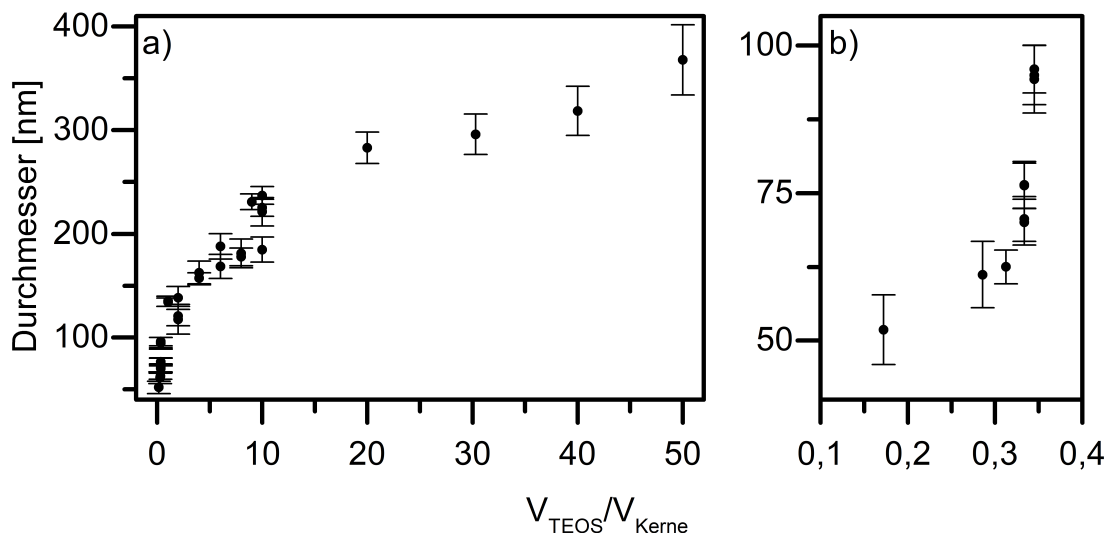


Abbildung A.7.: Zusammenhang der eingesetzten Menge an Partikellösung und dem resultierenden Durchmesser der synthetisierten Silicananopartikel: a) Übersicht der Durchmesser über alle in dieser Arbeit synthetisierten Silicananopartikel nach der hier vorgestellten Synthese und b) Vergrößerung des Bereichs kleiner V_{TEOS}/V_{Kerne} .

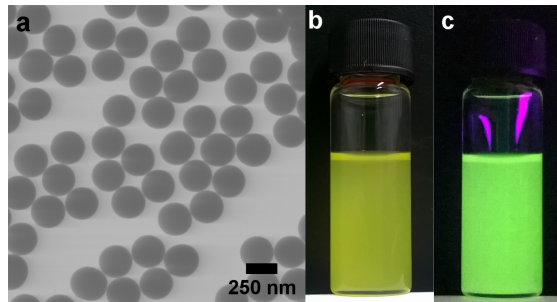


Abbildung A.8.: Farbstoff dotierte Silicananopartikel: a) SEM-Aufnahme, dispergierte Nanopartikel in Ethanol, b) unter Laborlicht und c) unter UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$).

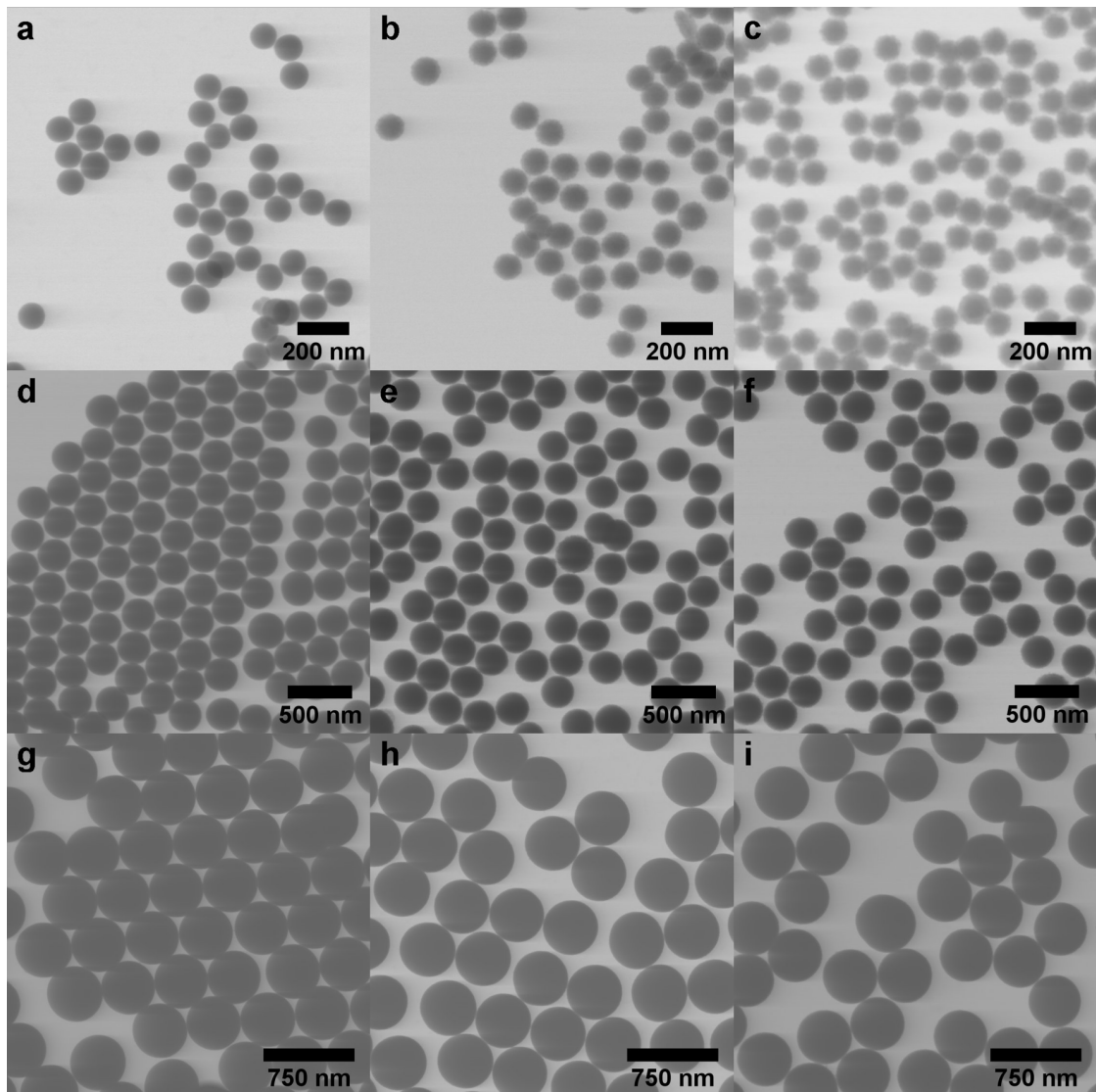


Abbildung A.9.: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Silicananopartikel: a) 100G, b) 100M, c) 100R, d) 250G, e) 250M, f) 250R, g) 500G, h) 500M und i) 500R.

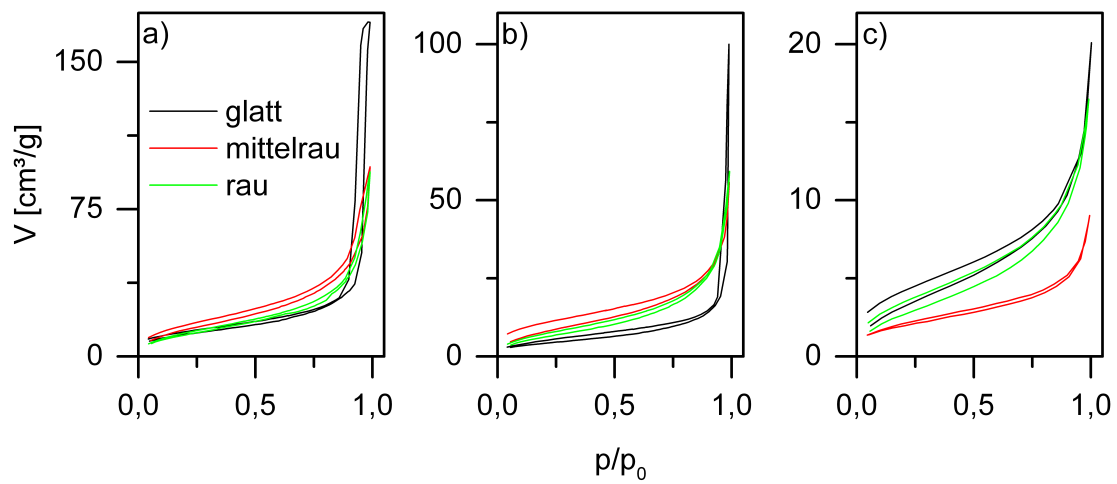


Abbildung A.10.: BET-Messungen an Silicananopartikeln unterschiedlicher Größe und Rauheit: a) 100 nm, b) 250 nm und c) 500 nm mittels Stickstoff.

B. Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden schon in folgender Publikation veröffentlicht:

Adapted with permission from C. Graf, C. Goroncy, P. Stumpf, E. Weschke, C. Boeglin, H. Ronneburg, E. Rühl, *Local Magnetic and Electronic Structure of the Surface Region of Postsynthesis Oxidized Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging*, J. Phys. Chem. C, **119** (2015), pp 19404-19414. Copyright (2015) American Chemical Society.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp512023z>

Weitere Publikationen:

C. Goroncy, P. Saloga, M. Gruner, M. Schmutde, J. Vonnemann, E. Otero, R. Haag, C. Graf, *Influence of Organic Ligands on the Surface Oxidation State and Magnetic Properties of Iron Oxide Particles*, eingereicht bei Z. Phys. Chem.

C. Goroncy, M. Schmutde, C. Kästner, V. Reiter, J. Schmidt, J.P. Rabe, A. Thünnemann, C. Graf, *Determination of Surface Roughness from Nanoparticles by Electron Microscopy*, in Bearbeitung

C. Raschpichler, C. Goroncy, B. Langer, E. Antonsson, B. Wassermann, C. Graf, E. Rühl, *Surface quality of SiO₂ nanoparticles studied by wide angle X-ray scattering*, in Bearbeitung

B. Langer, C. Raschpichler, M. Gruner, E. Antonsson, C. Goroncy, C. Graf, E. Rühl, *Optical and Geometric Properties of Free Silica Nanoparticles Studied by Small-Angle X-Ray Scattering*, Z. Phys. Chem. **230**, 0942 (2016)

M. Schmutde, C. Grunewald, C. Goroncy, C.N. Noufele, B. Stein, T. Risse, C. Graf, *Controlling the Interaction and Non-Close-Packed Arrangement of Nanoparticles on Large Areas*, ACS Nano **10**, 3525 (2016)

B. Stein, D. Zopes, M. Schmudde, R. Schneider, A. Mohsen, C. Goroncy, S. Mathur, C. Graf, *Kinetics of aggregation and growth processes of PEG-stabilised mono- and multivalent gold nanoparticles in highly concentrated halide solutions*, Faraday Discuss. **181**, 85 (2015)

Beiträge auf Konferenzen

C. Goroncy, M. Schmudde und C. Graf, *Characterization of rough surfaces of silica nanoparticles and modulation of the surface*, 6th International Colloids Conference, Berlin 2016

C. Goroncy, M. Schmudde, M. Gruner und C. Graf, *Synthesis of Monodisperse Gadolinium Oxide- and Mixed Gadolinium / Iron Oxide-Nanoparticles as a Novel Type of MRT Contrast Agents*, 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, Mainz (2015)

C. Goroncy, M. Schmudde, C. Kästner, M. Gruner und C. Graf, *Synthesis of Monodisperse Gadolinium Oxide- and Mixed Gadolinium / Iron Oxide-Nanoparticles as a Novel Type of MRT Contrast Agents*, 113. Bunsentagung, Hamburg (2014)

C. Goroncy, J. Vonnemann, M. Gruner, R. Haag und Christina Graf, *Multivalent, Catechol based Iron Oxide Nanoparticles for Specific Binding on Inflamed Tissues*, 3. Internationales SFB 765-Symposium, Berlin (2014)

C. Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Christian Goroncy, die vorliegende Dissertation eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben. Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Berlin, den

.....

Christian Goroncy