

Erforschung nanostrukturierter, anorganischer Partikelsysteme mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Alexander Gutsche
aus Balchasch (Kasachstan)

Referent: Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 2016

Für meine Eltern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2010 bis 2016 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Zu Beginn möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl, ganz herzlich für die Möglichkeit meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am IMVM danken. Insbesondere bin ich sehr dankbar für die interessante Aufgabenstellung, die mir die Chance gab, mich in den Fachbereich der SAXS-Messtechnik tiefgehend einzuarbeiten. Die vielfältige und anspruchsvolle Arbeit am IMVM, bei der mir Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl stets Vertrauen entgegenbrachte, bereitete mir immer eine große Freude. Dafür danke ich ihm vielmals.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind für das Interesse an dieser Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich außerdem für die Unterstützung durch Frau Dr.-Ing. Verena Goertz. Gerade in meiner Anfangszeit half sie mir sehr bei der Einarbeitung in das Forschungsthema. Des Weiteren spreche ich hiermit meinen herzlichen Dank an Herrn Dr. rer. nat. Nico Dingenouts aus. Seine konstruktiven Tipps zur SAXS-Methodik halfen mir besonders beim Erarbeiten der Forschungsartikel, die zum Gelingen dieser Arbeit in hohem Maße beitrugen.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Carlo Götzmann, der im Rahmen seiner jahrelangen HIWI-Tätigkeit sowie Studienarbeit zahlreiche Analysen durchführte und viele bereichernde Diskussionen anregte. Ich danke außerdem den zahlreichen Studenten, die oftmals wichtige Beiträge zum Fortschritt dieser Arbeit geleistet haben. Für das Engagement danke ich besonders Anne-Kathrin Rühl, Mehmet Kizilbay, Irina Chuvashova, Alexander Volikov, Andre Sandkühler, Bastian Schuhmann, Stephan Seeger, Alexander Daikeler, Christian Storf, Jonas Hertel, Jens-Cedric Höpfer, Julyan Hanna, Xiaojun Lei, Florian Altenbrand und Julian Ungerer.

Ich möchte den zahlreichen Mitarbeitern am IMVM für die tatkräftige Unterstützung bei diversen Problemstellungen danken. Besonderer Dank gilt Herrn Klaus Hirsch, Frau Astrid Huber, Herrn Thomas Lebe und Frau Regina Mall für die zahlreichen Diskussionen und durchgeführten Analysen durch das Partikelmesstechniklabor am IMVM. Ebenfalls danke ich dem Leiter der mechanischen Werkstatt, Herrn Olaf Jörg, sowie den Mitarbeitern der elektrischen Werkstatt für ihr Engagement.

Mein besonderer Dank gilt vor allem auch der technischen Unterstützung durch Herren Andreas Lump, Thomas Reutter, Friedhelm Flügel und Hans Guigas. Die Zusammenarbeit mit ihnen war immer sehr wertvoll für die technische Umsetzung der bevorstehenden Aufgaben und hat mir sehr viel Freude bereitet. Danke dafür.

Besonderer Dank gilt außerdem meinen langjährigen Bürokollegen Herrn Dr.-Ing. Xiaoai Guo und Herrn Manuel Meier. Nicht selten führten die zahlreichen Diskussionen mit ihnen zu neuen Impulsen, die die Erarbeitung neuer Lösungsansätze ermöglichten. Auch allen anderen Kolleginnen und Kollegen des IMVMs danke ich für die gemeinsame Zeit. Durch die außerordentlich gute Gruppendynamik und den stetigen Zusammenhalt war das Arbeiten am IMVM äußerst angenehm. Aber auch das Zusammentreffen außerhalb der Arbeit, wie z. B. beim Wanderseminar oder im Rahmen des VM-Marathon-Laufs, waren für mich stets eine große persönliche Bereicherung. Besonders wird mir die gemeinsame tägliche Frühstücksrunde fehlen, die sehr oft eine gute Gelegenheit zum fachlichen, aber vor allem auch persönlichen Austausch mit den Kolleginnen und Kollegen geboten hat.

Für die finanzielle Unterstützung geht mein großer Dank an die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG PAK 75/3, DFG Ni 414/13-1). Des Weiteren danke ich der Europäischen Union für die Finanzierung durch das 7. Forschungsrahmenprogramm (BUONAPAET-E).

Einen ganz besonderen Dank möchte ich hiermit meinen Eltern aussprechen. Ihnen verdanke ich meine Stärken, die ich zum Gelingen dieser Arbeit aufbringen konnte und unter Beweis stellen musste. Vielen Dank dafür.

Zu guter Letzt möchte ich von ganzem Herzen meiner Familie danken, insbesondere meiner Ehefrau Olga Gutsche. Vielen Dank an sie vor allem dafür, dass sie immer zu mir stand, in guten Momenten, aber auch in den schwierigeren Zeiten. Sie verstand es stets, mich positiv zu stimmen und fand immer aufbauende Worte, die mir auf's Neue viel Kraft spendeten. Einen herzlichen Dank dafür und für vieles mehr.

Karlsruhe, Juni 2016

Alexander Gutsche

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der strukturellen Erforschung nanoskaliger, anorganischer Partikelsysteme mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: small angle X-ray scattering, SAXS) und lässt sich in zwei Schwerpunkte gliedern: a) Zeitlich aufgelöste SAXS-Studien bei der Synthese, nanopartikulärer Silica-basierter Stoffsysteme und b) Weiterentwicklung der SAXS-Laborkamera zur Erweiterung ihrer Funktionalität.

a) Zeitlich aufgelöste SAXS-Studien nanopartikulärer, Silica-basierter Stoffsysteme

Die durchgeführten SAXS-Studien behandeln die Erforschung des Partikelwachstums bei der gezielten Erzeugung oberflächenstrukturierter Silica-Partikel durch *Modifikation des klassischen Sol-Gel-Verfahrens* nach Stöber *et al.* (1968). Die Modifikation basiert auf der Überführung einer reagierenden Suspension aus dem Reaktor in einen Trockenofen bei 100 °C in Luft, die zur *Bildung sekundärer Oberflächenstrukturen* führt. Mit Hilfe der am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelten SAXS-Kamera wurden die Silica-Partikel *vor* und *nach* Ausbildung der sekundären Oberflächenstrukturen untersucht, um ein Verständnis der strukturbestimmenden Vorgänge im Stöber-Prozess zu erlangen bzw. die Oberflächenstrukturen quantitativ zu beschreiben. Während die SAXS-Analysen auf fraktale Zwischenstrukturen im Verlauf der klassischen Stöber-Synthese sowie auf verbleibende Innenporosität der Stöber-Partikel deuten, zeigen BET-Messungen keine inneren Oberflächen auf, was auf eine Abhängigkeit der Partikel-Porosität von der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, resultierend in kompakten äußeren Bereichen und „nanoskaligen Hohlräumen“ im Innern. Die SAXS-, TEM- und BET-Analysen der Silica-Partikel nach Erzeugung der Oberflächenstrukturen durch Wärmebehandlung im Ofen deuten darauf, dass die erzeugten Oberflächenstrukturen aus individuellen Einheiten mit einem Gyrationradius von 2 bis 4 nm bestehen. Während deren Größe unabhängig von der Reaktionszeit ist, bei der die reagierende Suspensionsprobe in den Trockenofen überführt wird, lässt sich die Anzahldichte der Oberflächenstrukturen und damit die resultierende BET-Oberfläche im Bereich von 5 bis 200 m²/g gezielt kontrollieren. Erste Voruntersuchungen weisen darauf hin, dass die erzeugten Oberflächenstrukturen ein hohes Potential zur thermischen Stabilisierung geträgerter katalytischer Metall-Nanopartikel besitzen.

Neben der SAXS-Studie der oberflächenstrukturierten Silica-Partikel erfolgte die *zeitlich aufgelöste Untersuchung* der Beschichtung von Magnetit mit nanoskaligem Silica, resultierend in *Magnetit-Silica Kern-Schale-Kompositen* (Fe₃O₄@SiO₂-Komposite). Die bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen von Fe₃O₄@SiO₂-Kompositen erfolgten meist *off-line*, wohingegen im Rahmen dieser Arbeit die SAXS-Methode dazu genutzt wurde, um das Schalenwachstum *on-line*, d. h. im Syntheseprozess zeitlich aufgelöst

zu verfolgen. Zu den offenen Fragestellungen bei der Studie des Schalenwachstums gehören die Einflüsse der Reaktionsparameter auf die Wachstumskinetik sowie auf die resultierende Schalendicke. Mit Hilfe der SAXS-Analysen wurde gezeigt, dass die Beschichtung von Magnetit mit Silica, die auf der Basis des klassischen Sol-Gel-Verfahrens nach Stöber *et al.* (1968) stattfand, eine Kinetik erster Ordnung aufweist und die Schalendicke über die Wahl der Präkursorkonzentration gezielt beeinflussbar ist. Dies ist insbesondere für die technische Anwendung (z. B. zur Wirkstoffpositionierung) von $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Kompositen von großer Bedeutung, da ihre Magnetisierung sowie kolloidale Stabilität von der Schalendicke abhängt. Des Weiteren zeigten sowohl Simulationen theoretischer Streukurven unterschiedlicher Kern-Schale-Komposite als auch die gewonnenen experimentellen Daten, dass die Standardabweichung der Schalendickenverteilung stark von „Inhomogenitäten im Partikelsystem“ (z. B. co-existierende Silica-Partikel aus unerwünschter homogener Nukleation) abhängt, so dass der Erfolg der Beschichtungsreaktion on-line mit Hilfe der SAXS-Kamera kontrolliert werden kann. Eine mögliche Umsetzung der erlangten Erkenntnisse in zukünftigen Arbeiten könnte die in situ SAXS-Analyse und on-line Kontrolle der Produkthomogenität bei der kontinuierlichen Herstellung der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite in einem Strömungsrohrreaktor darstellen.

b) Weiterentwicklung der SAXS-Laborkamera

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Weiterentwicklung der SAXS-Kamera. Diese hatte zum Ziel, die SAXS-Kamera in ihrer Funktionalität zu erweitern und damit weitere, bisher unzugängliche Studien zu ermöglichen. Auf der einen Seite wurde eine Kalibriermethode zur *quantitativen Bestimmung von sog. absoluten Streuintensitäten* mit Hilfe des Imaging Plate (IP) Detektors der SAXS-Kamera erarbeitet, so dass in Zukunft Partikelsysteme mit variablen Partikelkonzentrationen (z. B. während der Partikelbildungsphase im Syntheseprozess) untersucht werden können. Die Kalibriermethode beinhaltet die Normierung der Streudaten auf die transmittierte Primärstrahlintensität sowie den Einsatz von definierten Silica-Solen als Kalibrierstandards. Die vorgestellte Normierungsprozedur der Streudaten erlaubt eine effiziente Kompensation unerwünschter, jedoch unvermeidbarer Störprozesse (z. B. die thermische Relaxation des Messsignals), die im Zusammenhang mit der Signalerfassung mittels IP-Detektoren assoziiert werden. Aus Untersuchungen der Partikeleigenschaften im Stöber-Prozess auf absoluter Intensitätsskala geht hervor, dass bei Verwendung von Silica-Solen als Kalibrierstandards nach vorangegangener Normierung der Streudaten eine zuverlässige Bestimmung von absoluten Intensitäten bei bereits geringen Messzeiten (3 min) ohne der Notwendigkeit von intensiven Synchrotronquellen realisierbar ist. Dies ist insofern von Bedeutung, da somit zeitlich aufgelöste SAXS-Studien auf absoluter Intensitätsskala mit Hilfe der laborbasierten SAXS-Kamera möglich sind. Verbunden mit diversen weiteren Vorteilen des IP-Detektors, wie z. B. dem großen dynamischen Bereich, bietet die IP der SAXS-Kamera nun ein flexibles

und zuverlässiges Detektionssystem zur quantitativen Erfassung absoluter Streuintensitäten.

Die *Erweiterung des experimentell zugänglichen Streuvektorbereichs* stellt ein weiteres Ziel der Weiterentwicklung der SAXS-Kamera dar und beinhaltet die Entwicklung, Inbetriebnahme und Erprobung eines *Weitwinkel-* (engl.: wide angle X-ray scattering, WAXS) und *Ultrakleinwinkelmoduls* (engl.: ultra-small angle X-ray scattering, USAXS). Während die WAXS-Analyse die simultane Bestimmung von partikel- und kristallspezifischen Größen ermöglicht, erlaubt die Bestimmung der Streuintensität im Bereich ultrakleiner Streuvektoren ($q < 0,08 \text{ nm}^{-1}$) die Betrachtung von Wechselwirkungen auf einer Größenskala bis zu mehreren hundert Nanometern. Durch simultane Erfassung der Streuintensität im WAXS-, SAXS- und USAXS-Bereich, die durch die kombinierte Bauweise der modifizierten Kamera möglich ist, ist ein Streuvektorbereich $0,023 < q/\text{nm}^{-1} < 63,9$ (vorher: $0,08 < q/\text{nm}^{-1} < 7$) erfassbar. Die Erprobung der modifizierten SAXS-Kamera erfolgte anhand von mehreren Materialien, wie z. B. Pt-Nanopartikel, Silica-Nanopartikel-dispersionen und pyrogene Kieselsäuren, und zeigt die Fülle an Parametern auf, die die SAXS-Kamera auf unterschiedlichen Größenebenen simultan liefert. Die erhaltenen Parameter wie Kristallitgröße, Partikelgröße, fraktale Dimension und Partikel-zu-Partikel-Abstand entsprechen in sehr guter Übereinstimmung den Erwartungswerten aus der Literatur sowie aus alternativen Messtechniken, wie der Elektronenmikroskopie. Als Fazit lässt sich daher folgern, dass die Modifikation der Laborkamera eine umfangreiche Partikelcharakterisierung über einen signifikant erweiterten Strukturgrößenbereich (von Ångström bis einige hundert Nanometer) gewährleistet. Es wurde gezeigt, dass mit dem modifizierten Aufbau, die simultane Quantifizierung von Strukturparametern auf Kristall-, Primärpartikel- und Aggregat-Ebene möglich ist.

Die modifizierte Laborkamera zeigt ein hohes Potential für die zukünftige Erforschung offener ingenieurwissenschaftlicher Fragestellungen in unterschiedlichen Syntheseprozessen. Als Beispiel für zukünftige Strukturanalysen dient die Herstellung von elektrisch leitenden partikelbasierten Dünnschichten mit einstellbarer Funktionalität, bestehend aus Aluminium-dotierten Zinkoxyd-Nanopartikeln (AZO-Nanopartikel). Durch die zahlreichen Parameter, die die Laborkamera für unterschiedliche Strukturebenen liefert, ist die Quantifizierung der AZO-Nanopartikel im Verlauf des gesamten Herstellprozesses (Synthese → Stabilisierung → Beschichtung) und damit die Korrelation von funktionellen und strukturellen Eigenschaften denkbar, so dass ein besseres Verständnis des strukturellen Einflusses auf die Funktion der AZO-Nanopartikel erreichbar ist.

Abstract

This work deals with the structural study of nanosized, inorganic particle systems using the small angle X-ray scattering (SAXS) technique, and covers two main goals: a) Time-resolved SAXS analyses of nanosized, silica-based materials and b) further development of a lab-based SAXS camera.

a) Time-resolved SAXS analyses of nanosized, silica-based materials

The studies performed in this work deal with the investigation of the particle growth in a *modified sol-gel syntheses according to Stöber et al. (1968)* leading the production of *silica particles with nanostructured surfaces*. The modification of the classic synthesis route is based on the sampling of reacting suspensions from the reactor and the subsequent heat treatment at 100 °C in air resulting in the formation of secondary particles preferentially attached to the surface of Stöber silica. To gain understanding of the structure-directing processes in the Stöber synthesis and to quantitatively describe the properties of the secondary surface structures, the Stöber silica particles were investigated *before* and *after* the heat treatment, respectively, using the SAXS camera developed at the Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics (IMVM), Karlsruhe Institute of Technology (KIT). While SAXS analyses indicate fractal intermediate particles and remaining inner microporosity of Stöber silica, BET measurements did not reveal any significant inner surfaces. This finding can be plausibly explained by a dependency of the resulting porosity on the growth rate leading to compact outer regions and nanosized voids inside the particles. Using SAXS, TEM and BET analyses, the nanosized surface structures obtained by means of heat treatment can be described as individual units with a gyration radius of 2 to 4 nm. While the size of the individual units did not show any clear trend with the reaction time at which the samples were heated, their number density and, thus, their specific surface areas were easily controlled between 5 and 200 m²/g. First studies indicate a great potential of so-obtained surface structured Stöber silica for the use as support particles with a high thermal stability for catalytic nanodots at high temperatures.

In addition to the SAXS study of surface structured Stöber silica, the synthesis of *magnetite-silica core-shell composites* (Fe₃O₄@SiO₂ composites) was investigated in this work. Typically, the properties of Fe₃O₄@SiO₂ composites are being investigated by using off-line measurement techniques, e. g. electron microscopy. In this work, however, the SAXS technique was used to carry out on-line studies of the shell growth to observe the shell thickness in the synthesis process. The goal of the time-resolved studies was to understand the influence of various reaction parameters on the growth kinetics and the resulting shell thicknesses. The SAXS analyses indicate that the coating process via the classic Stöber route obeys a first order growth kinetics and that the shell thickness was easily controlled by the precursor concentration. This is of particular importance with regard to a

practical applications of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composites (e.g. as drug delivery systems) since the magnetization and colloidal stability depends on the shell thickness. Furthermore, both simulations of theoretical scattering curves of various core-shell composites and experimental data revealed a high sensitivity of the standard deviation of the shell thickness distribution to “inhomogeneities within the particle system” (e. g. co-existing silica particles formed by homogeneous nucleation). Thus, the determination of the standard deviation of the shell thickness distribution enables one to efficiently control on-line the synthesis process with regard to a proper coating process. As possible future work, these findings can be exploited in the continuous synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composites inside a flow tube reactor in order to control the product homogeneity on-line.

b) Further development of a lab-based SAXS camera

Beside the structural studies of nanoparticles, this work focuses on further development of the SAXS camera in order to extend its functionality enabling one to study novel particle systems which were not accessible for investigations by the SAXS camera so far. On the one hand, a calibration procedure for probing absolute intensities by means of the imaging plate (IP) detector was introduced which enables us to analyze systems with variable particle concentrations (e. g. in case of the formation stage in a synthesis process). The calibration includes the normalization of the scattering data to the transmitted primary beam intensity and the use of defined silica sols as secondary calibration standards. The introduced data normalization procedure is shown to efficiently compensate for various unwanted but inevitable processes typically inherent during the exposure and read out of the IPs (e.g. thermal relaxation of the detected signal). It is shown by means of absolute intensity studies of particles in the classic Stöber reaction that performing data normalization and using silica sols as calibration standards allows the accurate probing of absolute intensities, even at relatively low measurement times (3 min) and without the necessity of highly intensive synchrotron sources. This is a meaningful finding since time-resolved SAXS studies on absolute intensity scales can now be performed reliably by using our lab-based SAXS camera. In addition the numerous advantages of IP detectors, e. g. the very large dynamic range, the IP detector of our SAXS camera now allows quantitative determination of absolute intensities.

Further development of the SAXS camera was performed in order to extend the range of the accessible scattering vectors including the development, startup and testing of a new wide angle X-ray scattering (WAXS) and another ultra-small angle X-ray scattering (USAXS) camera module. While WAXS analyses now allow the simultaneous determination of crystal and particle properties, probing the scattering at ultra-small vectors ($q < 0.08 \text{ nm}^{-1}$) provide additional information on larger scales up to several hundred nanometer. By simultaneously probing the scattering angles in the WAXS, SAXS and USAXS regime using the modified SAXS camera, it is now possible to cover a scattering

vectors in the range $0.023 < q/\text{nm}^{-1} < 63.9$ (in the past: $0.08 < q/\text{nm}^{-1} < 7$). The modified SAXS camera was tested by means of several particle systems, e. g. platinum nanoparticles, silica sols and pyrogenic silicic acids, revealing the high number of structural parameters which can be probed simultaneously on different scales. The obtained parameters, e. g. crystallite size, particle diameter, interparticle distance and fractal dimension, were compared with expected values provided by the literature or complementary measurement techniques like electron microscopy, respectively. In conclusion, the further development of the SAXS camera allows now comprehensive particle studies to provide information on multiple size scales (from Ångström to several hundred nanometer) and, thus, to quantify the particle properties of crystals, primary particles and aggregates simultaneously.

The modified SAXS camera shows a great potential for future studies of open particle engineering questions in various synthesis processes. For example, the production of electrically conductive thin layers composed of aluminum-doped zinc oxide nanoparticles (AZO nanoparticles) with adjustable functionality is an interesting system to be investigated by the modified SAXS camera. Thanks to the numerous parameters on different size scales which can be probed by the modified SAXS camera along the complete process chain (synthesis → stabilization → coating), correlations between functional and structural properties may be found, helping one to better understand the influence of the structural properties of AZO nanoparticles.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1. EINLEITUNG	1
1.2. ZIELSETZUNG	3
2. GRUNDLAGEN DER RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG	7
2.1. WECHSELWIRKUNG VON RÖNTGENSTRAHLEN MIT MATERIE.....	7
2.2. INTERFERENZ UND STREUAMPLITUDE	8
2.3. STREUUNG AN PARTIKELN.....	9
2.4. GYRATIONSADIUS UND GUINIER-GESETZ	12
2.5. KONZEPT DER FRAKTALEN DIMENSION	13
2.6. DIFFERENTIELLER STREUQUERSCHNITT	15
3. GRUNDLAGEN ZUR NASS-CHEMISCHEN SYNTHESE VON SILICA	17
3.1. SOL-GEL-VERFAHREN	17
3.2. STÖBER-PROZESS	17
3.3. KEIMBILDUNG UND PARTIKELWACHSTUM IM STÖBER-PROZESS	20
4. EXPERIMENTELLE ERFASSUNG DER STREUINTENSITÄTEN.....	23
4.1. AUFBAU DER SAXS-KAMERA	23
4.2. AUFBEREITUNG DER ROHDATEN UND BERECHNUNG DER STREUKURVE.....	24
4.3. ENTSCHMIERUNG	25
5. STRUKTURANALYSE VON STÖBER-SILICA MITTELS SAXS.....	29
5.1. MATERIALIEN UND MESSMETHODEN.....	30
5.2. ERGEBNISSE - CHARAKTERISIERUNG DER STÖBER-PARTIKEL.....	32
5.2.1. <i>Das primäre Wachstum der Stöber-Partikel.....</i>	<i>36</i>
5.2.2. <i>Innenporosität von Stöber-Partikeln</i>	<i>40</i>
5.2.3. <i>Oberflächenstrukturierung durch Verdampfen des Lösungsmittels.....</i>	<i>43</i>
5.3. ZUSAMMENFASSUNG - OBERFLÄCHENSTRUKTURIERTE SILICA-PARTIKEL	50
6. STRUKTURANALYSE VON MAGNETIT-SILICA-KOMPOSITEN	53
6.1. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DES MAGNETITS.....	54
6.1.1. <i>Grundlagen zur klassischen Co-Fällung nach Massart</i>	<i>54</i>
6.1.2. <i>Präparation und Charakterisierung des Magnetits</i>	<i>57</i>
6.1.3. <i>Zusammenfassung - Co-Fällung von Magnetit.....</i>	<i>64</i>
6.2. DAS ANPASSUNGSMODELL ZUR INTERPRETATION DER STREUDATEN	64
6.2.1. <i>Streuung elongierter Komposit-Partikel</i>	<i>68</i>
6.2.2. <i>Überlagerte homogene Keimbildung</i>	<i>71</i>
6.2.3. <i>Zusammenfassung - Streuung von Kern-Schale-Kompositen</i>	<i>73</i>
6.3. BESCHICHTUNG DER MAGNETIT-PARTIKEL MIT SILICA.....	74
6.3.1. <i>Vorgehensweise bei der Beschichtung des Magnetits mit Silica</i>	<i>74</i>
6.3.2. <i>Einfluss der TEOS-Konzentrationen auf das Schalenwachstum.....</i>	<i>75</i>

6.3.3.	<i>Einfluss der Ammoniakkonzentration und Reaktionstemperatur auf das Schalenwachstum</i>	81
6.3.4.	<i>Erzeugung geordneter Mesoporen und deren Charakterisierung</i>	84
6.4.	ZUSAMMENFASSUNG - MAGNETIT-SILICA-KOMPOSITE	86
7.	ERFASSUNG ABSOLUTER STREUINTENSITÄT	89
7.1.	KALIBRIERUNG DER IMAGING PLATE	89
7.1.1.	<i>Problemstellung bei der Erfassung absoluter Streuintensitäten</i>	89
7.1.2.	<i>Normierung der Streuintensität</i>	91
7.1.3.	<i>Berechnung des Kalibrierfaktors</i>	95
7.1.4.	<i>Silica-Sole als sekundäre Kalibrierstandards</i>	96
7.2.	ABSOLUTE STREUINTENSITÄT IM STÖBER-PROZESSES	101
7.2.1.	<i>Absolute Streuintensitäten bei hohen Ammoniakkonzentrationen</i>	103
7.2.2.	<i>Absolute Streuintensitäten bei niedrigen Ammoniakkonzentrationen</i>	106
7.3.	ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT - ABSOLUTE STREUINTENSITÄT	109
8.	ERWEITERUNG DES STREUWINKELBEREICHS	111
8.1.	ERFASSUNG DER WEITWINKELSTREUUNG	111
8.2.	DIE ERFASSUNG ULTRAKLEINER STREUWINKEL	115
8.2.1.	<i>Auswahl des Göbel-Spiegels</i>	116
8.2.2.	<i>Inbetriebnahme des Photonen-zählenden on-line Detektors</i>	119
8.2.3.	<i>Streuung ausgewählter Proben im USAXS-Bereich</i>	125
8.3.	ZUSAMMENFASSUNG - ERWEITERUNG DES STREUWINKELBEREICHS	130
9.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	132
A	SYMBOLVERZEICHNIS	140
B	LITERATURVERZEICHNIS	146
C	ANHANG	155
	HERLEITUNG DER PHASENBEZIEHUNG	155
	ERGÄNZENDE STREUINTENSITÄTSVERLÄUFE	156
	<i>Streukurven zur Veranschaulichung der Untergrundkorrektur von Suspensions- und Pulverproben</i>	156
	<i>Ergänzende Streuintensitätsverläufe im Stöber-Prozess</i>	156
	<i>Entschmierte Streukurve und exemplarischer „Unified Fit“</i>	157
	<i>Ergänzende Streukurven zu Kap. 7.2</i>	157
	APPROXIMATION DER UNENDLICHEN SPALTlänge	158
	VORGEHENSWEISE BEI DER KOLLOIDALEN TITRATION	159
D	PUBLIKATIONSListE	161

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Einleitung

Der Wissenschaftszweig der Nanotechnologie ist ein interdisziplinärer Forschungsbereich, der sich mit der Erforschung der Herstellung und Anwendung von Materialien befasst, deren räumliche Ausdehnung in der Größendomäne zwischen 1 und 100 nm liegt. Die geringe räumliche Ausdehnung geht mit einem hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis einher und führt dazu, dass materialspezifische Eigenschaften insbesondere durch Oberflächenprozesse bestimmt sind. Als Folge davon weisen Nanomaterialien oftmals ein verändertes Verhalten auf verglichen mit den makroskopisch strukturierten Werkstoffen gleichen Materials. Beispiele für veränderte physikalisch-chemische Eigenschaften stellen u. a. die erhöhte Bruchfestigkeit und -zähigkeit, die veränderten optischen Eigenschaften, die erhöhte katalytische Aktivität sowie eine erhöhte Biokompatibilität dar (Lopez *et al.*, 2004, Shukla *et al.*, 2005, Tjong, 2006, Slowing *et al.*, 2007, Rastar *et al.*, 2013). Die veröffentlichte Statistik von „bcc Research“ belegt eindrucksvoll die gesellschaftliche Relevanz von Nanomaterialien. Hiernach betrug das Gesamtmarktvolumen des nanotechnologischen Wirtschaftszweigs im Jahre 2014 26 Milliarden US-Dollar. Bis zum Jahr 2019 wird sogar ein Anstieg des Gesamtmarktvolumens auf 64,2 Milliarden prognostiziert (bccResearch, 2015).

Um die Erfüllung ihrer Funktion in der Endanwendung zu gewährleisten, müssen Nanomaterialien definierte Struktureigenschaften, wie z. B. Partikelgröße und Morphologie, aufweisen. Ein bekanntes Beispiel für nanoskalige Produkte im Alltag ist nanopartikuläres Titandioxid in Sonnenschutzmitteln, dessen ausgeprägte Absorptionseigenschaften im UV-Bereich aus der geringen Partikelgröße resultieren (Lin *et al.*, 2006). Ein weiteres Beispiel sind nanoskalige Silica-Partikel, die in pulverförmigen Lebensmitteln (z. B. Würzmittel) zur Vermeidung von Verklumpungen sowie zur Verbesserung der Rieselfähigkeit dienen (Yang *et al.*, 2005).

Erfolgt die Herstellung von nanostrukturierten Partikelsystemen auf der Basis einer chemischen Synthese (sog. „Bottom-Up Verfahren“), so ist die messtechnische Charakterisierung der synthetisierten Partikelsysteme von großer Bedeutung. Die Partikelcharakterisierung ermöglicht es, ein tiefgehendes Verständnis über die strukturbestimmenden Mechanismen während der Partikelbildung und des Partikelwachstums zu erlangen und ermöglicht damit die zielführende Verfahrensentwicklung zur Herstellung nanostrukturierter Produkte mit definierter Funktionalität.

Die sog. Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. small angle X-ray scattering, SAXS) stellt eine Messtechnik dar, die eine vielfältige Erfassung von Strukturparametern auf der Nanometerskala erlaubt. Bei einer SAXS-Messung wird die zu untersuchende Probe in

einen definierten Röntgenstrahl (sog. Primärstrahl) gebracht. Dichtefluktuationen innerhalb der untersuchten Probe resultieren in der teilweisen Streuung des Primärstrahls und die Streuintensität I wird in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ bzw. des Streuvektorbetrags $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$ (mit λ als Wellenlänge des Primärstrahls) detektiert. Durch Anpassen der Verläufe $I(q)$ mit Hilfe geeigneter Modelle ist eine quantitative Charakterisierung von nanostrukturierten Mehrphasensystemen, wie z. B. Nanopartikeldispersionen (Goertz *et al.*, 2009), Aerosolen (Camenzind *et al.*, 2008), porösen Feststoffen (Fairen-Jimenez *et al.*, 2006) oder Proteinen (Fischer *et al.*, 2010), möglich.

Typische Parameter, die die SAXS-Methode liefert sind z. B. die Partikelgrößenverteilung, fraktale Dimension von Aggregaten, Porengröße, Partikeldichte sowie Molekulargewicht der untersuchten Spezies. Neben der quantitativen Erfassung von zahlreichen strukturellen Parametern gehört die Realisierbarkeit relativ kurzer Reaktionszeiten zu den wichtigsten Vorteilen der SAXS-Messtechnik, so dass die Durchführung zeitlich aufgelöster Studien von Partikeleigenschaften während der Partikelsynthese möglich ist. Dank des nicht-invasiven Charakters ist außerdem eine in situ Partikelanalyse unter gegebenen Reaktionsbedingungen realisierbar (Boukari *et al.*, 1997a, b, Boukari *et al.*, 2000, Pontoni *et al.*, 2002, Tobler & Benning, 2013, Caetano *et al.*, 2014, Baksi *et al.*, 2015). Die in situ Analyse ermöglicht es, unerwünschten Nebeneffekten, die eine Probenahme und -präparation oftmals mit sich bringen (z. B. durch Trocknung induzierte Partikelbildung), vorzubeugen. Zur Einordnung der SAXS-Messtechnik hinsichtlich der erfassbaren Strukturgrößen- und Domänenlänge dient Abbildung 1.1. Demnach lässt sich mit der konventionellen SAXS-Methode der Größenbereich zwischen 1 und 100 nm auflösen.

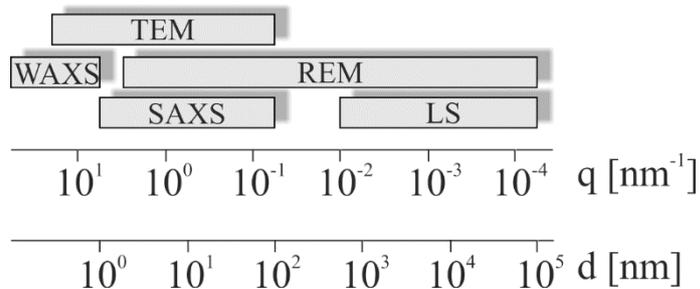


Abbildung 1.1: Die Streuvektoren q bzw. die erfassten Größendomäne unterschiedlicher Messtechniken

Eine ausführliche Beschreibung der grundlegenden Theorie, die der SAXS-Methode zugrunde liegt, erfolgte bereits in den 1950er Jahren von Guinier und Fournet (1955). Durch die fortlaufende Entwicklung von Röntgenquellen, Detektoren und Kollimatoren wurde das Potential der SAXS-Methode zur Anwendung in der Praxis stetig erweitert. Insbesondere wurden durch den Einsatz und die stetige Weiterentwicklung von *synchrotronbasierten Röntgenquellen* entscheidende Fortschritte bei der Erforschung von Partikelbildungs- und Partikelwachstumsmechanismen in der Flüssigphase erzielt (Boukari *et al.*,

1997a, Narayanan *et al.*, 2001, Wengeler *et al.*, 2007, Freelon *et al.*, 2013, Hornfeck *et al.*, 2014, Caetano *et al.*, 2014).

Einer der bekanntesten Vertreter von *laborbasierten SAXS-Kameras* ist die sog. „Kratky-Kamera“ (Kratky & Stabinger, 1984). Ihr Nachteil gegenüber synchrotronbasierten SAXS-Anordnungen ist jedoch die vergleichsweise geringe Primärstrahlintensität ($I_{\text{lab}} \approx 10^{-21} I_{\text{sync}}$). Der Einsatz laborbasierter SAXS-Kameras hat daher nicht zum Ziel, synchrotronbasierte Studien zu ersetzen. Um im Vorfeld die Durchführbarkeit einer personal- und kostenintensiven Synchrotronstudie abzuschätzen, stellt eine laborbasierte SAXS-Kamera jedoch oftmals ein unverzichtbares Instrument dar. Insbesondere lässt sich seit der Erfindung des sog. Göbel-Spiegels in den 1990er Jahren die polychromatische, divergente Strahlung in einen monochromatischen parallelen bzw. fokussierten Primärstrahl umwandeln (Dingenouts & Ballauff, 1998, Bergmann *et al.*, 2000). Kombiniert mit einer strichförmigen Röntgenquelle und einem Flächendetektor, ist damit eine signifikante Erhöhung der Primärstrahlintensität gegenüber der klassischen „Kratky-Kamera“ realisierbar. Dank der einfachen Zugänglichkeit sowie der kompakten und mobilen Bauweise einer laborbasierten SAXS-Kamera ist die flexible Durchführung komplexer SAXS-Studien im Labormaßstab möglich (Fouilloux *et al.*, 2010, Goertz, 2011, Goertz *et al.*, 2012, Tarasov *et al.*, 2013, Guo, Gutsche & Nirschl, 2013, Guo, Gutsche, Wagner, *et al.*, 2013, Gutsche *et al.*, 2014, Masthoff *et al.*, 2014, Gutsche *et al.*, 2015, Guo, Gao, *et al.*, 2015, Guo, Wagner, *et al.*, 2015, Paul *et al.*, 2015).

1.2. Zielsetzung

Auf der Basis der modifizierten Kratky-Kamera erfolgte in jüngerer Vergangenheit am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) die Entwicklung einer SAXS-Kamera, deren Aufbau im Wesentlichen eine strichförmige Primärstrahlquelle, einen Flächendetektor (Imaging Plate, IP), einen Blockkollimator und einen fokussierenden Göbel-Spiegel beinhaltet (Schuster & Göbel, 1995, Goertz, 2011). Die Inbetriebnahme der SAXS-Kamera und Validierung der gemessenen Streukurven erfolgte mit Hilfe von Referenzproben auf Basis von Silica-Nanopartikeldispersionen (Goertz *et al.*, 2009). Anhand unterschiedlicher Stoffsysteme wurde gezeigt, dass die mit dem Einsatz des Göbel-Spiegels und des Flächendetektors einhergehende Messzeitreduzierung (von Stunden auf Minuten) die Durchführung zeitlich aufgelöster Studien während einer Partikelsynthese in der flüssigen Phase ermöglicht (Goertz *et al.*, 2012, Tarasov *et al.*, 2013).

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Vorarbeiten durch Goertz (2011) an und lässt sich in zwei Schwerpunkte unterteilen. Auf der einen Seite stehen *zeitlich aufgelöste SAXS-Studien nanopartikulärer, Silica-basierter Stoffsysteme* im Vordergrund, wobei die SAXS-

Messtechnik zur Klärung offener Fragestellung bei der Partikelbildung und des Partikelwachstums einzusetzen ist. Auf der anderen Seite zielt diese Arbeit auf die *Weiterentwicklung der SAXS-Kamera* ab, um diese in ihrer Funktionalität zu erweitern. Die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit dienen, sind in den Kap. 2, 3 und 4 aufgeführt. Im Folgenden werden die einzelnen Teilziele dieser Arbeit im Detail formuliert:

a) *Gezielte Erzeugung von Silica-Partikeln mit strukturierten Oberflächen*

Zahlreiche Untersuchungen der Wachstumsmechanismen von Silica-Partikeln im klassischen Sol-Gel-Verfahren nach Stöber *et al.* (1968) deuten auf Reaktionsphasen hin, in denen die Partikelstruktur durch fraktale Charakteristika geprägt ist (Keefer & Schaefer, 1986, Jelinek *et al.*, 1992, Boukari *et al.*, 1997a, b, Boukari *et al.*, 2000, Szekeres *et al.*, 2002). Trotz der fraktalen Zwischenstufen, die während der Partikelsynthese zu beobachten sind, liegen die Produkte am Ende der Synthese klassischerweise als sphärische, engverteilte Silica-Partikel vor, was auf eine Strukturverdichtung inkl. Oberflächenglättung im Verlauf der Synthese zurückzuführen ist. Oftmals ist jedoch eine definierte Oberflächenstrukturierung im nanoskaligen Bereich erwünscht. Oberflächenstrukturierte Silica-Partikel weisen bspw. in der Katalyse in Form von Trägerpartikel ein hohes Anwendungspotential auf. Eine definierte Oberflächenstruktur dient hierbei zur thermischen Stabilisierung katalytischer Nanoinseln (sog. Nanodots) gegen die oftmals beobachtete, unerwünschte Migration der Nanodots auf der Oberfläche der Trägerpartikel (Morrow & Striolo, 2007, Shao-Horn *et al.*, 2007).

Ein Teilziel dieser Arbeit besteht in der Erarbeitung eines Ansatzes zur Modifikation des klassischen Stöber-Verfahrens, der eine *gezielte Oberflächenstrukturierung von Silica-Partikeln* erlaubt. Mit Hilfe von zeitlich aufgelösten SAXS-Analysen sind die Wachstumsmechanismen im Stöber-Prozess, die zur Ausbildung nanoskaliger Strukturen im Innern bzw. auf der Oberfläche der Partikel führen, zu untersuchen. Die erzielten Ergebnisse und Schlussfolgerungen über die strukturbestimmenden Vorgänge im Syntheseprozess sind im Rahmen von Kap. 5 beschrieben.

b) *Untersuchungen zum Wachstum von Magnetit-Silica Kern-Schale-Kompositen*

Magnetit-Silica Kern-Schale-Komposite ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) stellen ein technisch interessantes Partikelsystem dar, da sie ein hohes Potential in einer Vielzahl von Anwendungen aufweisen. Auf der einen Seite besitzt die Magnetit-Komponente, die sich im Kern der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite befindet, einen superparamagnetischen Charakter, welcher in zahlreichen Anwendungen gezielt ausgenutzt werden kann (z. B. bei der magnetfeldgesteuerten Hyperthermie-Behandlung von Tumoren (Souza *et al.*, 2010) oder im Bereich der biomolekularen Trenntechnik (Bruce *et al.*, 2004)). Auf der anderen Seite ist eine vielfältige Oberflächenfunktionalisierung der Silica-Komponente, die die Magnetit-Partikel in Form einer homogenen Schale von wenigen Nanometern Dicke umhüllt, möglich. Beispielsweise können auf die Silica-Schale aufgebraachte Tenside als Porenbildner dienen,

die die Erzeugung hochgeordneter Mesoporen zur zielgerichteten Wirkstoffpositionierung („drug delivery“) erlauben (Zhang *et al.*, 2011, Tang *et al.*, 2012).

Aufgrund der großen messtechnischen Herausforderung bei der strukturellen Charakterisierung von nanoskaligen $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Kompositen, basieren die bisherigen Ansätze zur Erforschung der Synthese von $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Kompositen meist auf der Betrachtung der Partikeleigenschaften am Ende des Syntheseprozesses (Mine *et al.*, 2003, Deng *et al.*, 2005, Caruana *et al.*, 2012). Eine zeitlich aufgelöste Bestimmung von strukturellen Parametern bereits während der Synthese lässt sich mit Hilfe der SAXS-Methode realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit ist es daher das Ziel, den Beschichtungsprozess mit Hilfe von *zeitlich aufgelösten SAXS-Studien* zu erforschen. Im Vordergrund der SAXS-Studien steht die Untersuchung *des Wachstums der Schalendicke*, da diese die Eigenschaften der Komposite, wie z. B. die resultierende Magnetisierung oder die kolloidale Stabilität, maßgeblich beeinflusst. Zu den offenen Fragestellungen gehört u. a. der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter auf die resultierende Wachstumskinetik bzw. auf den Verlauf der Schalendicke als Funktion der Reaktionszeit.

Die Synthese und Charakterisierung der Magnetit-Nanopartikel ist in Kap. 6.1 beschrieben. Die aus den strukturellen SAXS-Studien erzielten Erkenntnisse bei der Herstellung von $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Kompositen sind im Kap. 6.3 dargestellt. Des Weiteren wird in Kap. 6.2 das zur Interpretation der Streudaten der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Komposite verwendete Anpassungsmodell (Kern-Schale-Kugel) vorgestellt, wobei mit Hilfe von Simulationen theoretischer Streukurven mögliche Fehler durch Abweichungen vom idealisierten Anpassungsmodell diskutiert werden.

c) *Weiterentwicklung der SAXS-Kamera*

In Vorarbeiten durch Goertz (2011) diente die SAXS-Kamera bisher stets zur Bestimmung von *relativen Streuintensitäten* in willkürlichen Einheiten (sog. „arbitrary units“, a. u.). Liegen die gemessenen Streuintensitäten in absoluten Einheiten vor (sog. differentieller Streuquerschnitt in der Einheit cm^{-1}), so lassen sich zusätzliche Informationen aus der Streukurve ermitteln. Wie aus der Literatur bekannt ist, trägt die Erfassung *absoluter Intensitäten* häufig signifikant zum Verständnis komplexer Mechanismen bei der Partikelbildung und dem Partikelwachstum in nass-chemischen Syntheseprozessen bei (Shieh *et al.*, 2002, Caetano *et al.*, 2014, Pontoni *et al.*, 2002). Ein Teilziel der Weiterentwicklung der SAXS-Kamera stellt daher die *Realisierung der Erfassung der absoluten Streuintensität mit Hilfe der SAXS-Kamera* dar. Im Rahmen von Kap. 7.1 wird eine optimale Kalibriermethode erarbeitet, die eine zuverlässige Erfassung absoluter Streuintensitäten mittels der IP ermöglicht. Die Bestimmung von absoluten Streuintensitäten mit Hilfe der SAXS-Kamera wird in einem realen Syntheseprozess anhand des klassischen Stöber-Prozesses erprobt und validiert (Kap. 7.2).

Neben der zusätzlichen Erfassung absoluter Streuintensitäten dient die vorliegende Arbeit der *Erweiterung des experimentell zugänglichen Streuvektorbereichs*. Dieser limitiert die SAXS-Kamera im Hinblick auf den erfassbaren Strukturgrößenbereich. Zum einen ist die Kleinwinkelstreuung um die *simultane Weitwinkelstreuung* (engl. wide angle X-ray scattering, WAXS) zu ergänzen. Dies hat zum Ziel, neben partikelcharakterisierenden Parametern, kristallspezifische Größen (z. B. Kristallitgröße) aus einer Streukurve simultan zu bestimmen. Die Realisierung der WAXS-Analysen erfordert die Entwicklung eines neuen Kamera-Moduls, dessen Aufbau, Inbetriebnahme und Erprobung im Rahmen von Kap. 8.1 beschrieben sind. Zum anderen ist der Streuvektorbereich zu *ultrakleinen Streuvektoren* hin ($q < 0,08 \text{ nm}^{-1}$) zu erweitern. Die Realisierung der sog. USAXS-Analyse (ultra-small angle X-ray scattering) hat zum Ziel, deutlich größere Strukturen wie bisher möglich ($d > 100 \text{ nm}$) zu erfassen. Im bisherigen Stand der Forschung ist die USAXS-Analyse lediglich an synchrotronbasierten Anlagen in Form der sog. Bonse-Hart-Kamera realisiert (z. B. ESRF in Grenoble (Frankreich)) (Bonse & Hart, 1966, Gravatt & Brady, 1969, Pahl & Bonse, 1995). Im Rahmen dieser Arbeit ist eine Vergrößerung des Probe- zu-Detektor-Abstands zu realisieren, um die Detektion ultrakleiner Streuvektoren mittels der laborbasierten SAXS-Kamera zu bewerkstelligen. Die Inbetriebnahme und Erprobung der USAXS-Kamera anhand ausgewählter Partikelsysteme wird in Kap. 8.2 beschrieben.

2. Grundlagen der Röntgenkleinwinkelstreuung

In den 1930er Jahren beobachteten mehrere Forscher unabhängig voneinander zum ersten Mal das Phänomen der Röntgenstreuung bei kleinen Winkeln an unterschiedlichen Substanzen. Die beobachtete Kleinwinkelstreuung wurde schließlich auf die Existenz von Inhomogenitäten in der untersuchten Probe zurückgeführt und dazu genutzt, um strukturelle Informationen über die untersuchte Substanz zu bestimmen (Porod, 1951, 1952). Eine ausführliche Beschreibung des Phänomens der Röntgenkleinwinkelstreuung ist in einschlägigen Literaturwerken vorzufinden (Guinier & Fournet, 1955, Glatter & Kratky, 1982, Feigin & Svergun, 1987). Die folgenden Teilkapitel dienen lediglich der groben Übersicht der Grundlagen der SAXS-Methode, die zum Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind.

2.1. Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie

Treffen Röntgenstrahlen auf Materie (Primärwelle), treten unterschiedliche Wechselwirkungen, wie Absorption, Brechung und Streuung auf, wodurch die Energie und Intensität der Strahlung geschwächt und die Ausbreitungsrichtung der Welle geändert wird (Sekundärwelle). Der Abschwächungseffekt ist der Absorption zuzuschreiben. Die Änderung der Ausbreitungsrichtung ist hingegen ein Resultat der Streuung. Da die Brechungsindices von Röntgenstrahlen für fast alle Materialien nahe bei eins liegen, lässt sich der Brechungseffekt praktisch vernachlässigen (Guinier, 1963).

Um aus der Röntgenstreuung Informationen über die untersuchte Probe, wie z. B. Größe, Form, Orientierung, zu erhalten, wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet und die winkelabhängige Streuintensität bei Streuwinkeln $\theta < 4^\circ$ gemessen. Mit der SAXS-Methode werden üblicherweise Objekte untersucht, deren räumliche Ausdehnung zwischen 1 und 100 nm beträgt. Die Streuung von Röntgenstrahlen kann im Allgemeinen auf zwei Arten erfolgen. Ist die Wellenlänge der Sekundärstrahlung gleich der Wellenlänge der Primärstrahlung, so ist von *elastischer Streuung*, der sog. Thomson-Streuung die Rede. Findet hingegen ein Energieübertrag auf ein Streuzentrum statt, so ist die Wellenlänge der Sekundär- größer als die der Primärstrahlung und es ist von *inelastischer Streuung*, der sog. Compton-Streuung die Rede. Da die Wellenlängenvergrößerung durch den Compton-Effekt proportional zu $\sin^2 \theta$ ist, lässt sich die Compton-Streuung bei den für SAXS typischen Winkeln vernachlässigen (Guinier, 1963). Neben dieser Annahme bzgl. der Streueffekte, sind weitere Vereinfachungen für die Interpretation experimenteller Streudaten zu machen:

1. Keine Vielfachstreuung.
2. Abstand der Röntgenquelle zur Probe und der Probe zum Detektor ist groß gegenüber der verwendeten Wellenlänge.
3. Durch Streuung an Partikel resultierende Sekundärwellen sind Kugelwellen.

Die erste Annahme lässt sich aufgrund des relativ schwachen Charakters der Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahlen und Materie in sehr guter Näherung vertreten. Die zweite Annahme ist in der Praxis ebenfalls stets gegeben und ermöglicht die Betrachtung der Sekundärwellen als ebene Wellen (Fernfeld-Näherung nach Fraunhofer) (Guinier, 1963). Da die als freie Elektronen betrachteten Streuzentren als punktförmig angesehen werden können, findet die Streuung isotrop in alle drei Raumrichtungen statt und resultiert in einer Kugelwelle, so dass die dritte Annahme ebenfalls gerechtfertigt ist.

2.2. Interferenz und Streuamplitude

Da sich in einem zu untersuchenden Objekt eine Vielzahl von Streuzentren (=Elektronen) befindet, kommt es zu Interferenzen zwischen den erzeugten Sekundärwellen. Um die auftretenden Interferenzeffekte zu beschreiben, wird der sog. Streuvektor \vec{q} eingeführt. Bei der Betrachtung zweier Streuzentren, die sich im Abstand \vec{r} voneinander befinden, tritt beim Auftreffen der einlaufenden Primärwellen elastische Streuung an den Streuzentren auf, so dass zwei Sekundärwellen in einem Streuwinkel von 2θ emittieren. Die Streuvektor \vec{q} , der auch als Impulsübertrag bekannt ist, ergibt sich aus der Differenz zwischen den Wellenvektoren der einlaufenden Welle \vec{k}_0 und der gestreuten Welle \vec{k} :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (2.1)$$

Für den Betrag des Streuvektors ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (2.2)$$

Die vorliegende Arbeit folgt der üblichen Notation, der zufolge der Streuvektorbetrag q vereinfachend als „Streuvektor“ bezeichnet wird.

Um aus der Kleinwinkelstreuung Informationen über die Struktur eines Objekts der Abmessung d zu erhalten, ist die Streuintensität bei einem Streuvektor

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (2.3)$$

experimentell zu erfassen. Gleichung (2.3) stellt die sog. Bragg-Gleichung für die konstruktive Interferenz erster Ordnung dar, wobei der Streuwinkel 2θ durch Gl. (2.2) ersetzt

wurde. Die Streuamplitude $A(\vec{q})$, die sich aus der Interferenz der Sekundärwellen an allen in der Probe befindlichen Streuzentren ergibt, resultiert aus dem folgenden Integral:

$$A(\vec{q}) = A_e \int_V \rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.4)$$

Gleichung (2.4) folgt aus der Überlegung, dass jedes Volumenelement einen Anteil zur Gesamtamplitude liefert, der proportional zur Streuamplitude einer einzelnen Sekundärwelle A_e ist. Dabei ist die Proportionalitätskonstante die Anzahl der Elektronen im jeweiligen Volumenelement, d. h. die Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$. Die Phasendifferenz φ , die sich aus dem Gangunterschied zweier Sekundärwellen ergibt, wird durch den Phasenfaktor $e^{-i\varphi}$ berücksichtigt, wobei $\varphi = \vec{q}\vec{r}$ ist (Herleitung siehe Anhang). Aus Gl. (2.4) folgt, dass die resultierende Streuamplitude die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung $\rho_e(\vec{r})$ im Ortsraum darstellt (Guinier & Fournet, 1955).

2.3. Streuung an Partikeln

Die experimentell erfassbare Streuintensität $I(\vec{q})$ eines annähernd parallelen Röntgenstrahls ist definiert als die Normalkomponente der Energieflussdichte, die die Einheitsfläche durchströmt (Guinier, 1963). $I(\vec{q})$ berechnet sich aus dem Quadrat der Streuamplitude und ist analog zu Gl. (2.4) proportional zur Intensität einer einzelnen Sekundärwelle I_e mit (Guinier & Fournet, 1955)

$$I_e(\theta) = P_0 \frac{r_e^2}{D_{sd}^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \quad (2.5)$$

Hierin ist P_0 die durch die Probe transmittierte Primärstrahlintensität, $r_e = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{m}$ der klassische Elektronenradius und D_{sd} der Abstand zwischen Probe und Detektor. Der Faktor in der Klammer berücksichtigt den streuwinkelabhängigen Anteil der Compton-Streuung, der für $\theta \rightarrow 0$ zu eins wird. Folglich kann I_e für ein gegebenes D_{sd} annähernd als eine Konstante betrachtet werden.

Zunächst soll ein idealisiertes System betrachtet werden, bestehend aus einem einzigen Teilchen mit der Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$ und einem umgebenden kontinuierlichen Medium, das die ortsunabhängige Elektronendichte $\rho_{e,m}$ besitzt. Die Differenz zwischen der Elektronendichte der Partikel und des Umgebungsmediums wird als Exzesselektronendichte $\Delta\rho_e(\vec{r})$ bezeichnet und lässt sich als Kontrast der Partikel gegenüber der Umgebung deuten. Für den Fall der Vorwärtsstreuung, d. h. bei $\vec{q} = 0$, befinden sich alle Sekundärwellen in Phase ($\varphi = 0$), so dass lediglich konstruktive Interferenz stattfindet. Es folgt für die Intensität der Vorwärtsstreuung:

$$I(\vec{q} = 0) = \left[\int \Delta\rho_e(\vec{r}) d\vec{r} \right]^2 = \Delta n_e^2 \quad (2.6)$$

Hierin bezeichnet Δn_e die Exzesselektronenanzahl. Die in der Praxis untersuchten Systeme weisen oftmals eine radialsymmetrische Geometrie mit der Elektronendichteverteilung $\Delta\rho_e(r)$ auf, wobei r die radiale Koordinate darstellt. Es ist daher zweckmäßig, die Streuamplitude nach Gl. (2.4) in Kugelkoordinaten zu transformieren. Für die auf A_e bezogene, reelle Streuamplitude als Funktion des Streuvektors gilt dann der Zusammenhang (Debye, 1915, Guinier & Fournet, 1955):

$$A_0(q) = 4\pi \int_0^{r_{\max}} \Delta\rho_e(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (2.7)$$

Für den Fall der idealen Kugel (K) mit dem Volumen V_K ergibt sich als Lösung des Integrals in Gl. (2.7) der Ausdruck:

$$A_0(q) = \Delta\rho_e V_K \left[3 \frac{\sin(qr_K) - qr_K \cos(qr_K)}{q^3 r_K^3} \right] \quad (2.8)$$

Durch Quadrieren der Streuamplitude folgt schließlich für die Streuintensität eines kugelförmigen Teilchens:

$$I_0(q) = \Delta\rho_e^2 V_K^2 \left[3 \frac{\sin(qr_K) - qr_K \cos(qr_K)}{q^3 r_K^3} \right]^2 = \Delta\rho_e^2 V_K^2 P(q) \quad (2.9)$$

Der in Gl. (2.9) eingeführte, sog. Formfaktor $P(q)$ wird im Folgenden im Zusammenhang mit der Vielteilchenstreuung erläutert.

Da es sich bei realen Partikelsystemen stets um Vielteilchensysteme handelt, gilt es die Gesetzmäßigkeit nach Gl. (2.9) zu erweitern. Für ein Vielteilchensystem bestehend aus N identischen Teilchen, die im Messvolumen V_{Pr} vorliegen, folgt für die Streuintensität:

$$I(q) = \frac{N}{V_{Pr}} \Delta\rho_e^2 V_K^2 P(q) S(q) \quad (2.10)$$

Während der Formfaktor $P(q)$ die *intrapartikulären* Wechselwirkungen beschreibt, dient der Strukturfaktor $S(q)$ zur Berücksichtigung der *interpartikulären* Wechselwirkungen. Die Darstellung der Streuintensität nach Gl. (2.10) hat den Vorteil, dass die inter- und intrapartikulären Interferenzerscheinungen unabhängig voneinander in den Faktoren $P(q)$ und $S(q)$ abgebildet sind. Um dies zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 2.1 den Verlauf des Formfaktors $P(q)$ (gestrichelte Linie) für ideale Kugeln mit dem Radius $r_K = 25$ nm über dem Streuvektor q . Des Weiteren zeigt das Diagramm den Strukturfaktor $S(q)$, der nach

dem Modell harter, fluidisierter Kugeln von Ashcroft und Leckner (1966) berechnet wurde (schwarze Linie), wobei der Partikelvolumenanteil $\Phi = 0,5$ beträgt. Der Verlauf von $I(q) \sim P(q)S(q)$ spiegelt den Einfluss der interpartikulären Wechselwirkungen auf die Streuintensität wider, und ist ebenfalls in Abbildung 2.1 dargestellt (graue Linie). Wie ersichtlich, lässt sich im gezeigten Beispiel das Produkt $P(q)S(q)$ bei großen q mit dem einfachen Modell monodisperser Kugeln mit sehr guter Näherung beschreiben. In diesem Fall weichen die Verläufe von $P(q)$ und $P(q)S(q)$ nur geringfügig voneinander ab. Im Bereich kleiner q hingegen sind deutliche Unterschiede zwischen $P(q)$ und $P(q)S(q)$ zu verzeichnen. Zur korrekten Beschreibung des Streuintensitätsverlaufs im Bereich kleiner q ist für das gezeigte Beispiel eine Berücksichtigung interpartikulärer Wechselwirkungen zwingend erforderlich.

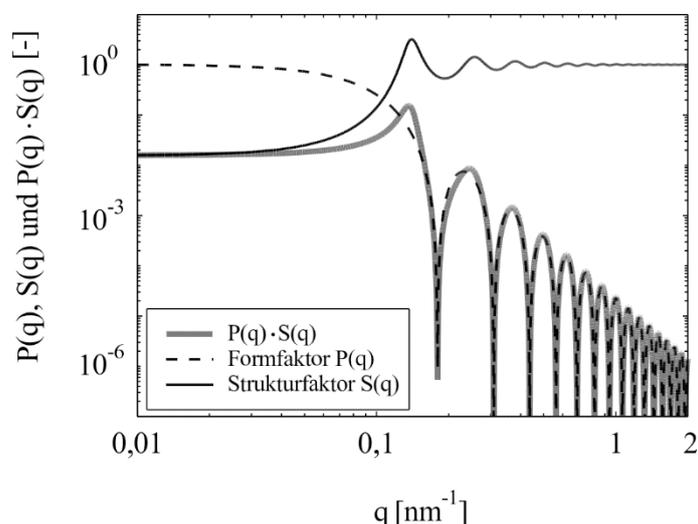


Abbildung 2.1: Berechneter Formfaktor $P(q)$ für ideale Kugeln mit Radius $r_K = 25$ nm, Strukturfaktor $S(q)$ nach dem Modell harter Kugeln nach Ashcroft und Leckner (1966) sowie des Produkts $P(q)S(q)$

Bei den bisherigen Betrachtungen des Vielteilchensystems wurden Kollektive gleich großer Teilchen vorausgesetzt (Monodispersität). In realen Systemen, wie z. B. Suspensionen, liegen die Teilchen jedoch stets größenverteilt vor (Polydispersität). Die Streuung von polydispersen Systemen wird analog zu Gl. (2.10) angegeben:

$$I(q) = \frac{N}{V_{Pr}} \overline{P(q)} S^M(q) \quad (2.11)$$

Hierin beschreiben N die Gesamtteilchenzahl, $\overline{P(q)}$ den polydispersen Formfaktor und $S^M(q)$ den experimentell zugänglichen Strukturfaktor. Der polydisperse Formfaktor ist folgendermaßen definiert:

$$\overline{P(q)} = \Delta\rho_e^2 \int_0^\infty q_0(r) V_p(r)^2 P(q, r) dr \quad (2.12)$$

Unter der Annahme von $S^M(q) = 1$, folgt für die Streuintensität eines polydispersen Partikelkollektivs, welches die anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung $q_0(r)$ aufweist, die folgende Beziehung für die Streuintensität:

$$I(q) = \frac{N}{V_{Pr}} \Delta\rho_e^2 \int_0^\infty q_0(r) V_p(r)^2 P(q, r) dr \quad (2.13)$$

In diskretisierter Form lässt sich dieser Ausdruck schreiben als

$$I(q) \approx \frac{N}{V_{Pr}} \Delta\rho_e^2 \sum_{i=1}^{n_{end}} q_0(r_i) V_p(r_i)^2 P(q, r_i). \quad (2.14)$$

In Gl. (2.14) steht r_i für den mittleren Partikelradius im Größenintervall i und n_{end} für die Anzahl der definierten Größenintervalle. Wird die Beziehung in Gl. (2.14) zur Anpassung experimenteller Streudaten verwendet, so ist der Typ der Partikelgrößenverteilung (z. B. Gauß'sche Normalverteilung) a priori festzulegen. Da der Formfaktor von der Partikelgeometrie abhängt, ist außerdem eine entsprechende Annahme hinsichtlich der Partikelform zu treffen. Eine Übersicht verschiedener Formfaktoren für diverse Partikelgeometrien ist bspw. im Artikel von Pedersen (1997) zu finden.

2.4. Gyrationradius und Guinier-Gesetz

Der Gyrationradius R_g stellt in der Kleinwinkelstreuung eine wichtige, sog. integrale Kenngröße dar, die als Maß für die mittlere Ausdehnung eines Objekts in alle drei Raumrichtungen zu verstehen ist. Analog zum Massengyrationradius der klassischen Mechanik, gilt mit \vec{s} als Abstandsvektor zum Schwerpunkt des Objekts mit der Elektronendichteverteilung $\Delta\rho_e(\vec{s})$:

$$R_g = \frac{\int \Delta\rho_e(\vec{s}) \vec{s}^2 d\vec{s}}{\int \Delta\rho_e(\vec{s}) d\vec{s}} \quad (2.15)$$

Im Falle kugelförmiger Partikel lässt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Gyrationradius R_g und dem geometrischen Radius einer Kugel r_K formulieren:

$$R_g^2 = \frac{3}{5} r_K^2 \quad (2.16)$$

Beziehungen für die Gyrationradien weiterer geometrischer Körper sind in der Literatur zu finden (Glatter & Kratky, 1982).

Die experimentelle Bestimmung von R_g erfolgt mit Hilfe des sog. Guinier-Gesetzes. Dieses besagt, dass alle Objekte – unabhängig von ihrer Form und ihrem Aufbau – bei kleinen Winkeln einen Intensitätsverlauf nach

$$I(q) \approx G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.17)$$

aufweisen. Die Voraussetzung für die Gültigkeit des Guinier-Gesetzes ist die Bedingung $qR_g \ll 1$. Aus Modellrechnungen für verschiedene Geometrien folgt jedoch, dass $qR_g < 1$ bzw. für Kugeln sogar $qR_g < 1,4$ genügt (Glatter & Kratky, 1982, Dingenouts, 1999). Der exponentielle Vorfaktor G entspricht der Vorwärtstreuung $I(q = 0)$. Für ein Partikelsystem, das aus N Teilchen im Probenvolumen V_{Pr} besteht, ergibt sich mit dem mittleren Partikelvolumen \bar{V}_p der Zusammenhang:

$$G = \frac{N}{V_{Pr}} r_e^2 \Delta\rho_e^2 \bar{V}_p^2 \quad (2.18)$$

Hieraus wird deutlich, dass die Streuintensität im Bereich kleiner q proportional zum Quadrat des mittleren Partikelvolumens ist. Für ein polydisperses Partikelkollektiv folgt hieraus wiederum, dass der Gyrationradius R_g vor allem die großen Partikelfraktionen sehr stark gewichtet.

2.5. Konzept der fraktalen Dimension

Handelt es sich bei der untersuchten Probe um fraktale Partikel, so erweist sich das Konzept der fraktalen Dimension als hilfreich zur Ermittlung struktureller Parameter (Sorensen, 2001). Eine Schlüsselgröße zur Beschreibung des fraktalen Aufbaus ist die fraktale Dimension, die eine sog. differentielle Kenngröße darstellt. Häufig findet man die Unterscheidung zwischen Massen- und Oberflächenfraktalen. Die Rede ist von einem Massenfraktal, wenn das Objekt eine offene, polymerartige Struktur niedriger Dichte aufweist. Mit der massenfraktalen Dimension D_{fm} gilt für die Masse m des Massenfraktals die Beziehung:

$$m \sim r^{D_{fm}} \quad (2.19)$$

Im allgemeinen Fall bewegt sich D_{fm} im Bereich zwischen 1 und 3. Besitzt ein fraktales Objekt einen kompakten, dichten Kern und eine offene Oberflächenstruktur, so ist von Oberflächenfraktalen die Rede. Für die Oberfläche S solcher Objekte gilt dann der Zusammenhang:

$$S \sim r^{D_{fs}} \quad (2.20)$$

Hierbei stellt D_{fs} die oberflächenfraktale Dimension dar und bewegt sich im Bereich zwischen 2 und 3.

Für die Streukurve eines fraktalen Gebildes ist oftmals ein Verlauf nach dem Potenz-Gesetz

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \quad (2.21)$$

vorfinden. Der Parameter α hängt eng mit der fraktalen Dimension des Objekts zusammen und lässt sich folgendermaßen deuten (Schmidt, 1991):

$$\text{Für } 1 < \alpha < 3: D_{fm} = \alpha \rightarrow \text{Massenfraktale} \quad (2.22)$$

$$\text{Für } 3 < \alpha < 4: D_{fs} = 6 - \alpha \rightarrow \text{Oberflächenfraktale}$$

Im Falle kugelförmiger Partikel mit glatter Oberfläche gilt $S \sim r^2$. Nach Gl. (2.20) folgt somit $D_{fs} = 2$. Der Parameter α ist somit gleich vier, woraus die unter dem Porod-Gesetz bekannte Beziehung

$$I(q) = Bq^{-4} \quad (2.23)$$

folgt (Porod, 1951). Die Proportionalitätskonstante B ist die sog. Porod-Konstante. Für ein Probenvolumen V_{Pr} , das N Partikel enthält, gilt mit der mittleren Partikeloberfläche \bar{S}_p die Beziehung:

$$B = 2\pi \frac{N}{V_{Pr}} r_e^2 \Delta\rho_e^2 \bar{S}_p \quad (2.24)$$

Zur Bestimmung der charakteristischen Parameter R_g und D_{fm} bzw. D_{fs} aus experimentellen Daten führte Beaucage (1995) den sog. „Unified Fit“ ein. Diese beruht im Wesentlichen auf der Summation lokaler Streugesetze über eine Vielzahl struktureller Ebenen, wie z. B. die Primärpartikel- und Agglomerat-Ebene (Beaucage, 1995, Beaucage *et al.*, 2004). Für ein Partikelsystem, bestehend aus n_l strukturellen Ebenen wird die Streuintensität eines fraktalen Objekts durch den folgenden Zusammenhang approximiert:

$$I(q) \approx \sum_{i=1}^{n_l} \left(G_i \exp(-q^2 R_{g,i}^2/3) + B_i \exp(-q^2 R_{g,i+1}^2/3) \right. \\ \left. \times \left\{ [\text{erf}(qkR_{g,i}/6^{0,5})]^3 / q \right\}^{-\alpha_i} \right) \quad (2.25)$$

Die Parameter G_j und B_j bezeichnen den Vorfaktor im lokalen Guinier-Gesetz bzw. Potenz-Gesetz, $R_{g,j}$ den Gyrationradius und α_j den Exponenten im lokalen Potenz-Gesetz bezüglich der j -ten Strukturebene.

2.6. Differentieller Streuquerschnitt

Vielmals genügt die Erfassung der Streuintensität in willkürlichen Einheiten (a. u.). Beispielsweise lässt sich der Radius kugelförmiger Partikel über die Betrachtung des Verlaufs des Formfaktors $P(q)$ bestimmen, ohne dass die absolute Höhe der Streuintensität bekannt sein muss. Der absolute Betrag der Streuintensität ergibt sich im Allgemeinen aus der Anzahl der sich in der Probe befindlichen Exzesselektronen. Hieraus resultiert die in Gl. (2.13) bzw. (2.14) aufgezeigte Proportionalität zur Partikelanzahlkonzentration N/V_{Pr} sowie zum Quadrat der Exzesselektronendichte $\Delta\rho_e^2$. Ist die absolute Höhe der Streuintensität experimentell erfassbar, so lassen sich daher die Proportionalitätskonstanten N/V_{Pr} bzw. $\Delta\rho_e^2$ aus den Streudaten ermitteln.

Zur Definition der „absoluten Streuintensität“ wird meist der sog. makroskopische, differentielle Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ verwendet. Dieser hängt nur mit den Eigenschaften der untersuchten Probe zusammen, d. h. $d\Sigma/d\Omega$ ist unabhängig von experimentellen Parametern wie Probenvolumen, Messzeit, Detektoreffizienz etc. Die Herleitung der Einheit von $d\Sigma/d\Omega$ erfolgt über den mikroskopischen, differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$. Mit dem Verhältnis N_m/V_{Pr} , welches die Anzahldichte der zur Streuung beitragenden Moleküle darstellt, gilt der folgende Zusammenhang:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N_m}{V_{Pr}} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.26)$$

Zum Verständnis des Begriffs „differentieller Streuquerschnitt“ wird zunächst die auf eine Probe parallel einfallende Strahlung betrachtet, deren Intensität \hat{I}_0 einen Photonfluss pro Flächeneinheit mit $[\hat{I}_0] = \text{Photonen/s/cm}^2$ darstellt. Die von einem Punkt gestreute Strahlung divergiert jedoch in Form eines Kegels mit dem infinitesimalen Raumwinkel $d\Omega$, so dass der Photonfluss pro Einheitsfläche mit zunehmendem Abstand von der Probe abnimmt. Für die Intensität der gestreuten Strahlung I ist es zweckmäßig das Verhältnis von Photonfluss zu Raumwinkel $d\Omega$ (Einheit Steradian sr) mit $[\hat{I}] = \text{Photonen/s/sr}$ zu definieren. Wird die Streuintensität I auf die einfallende Intensität \hat{I}_0 bezogen, so ergibt sich die Definition des mikroskopischen, differentiellen Streuquerschnitts:

$$\frac{\hat{I}}{\hat{I}_0} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.27)$$

Der mikroskopische, differentielle Streuquerschnitt hat folglich die Einheit cm^2/sr (bzw. cm^2 , da der Raumwinkel sr einheitenlos ist), wodurch der übliche Begriff des „Streuquerschnitts“ ersichtlich wird. Aus Gl. (2.26) folgt schließlich für die Einheit des makroskopischen, differentiellen Streuquerschnitts die Einheit cm^{-1}/sr (bzw. cm^{-1}).

3. Grundlagen zur nass-chemischen Synthese von Silica

3.1. Sol-Gel-Verfahren

Für die Herstellung von nanoskaligen Materialien, die je nach Anwendung bestimmte optische, chemische, biologische, mechanische, elektrische etc. Eigenschaften erfordern, stellt das Sol-Gel-Verfahren eine vielfältige Technologie dar (Sakka, 2005). Erste fundamentale Untersuchungen des Sol-Gel-Verfahrens begannen bereits Mitte des 19. Jahrhunderts. Etwa ein Jahrhundert später fand das Sol-Gel-Verfahren durch Roy (1956) praktische Anwendung in der Herstellung diverser keramischer Oxide mit homogener Struktur.

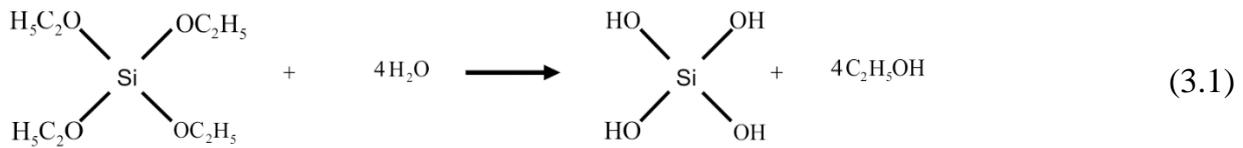
Die Synthese eines nanoskaligen Zielprodukts nach dem Sol-Gel-Verfahren verläuft über einen sog. Sol-Gel-Übergang. Hierbei geht das Zielprodukt aus einem Sol-Zustand heraus in einen Gel-Zustand über. Dies führt zu einer dreidimensionalen Vernetzung der suspendierten Nanopartikel. Auf diese Weise können bspw. poröse Nanomaterialien, keramisch nanostrukturierte Polymere und oxydische Nanopartikel synthetisiert werden, siehe z. B. Brinker und Scherer (1990).

Eine große Bedeutung im Bereich der Forschung und Industrie hat die Herstellung von SiO_2 -Nanopartikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung und definierten Morphologie. Eine weit erforschte Methode zur Herstellung einheitlicher SiO_2 -Nanopartikel in der Flüssigphase stellt der sog. Stöber-Prozess dar (Stöber *et al.*, 1968). In den folgenden Unterkapiteln sind die relevanten Grundlagen zum Stöber-Prozess dargestellt, wobei die stattfindenden chemischen Reaktionen sowie die bekannten Partikelbildungs- und Partikelwachstumsmechanismen erläutert werden.

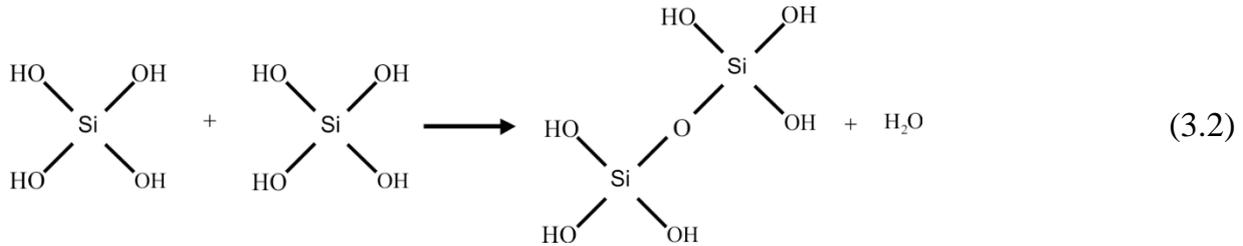
3.2. Stöber-Prozess

In Anlehnung an die Arbeit von Kolbe (1956), dem es unter definierten Bedingungen gelang, sphärische SiO_2 -Partikel herzustellen, erfolgte von Stöber *et al.* (1968) die quantitative Beschreibung eines Synthesewegs zur gezielten Herstellung sphärischer SiO_2 -Partikel in einem Größenbereich von einigen Nanometern bis hin zum Mikrometerbereich. Die Bildung der SiO_2 -Partikel fand dabei aus den Edukten Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Wasser in einer Ammoniak-Lösung statt. Weil TEOS und Wasser ineinander nicht lösbar sind, diente Ethanol als Co-Solvent.

Im dem nach Werner Stöber benannten Stöber-Prozess erfolgt in einer ersten Reaktion die Hydrolyse von TEOS, wobei Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ und Ethanol entstehen:



Anschließend reagiert die gebildete Orthokieselsäure mit einem weiteren $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Molekül, wobei nach Abspaltung von Wasser ein niedermolekulares Produkt (Kondensation) mit einer Si-O-Si-Bindung (Siloxan) resultiert:



Durch die Abspaltung weiterer Wassermoleküle (Polykondensation) bildet sich ein dreidimensionales SiO_2 -Netzwerk aus, bei dem die Si-Atome durch die gebildeten Siloxanbindungen miteinander verknüpft sind.

Eine für die Partikelmorphologie entscheidende Rolle spielt u. a. der pH-Wert. Liegt dieser im sauren Bereich ($\text{pH} < 7$), so verläuft die Hydrolyse schneller als die Polykondensation. Es kommt zur Anreicherung des reaktiven Intermediäres $\text{Si}(\text{OH})_4$ und damit zur Bildung einer relativ hohen Anzahl an Partikelkeimen. Resultierend aus der hohen Konzentration der Partikelkeime, neigen diese zur Agglomeration, so dass ein dreidimensionales Gel-Netzwerk entsteht (siehe Abbildung 3.1 für $\text{pH} < 7$). Im Basischen dominiert dagegen die Polykondensation. In diesem Fall kommt es zur Verarmung von $\text{Si}(\text{OH})_4$, so dass die Bildung des Gel-Netzwerks unterbunden wird. Die gebildeten Sol-Partikel wachsen anschließend durch die Anlagerung von $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Monomeren nach Gl. (3.2) (siehe Abbildung 3.1 für $\text{pH} 7\text{-}10$). Im klassischen Stöber-Prozess erfolgt die Regulierung des pH-Werts über die Zugabe von Ammoniak. Das Ammoniak fungiert hierbei als Katalysator und beschleunigt sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensation. Die Beschleunigung dieser Teilreaktionen ist jedoch ungleich stark.

Kommt das Ammoniak mit Wasser in Kontakt, so bilden sich zunächst OH^- - und NH_4^+ -Ionen:



Die katalytische Wirkung des Ammoniaks ist mittels der nukleophilen Substitution zu beschreiben (Aelion *et al.*, 1950, van Blaaderen *et al.*, 1992, Chen *et al.*, 1996). Da die Ethoxygruppen des TEOS eine höhere Elektronegativität als das zentrale Si-Atom aufweisen, befindet sich das zentrale Si-Atom in einem positiven, partiell geladenen Zustand.

Aufgrund des nukleophilen Charakters der OH^- -Ionen kommt es zu einem Angriff auf das zentrale Si-Atom, wobei eine Ethoxygruppe dissoziiert wird und eine Silanolgruppe entsteht:

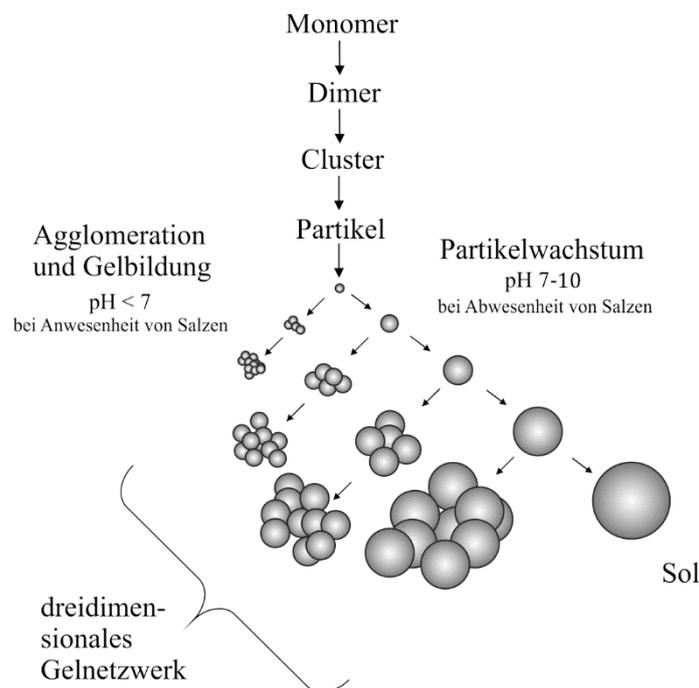
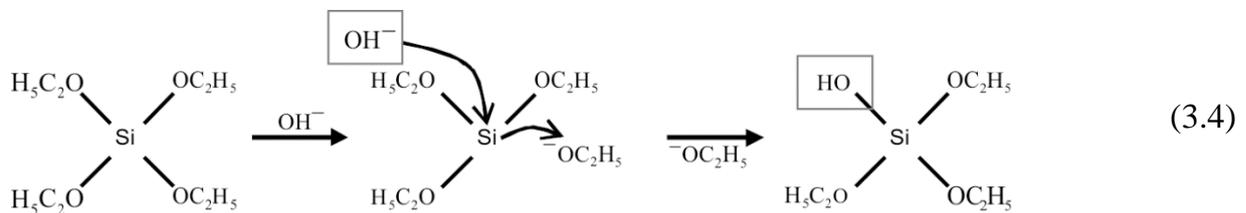
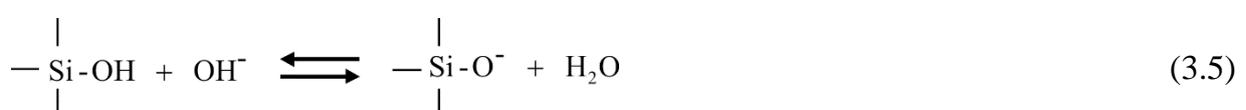


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Sol-Gel Route im Sauren und Basischen (Brinker & Scherer, 1990)

Die Elektronegativität der Silanolgruppen ist wiederum höher als die der Ethoxygruppen. Deshalb nimmt die Elektronegativität des Si-Atoms nach der Substitution weiterer Ethoxygruppen weiter ab. Aus diesem Grund erfolgt die nukleophile Substitution an höher hydrolysierten Spezies schneller (Autokatalyse). Zusätzlich wirkt die geringere räumliche Ausdehnung der Silanolgruppen fördernd für den weiteren nukleophilen Angriff auf das zentrale Si-Atom.

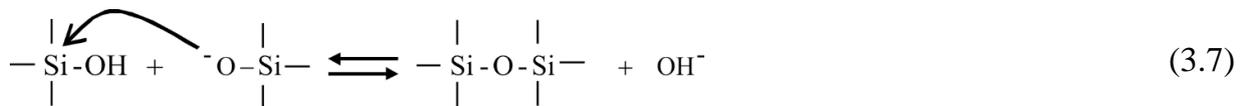
Wie oben erwähnt, wird auch die Kondensation durch die Anwesenheit von Ammoniak beschleunigt. Dabei kommt es zunächst zur Deprotonierung einer Silanolgruppe:



Aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstante der Ethanol-Lösung, befindet sich das Ammoniak primär im unprotonierten Zustand (Chen *et al.*, 1996). Die Deprotonierung der instabilen Silanolgruppe erfolgt daher auch nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Dank des ausgeprägten nukleophilen Charakters der deprotonierten Silanolgruppen, erfolgt ein Angriff auf das zentrale Si-Atom eines benachbarten Kieselsäuremoleküls, was zur Bildung von Siloxanbindungen führt:



Da eine Silanolgruppe im Vergleich zu Wasser ein besserer Protonendonator ist, wird bei Erhöhung der Ammoniakkonzentration die Kondensation nach Gl. (3.2) stärker beschleunigt als die Hydrolyse nach Gl. (3.1). Zusätzlich wird die Kondensation durch die höhere Elektrophilie des in der Kieselsäure enthaltenen und des durch Siloxanbindungen verknüpften Si-Atom begünstigt. Die geringe sterische Hinderung der räumlich weniger ausgedehnten hydrolysierten Spezies zusätzlich die Kondensation.

Da das dreidimensionale Siloxannetzwerk sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle drei Raumrichtungen ausbildet, entstehen nach Erreichen der kritischen Übersättigung amorphe, im Idealfall sphärische Primärpartikel, die anschließend wachsen. Eine weitere wichtige Rolle des Ammoniak im Stöber Prozess liegt in seiner stabilisierenden Wirkung. Da sich bei hohen pH-Werten viele OH⁻-Gruppen auf der Partikeloberfläche befinden, findet elektrostatische Abstoßung statt, wodurch der Sol-Gel-Übergang verhindert wird.

3.3. Keimbildung und Partikelwachstum im Stöber-Prozess

Im Jahre 1950 untersuchten LaMer und Dinegar (1950) das Verhalten von Schwefelhydrosolen und stellten ein Modell vor, das die Entstehung von submikronen Partikeln mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung erklärt. Dieses beruht auf der plötzlichen Mischung der Edukte zum Zeitpunkt $t_r = 0$ und der damit initiierten Bildung der schwerlöslichen Spezies (Batch-Verfahren). Anhand des zeitlichen Konzentrationsverlaufs der schwerlöslichen Spezies $c(t_r)$ ergeben sich aus diesem Modell die notwendigen Voraussetzungen für die Synthese eng-verteilter Partikelkollektive. Wie in Abbildung 3.2 gezeigt ist, lässt sich der Verlauf von $c(t_r)$ in drei Phasen unterteilen:

Phase I:

Während der Vermischung und Reaktion der Edukte steigt die Konzentration des schwerlöslichen Reaktionsprodukts an und erreicht zunächst die Gleichgewichtskonzentration c^* (Sättigungsgrenze). Nach Überschreiten der Sättigungsgrenze entstehen die ersten Cluster, die aus thermodynamischer Sicht jedoch instabil sind und deshalb wieder zerfallen. In dieser Phase findet noch keine Bildung des Feststoffs statt. Diese metastabile Phase ist durch lokale Dichte- und Energieschwankungen gekennzeichnet. Schreitet die Reaktion weiter voran, so steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein gebildetes Cluster stabil und somit in der Lage ist zu wachsen.

Phase II:

Bei Überschreitung der kritischen Übersättigung c_k entsteht schlagartig eine hohe Anzahl stabiler Keime, die anschließend wachsen. In dieser Phase findet Keimbildung und Wachstum parallel statt. Aufgrund des damit verbundenen Verbrauchs an gelöstem Reaktionsprodukt, erreicht $c(t_r)$ eine maximale Übersättigung und nimmt im weiteren Verlauf durch Feststoffbildung wieder ab. Die maximale Übersättigung wird folglich bei einem Zeitpunkt erreicht, bei dem die Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeit des schwerlöslichen Reaktionsprodukts identisch sind.

Phase III:

Sobald $c(t_r)$ die kritische Übersättigung c_k wieder unterschreitet, kommt die Keimbildung zum Erliegen. In dieser Phase nimmt $c(t_r)$ lediglich als Folge des Partikelwachstums ab bis die Gleichgewichtskonzentration c^* erreicht ist.

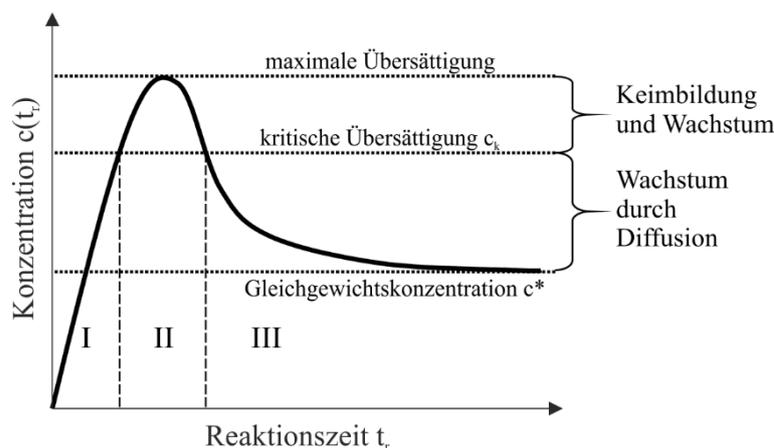


Abbildung 3.2: Zeitlicher Konzentrationsverlauf nach LaMer und Dinegar (1950)

Aus dem klassischen LaMer-Modell ergeben sich für die Synthese von eng-verteilten, sphärischen Partikeln folgende Anforderungen an das Reaktionssystem (Sugimoto, 1987):

- Die Nukleationsgeschwindigkeit muss hoch genug sein. Ist dies nicht der Fall, so nimmt die Konzentration nur langsam ab, so dass die Phase II lange andauert. Da in dieser Phase ständig neue Keime entstehen und parallel dazu bereits vorhandene Keime wachsen, resultiert das entstandene Partikelkollektiv in einer breiten Größenverteilung. Um monodisperse Partikel zu erhalten, ist deshalb eine scharfe Trennung zwischen Nukleation und Wachstum erforderlich. Der Stöber-Prozess ist dadurch gekennzeichnet, dass das Wachstum (Kondensation) schneller als die Hydrolyse abläuft, resultierend in einer kurzen Phase II und eng-verteilten Partikeln.
- Ein weiteres Kriterium für die Synthese monodisperser Partikel stellt die Verhinderung von Koagulation zwischen den gebildeten Partikelkeimen dar. Hierfür müssen diese in einem kolloidal stabilen Zustand vorliegen. Dieser ist bspw. durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht realisierbar. Im Falle des Stöber-Prozesses, bei dem Ammoniak als Stabilisator fungiert, befinden sich OH⁻-Gruppen auf der Partikeloberfläche und sorgen für Stabilität gegen Koagulation (Matsoukas & Gulari, 1988).
- Die Größenverteilung von Fällungspartikeln hängt stark von der Wachstumskinetik ab. Nach dem klassischen Modell von LaMer und Dinegar (1950) erfolgt das Partikelwachstum durch Anlagerung von Monomeren an die Partikeloberfläche. Die Reaktionsbedingungen sind so zu wählen, dass ein sog. selbstschärfendes Wachstum stattfindet. Dieses ist gekennzeichnet durch eine von der Partikelgröße abhängige Wachstumsgeschwindigkeit, wobei kleinere Partikel schneller wachsen als große. Wie im Artikel von Sugimoto (1987) hergeleitet, tritt dieser Fall dann auf, wenn diffusionslimitiertes Partikelwachstum vorliegt und Wachstumskinetik Ordnung eins hinsichtlich der Monomerkonzentration aufweist. Ein Selbstschärfungsmechanismus ist förderlich für die Monodispersität und wurde im Falle des Stöber Prozesses beobachtet (Matsoukas & Gulari, 1989, Bogush & Zukoski, 1991a, Boukari *et al.*, 1997b).

4. Experimentelle Erfassung der Streuintensitäten

Die Erfassung der Streuintensitäten zur Untersuchung der Partikeleigenschaften erfolgte mit Hilfe der SAXS-Kamera am IMVM, KIT. In den folgenden Teilkapiteln werden der Aufbau der SAXS-Kamera sowie die Vorgehensweise bei der Auswertung der detektierten Rohdaten, inklusive der sog. Entschmierungsprozedur, erläutert.

4.1. Aufbau der SAXS-Kamera

Zur Durchführung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten SAXS-Analysen diente eine modifizierte Kratky-Kamera, die im Rahmen der Arbeit von Goertz (2011) entwickelt und anhand unterschiedlicher Partikelsysteme erfolgreich erprobt wurde (Goertz *et al.*, 2009, Goertz, 2011, Goertz *et al.*, 2012, Tarasov *et al.*, 2013). Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten der SAXS-Kamera erläutert. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus der SAXS-Kamera ist in der Dissertation von Goertz (2011) gegeben. Der schematische Aufbau der SAXS-Kamera ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

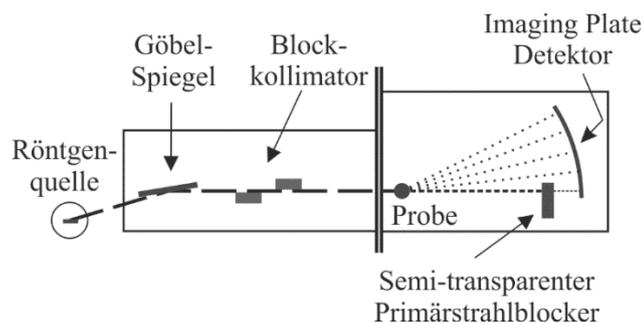


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der SAXS-Kamera

Als Röntgenquelle dient eine KFLCu2K Röhre (Siemens AG), die einen strichförmigen Brennfleck mit den nominellen Abmessungen von $12 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$ liefert. Die divergente, polychromatische Strahlung wird mit Hilfe eines elliptisch gekrümmten Göbel-Spiegels (AXO Dresden GmbH) in einen monochromatischen, fokussierten Primärstrahl mit der Wellenlänge $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ umgewandelt (Schuster & Göbel, 1995, Knoll & Brugemann, 1996, Bergmann *et al.*, 2000). Der primäre Brennpunkt befindet sich in der Ebene der Röntgenquelle. Die primäre Fokuslänge beträgt 110 mm , was dem Abstand zwischen Röntgenquelle und Göbel-Spiegel gleich ist. Der sekundäre Brennpunkt liegt bei einer Fokuslänge von 530 mm und entspricht dem Abstand zwischen Göbel-Spiegel und Detektor. Um ein definiertes Primärstrahlprofil zu gewährleisten, ist ein Blockkollimator im Gehäuse der SAXS-Kamera integriert. Neben der Erzeugung eines definierten Primärstrahlprofils dient das Kollimationssystem zusätzlich zur Minimierung parasitärer Streustrahlung (Kratky, 1983). Der Aufbau des Probenhalters ist so gestaltet, dass die SAXS-Analyse sowohl an Pulvern als auch an Partikeldispersionen realisiert werden kann.

Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt 230 mm. Als Detektor dient eine Imaging Plate (IP). Die Krümmung der IP entspricht dem Probe-zu-Detektor-Abstand (230 mm), so dass keine Abbildungskorrektur wie bei Verwendung von ebenen Flächendetektoren (z. B. CCD-Detektoren) erforderlich ist (Pauw, 2013).

Des Weiteren ist unmittelbar vor dem IP-Detektor ein Primärstrahlblocker angebracht, der zur Vermeidung einer Überbelichtung des IP-Detektors durch den intensiven Primärstrahl dient. Das Material sowie die Dicke des Primärstrahlblockers sind so gewählt, dass der Primärstrahl nur teilweise absorbiert wird. Der transmittierte Anteil des Primärstrahls dient der Ermittlung des Nullpunkts ($q = 0$) bei der Bestimmung der Streuintensitätsverläufe sowie der Normierung der Streudaten (für weitere Details siehe Kap. 7.1.2).

4.2. Aufbereitung der Rohdaten und Berechnung der Streukurve

Die Aufbereitung der erfassten Rohdaten hat zum Ziel, den Intensitätsverlauf in Form einer Streukurve $I(q)$ bereitzustellen. Nach Durchführung des Streuexperiments wird die IP mittels des Scanners FLA7000 (FujiFilm) ausgelesen und in einem 2D-Graustufenbild digitalisiert. Die Graustufenwerte repräsentieren den sog. „Quantum Level“ (QL). Im ersten Schritt der Datenaufbereitung werden die QL-Werte mit Hilfe des Programms SASImage (Goertz, 2011) ausgelesen und in PSL-Werte umgerechnet. Der hierfür benötigte Zusammenhang lautet folgendermaßen (FujiFilm, 2003):

$$\text{Für } QL > 0: \text{PSL} = \left(\frac{\text{Res}}{100}\right)^2 \times \frac{4000}{\text{Sen}} \times 10^{\text{Lat} \times \left(\frac{QL}{\text{Gr}} - \frac{1}{2}\right)} \quad (4.1)$$

$$\text{Für } QL = 0: \text{PSL} = 0$$

Hierin beschreibt Res die Auflösung der IP (hier: Res = 25 μm), Sen ihre Sensivität (hier: Sen = 1000), Lat die Latitude (hier: Lat = 5) und Gr die Grauwertabstufung (hier: Gr = 65535, da 16-bit Daten vorliegen). Nach Umrechnen der QL- in PSL-Werte erfolgt in SASImage die Berechnung des Längen- und Breitenprofils des Primärstrahl, welche für die Spaltlängen- bzw. Spaltbreitenkorrektur erforderlich sind. Das Spaltbreitenprofil lässt sich mit guter Näherung mit Hilfe der Gauß'schen Normalverteilungsfunktion (siehe Abbildung 4.2b, rechts) approximieren, deren Maximum den Schwerpunkt des Primärstrahls, d. h. den Nullpunkt $q = 0$ definiert. Des Weiteren dient die vom Gauß-Fit eingeschlossene Fläche zur Normierung der Streudaten (für weitere Details siehe Kap. 7.1.2). Da im Falle von Partikeldispersionen die zu untersuchenden Partikel von einem Dispersionsmedium (Untergrund) umgeben sind, erfolgt im Anschluss an die Normierung der Untergrundabzug. Die vollständige Auswerteprozedur ist in der Arbeit von Goertz (2011) in Form eines Fließschemas im Detail dargestellt.

4.3. Entschmierung

Die in Kap. 2 hergeleiteten Zusammenhänge für den Verlauf der Streuintensität $I(q)$ setzen eine punktförmige Strahlquelle voraus. Im praktischen Fall, lässt sich eine pseudo-Punktquelle durch die Verwendung von Feinfokus-Röntgenquellen sowie durch Kollimation mittels Lochblenden in einer Weise realisieren, dass die hergeleiteten Gesetzmäßigkeiten eine sehr gute Approximation darstellen. Gerade im Falle laborbasierter Röntgenquellen, die im Gegensatz zu Synchrotronquellen deutlich geringere Primärstrahlintensitäten zur Verfügung stellen, kann eine zweidimensionale Strahlgeometrie jedoch von großem Vorteil sein. Wie in der Arbeit von Goertz *et al.* (2012) gezeigt, ermöglicht der Einsatz einer strichförmigen Strahlquelle sowie eines Flächendetektors die Realisierung von relativ kurzen Messzeiten, so dass zeitaufgelöste Studien dynamischer Prozesse (z. B. Partikelwachstum) durchführbar sind. Jedoch resultiert eine zweidimensionale Strahlgeometrie in der sog. Verschmierung der Streudaten. Die Verschmierung beschreibt den Verlust der Struktur der Streukurve aufgrund der endlichen Dimensionen des Strahlprofils sowie der Flächendetektion (Lake, 1967, Gravatt & Brady, 1969, Strobl, 1970, Glatter, 1974, Gerber & Walter, 1983, Meyer & Bonart, 1985, Singh *et al.*, 1993). Die Korrektur der Streudaten hinsichtlich der Verschmierung wird als Entschmierung bezeichnet. Da sowohl das Längen- als auch das Breitenprofil eines zweidimensionalen Primärstrahls endliche Abmessungen aufweisen, sind im Allgemeinen beide Effekte, d. h. die Längen- und Breitenverschmierung, zu berücksichtigen. Hierbei ist die Reihenfolge der Korrekturschritte zwingend einzuhalten, d. h. der Strahlbreiteneffekt ist vor dem Strahl längeneffekt zu korrigieren (Glatter & Zipper, 1975).

Abbildung 4.2a zeigt ein exemplarisches Graustufenbild des Primärstrahls der SAXS-Kamera, das mit Hilfe des IP-Detektors erfasst wurde. Die Längen- und die Breitenkoordinate des Primärstrahls sind mit l bzw. h bezeichnet. In Abbildung 4.2b ist das dazugehörige Längen- und Breitenprofil dargestellt. Das Längenprofil (Abbildung 4.2b, links) weist den typischen trapezförmigen Verlauf auf, welcher ein annähernd konstantes Plateau um $l = 0$ aufweist. Dieses resultiert aus der Länge des in der Röntgenröhre erzeugten Brennflecks (12 mm). Die Flanken des Plateaus ergeben sich aus der seitlichen Divergenz des Primärstrahls. Das Breitenprofil (Abbildung 4.2b, rechts), das mit Hilfe der Gauß'schen Normalverteilungsfunktion angepasst wurde, weist im Vergleich zum Längenprofil deutlich geringere Abmessungen auf (Halbwertsbreite FWHM = 155 μm). Dass im gegebenen Fall der Spaltbreiteneffekt praktisch vernachlässigbar ist, verdeutlicht Abbildung 4.2c. Diese zeigt die bei Verwendung einer Punktquelle zu erwartende Streukurve (Kreise) eines Partikelsystems, bestehend aus idealen Kugeln, deren Radius Gauß-verteilt vorliegt (25 nm mittlerer Radius und 5% relative Standardabweichung). Nach Berücksichtigung des Spaltlängeneffekts (Längenverschmierung) ist ein Strukturverlust mit einhergehender Änderung des Verlaufs (Quadrate) im doppel-logarithmischen Netz zu verzeichnen.

Experimentelle Erfassung der Streuintensitäten

Zur Verschmierung diente hierbei das in Abbildung 4.2b (links) dargestellte Längenprofil. Eine anschließende Berücksichtigung des Spaltbreiteneffekts (Breitenverschmierung) zeigt jedoch keine signifikante Beeinflussung des Streukurvenverlaufs. Der hieraus resultierende Intensitätsverlauf ist durch die durchgezogene Kurve in Abbildung 4.2c dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher lediglich der Spallängeneffekt berücksichtigt, d. h. die Längenentschmierung angewendet, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

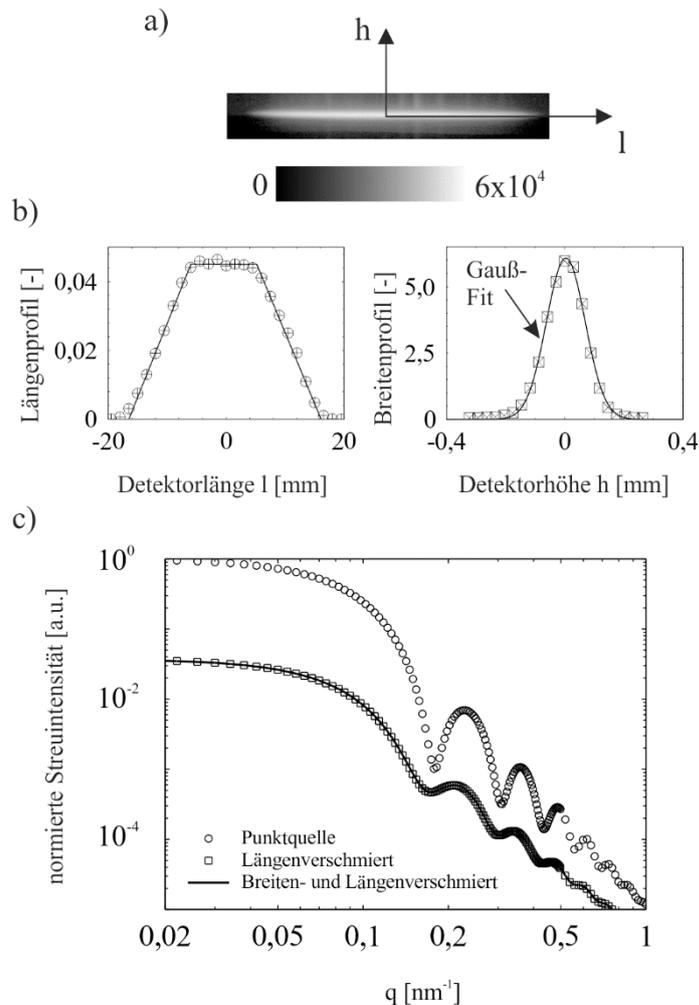


Abbildung 4.2: a) Exemplarisches Graustufenbild des Primärstrahls, b) Längen- und Breitenprofil des Primärstrahls und c) Einfluss der Längen- und Breitenverschmierung auf die Streukurve eines Kollektivs an Kugeln mit Gauß-verteilterm Radius (25 nm mittlerer Radius und 5 % Standardabweichung)

Während die Verschmierung einer idealen Streukurve mit relativ geringem Aufwand vorhergesagt werden kann (siehe z. B. die Herleitung von Goldenberg (2012)), erweist sich der umgekehrte Schritt, d. h. sich die Spallängen- und Spaltbreitenkorrektur, als weitaus schwieriger. Es existieren zahlreiche Ansätze zur Entschmierung von Streudaten (Guinier & Fournet, 1955, Lake, 1967, Schmidt, 1967, Strobl, 1970, Schelten & Hossfeld, 1971, Glatter, 1974, Lin *et al.*, 1974, Schmidt & Fedorov, 1978, Svergun, 1991, Singh *et al.*, 1993). Diese unterscheiden sich in ihrer mathematischen Herangehensweise sowie

Komplexität der zu treffenden Annahmen hinsichtlich der Streukurvenverläufe sowie der Form der Primärstrahlprofile. Allen Methoden ist jedoch gemeinsam, dass sie stets zu einer signifikanten Verstärkung des Signalrauschens führen (Strobl, 1970, Pauw, 2013). Diese Problematik lässt sich mit Hilfe kubischer Ausgleich-Splines zur Interpolation und Glättung der Streudaten teilweise umgehen (Schelten & Hossfeld, 1971, Dingenouts, 1999).

Der Vorteil der Glättung durch Ausgleich-Splines wird in Abbildung 4.3 verdeutlicht. Diese zeigt eine gemessene Streukurve (SK) von Silica-Nanopartikeln (Kreise), deren mittlerer Radius und relative Standardabweichung laut graphischer Analyse von TEM-Aufnahmen 11,5 nm bzw. 23 % betragen. Eine exemplarische TEM Aufnahme ist zusätzlich im Diagramm dargestellt. Die schwarze Linie repräsentiert die geglättete Streukurve.

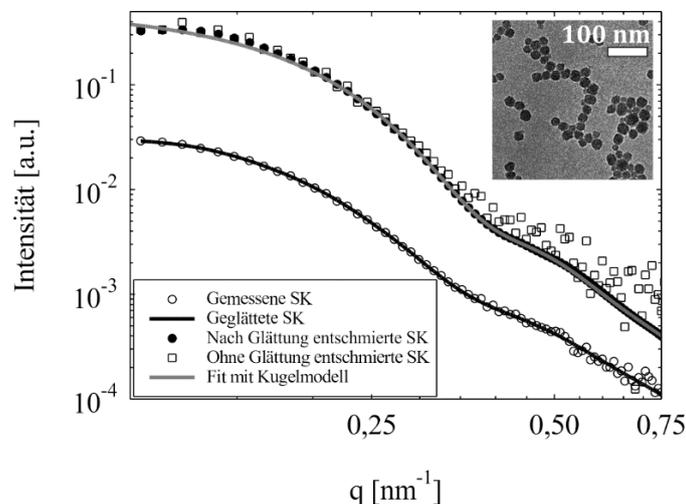


Abbildung 4.3: Gemessene (Kreise), geglättete (schwarze Linie) und entschmierte (Punkte bzw. Quadrate) Streukurven (SK) von Silica-Nanopartikeln, deren TEM Aufnahme sowie die Anpassungskurve (graue Linie) nach dem Kugel-Modell.

Wie ersichtlich ist, ergibt sich durch die Entschmierung der ungeglätteten Streukurve (Kreise) eine extreme Verstärkung des Rauschens im Bereich schwacher Intensitäten bei großen q . Eine Anpassung der Streukurve erschwert wird damit erschwert. Wird die Streukurve jedoch geglättet (schwarze Linie) und anschließend entschmiert (schwarze Punkte), so liefert die Anpassung mittels des Kugel-Modells (graue Kurve) einen mittleren Radius von 10 nm und eine relative Standardabweichung von 24 %, was mit den Ergebnissen der TEM-Analyse gut übereinstimmt.

Die anhand der Graphen in Abbildung 4.3 demonstrierte Längenentschmierung sowie alle weiteren in dieser Arbeit durchgeführten Spaltlängenkorrekturen basieren stets auf der Methode von Singh *et al.* (1993). Diese zeichnet sich dadurch aus, dass keine Iteration wie bei der klassischen Lake-Methode erforderlich ist, sondern eine direkte Rücksubstitution zur Berechnung der idealen, zur Punktquelle korrespondierenden Streukurve erfolgt (Lake, 1967).

5. Strukturanalyse von Stöber-Silica mittels SAXS

Die katalytische Aktivität fester Katalysatoren lässt sich im Allgemeinen durch eine Erhöhung der spezifischen (aktiven) Oberfläche erhöhen. Da nanostrukturierte Systeme in der Regel hohe spezifische Oberflächen mit sich bringen, erfolgt der Einsatz fester Katalysatoren oftmals in Form von nanoskaligen Partikeln, die als Nanodots auf chemisch inerte Trägerpartikel aufgebracht werden. Als Trägerpartikel dienen typischerweise oxydische Materialien, wie z. B. Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid. Die Bereitstellung der katalytischen Nanodots in geträgerter Form gewährleistet u. a. eine sehr hohe Dispersität und somit eine gute katalytische Aktivität (Ertl *et al.*, 1997).

Werden geträgerte Katalysatoren in Hochtemperaturprozessen eingesetzt, so ist oftmals die sog. Migration der Nanodots auf der Oberfläche der Trägerpartikel zu beobachten. Kommen die Nanodots in gegenseitigen Kontakt, so führt eine eintretende Koaleszenz zur Verringerung der spezifischen Oberfläche (Wanke & Flynn, 1975, Baker *et al.*, 1979, Stone *et al.*, 1998, Datye *et al.*, 2006).

Eine hohe thermische Stabilität der Nanodots ist zum einen durch starke Anziehungskräfte zwischen Trägerpartikel und Nanodots begünstigt (Baker *et al.*, 1984, Ruckenstein, 1994). Zum anderen kann die Mobilität von Nanodots durch strukturierte Trägerpartikeloberflächen minimiert werden (Morrow & Striolo, 2007, Shao-Horn *et al.*, 2007). In der Vergangenheit erfolgten unterschiedliche Studien, die Prozesse zur gezielten Strukturierung von Partikeloberflächen beschreiben. Basierend auf Mischoxiden, erzeugten Hung und Katz (1992) mit Hilfe der chemischen Gasphasensynthese (chemical vapor synthesis, CVS) strukturierte Oberflächen. Die resultierende Strukturierung wurde hierbei durch Variation der Mischungsverhältnisse der Oxide beeinflusst. Weitere Ansätze zur Erzeugung strukturierter Oberflächen basieren auf der Verwendung unterschiedlicher Dotierungskomponenten (Suyama & Kato, 1985, Vemury & Pratsinis, 1995) oder der Variation der Gasphasenzusammensetzung (Seipenbusch *et al.*, 2003, Goertz *et al.*, 2011). Matsuda *et al.* (2006) nutzten die flüssigphasenbasierte Hydrothermalsynthese als Alternative zu Gasphasenprozessen zur Oberflächenstrukturierung. Hierbei wurde eine gezielte Ausbildung von Anatas-Strukturen auf der Oberfläche dünner Filme und damit eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche beobachtet.

Einen weiteren flüssigkeitsbasierten Ansatz zur Strukturierung von Oberflächen stellt die Sol-Gel-Synthese dar. Vorteilhaft sind hierbei die im Vergleich zur Hydrothermalsynthese mäßigen Reaktionsbedingungen, die das Sol-Gel-Verfahren wirtschaftlich attraktiver machen. Eines der bekanntesten Sol-Gel-Verfahren stellt die Stöber-Methode dar (siehe Kap. 3) (Stöber *et al.*, 1968). Hierbei erfolgt die Synthese meist bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. In der Regel werden sog. Stöber-Partikel durch eine kompakte innere Struktur beschrieben. Mit Hilfe synchrotronbasierter in situ SAXS-Analysen der Stöber-Partikel konnten unterschiedliche Wachstumsphasen aufgedeckt werden, in denen das

Wachstum über mehrere fraktale Zwischenstufen erfolgt (Boukari *et al.*, 1997a, b, Boukari *et al.*, 2000). Jedoch resultierten am Ende des Stöber-Prozesses stets kompakte, nicht-fraktale Partikel mit glatten Oberflächen.

Ein Teilziel der vorliegenden Arbeit stellt die Modifikation des klassischen Stöber-Verfahrens dar, die eine gezielte Strukturierung der Stöber-Partikel ermöglicht. Die Modifikation basiert auf der Verdampfung der flüssigen Komponenten der Partikelsuspension, resultierend in sekundärer Nukleation und somit der Bildung nanoskaliger Strukturen auf der Oberfläche von Stöber-Partikeln. Die Erzeugung der Oberflächenstrukturen ermöglicht eine signifikante Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, die durch einfach zugängliche Parameter beeinflussbar ist.

Die strukturellen Eigenschaften der primären (klassischen) Stöber-Partikel als auch der Pulver nach Modifikation des Stöber-Prozesses wurden mittels der SAXS-Methode untersucht, begleitet durch zusätzliche TEM- und Gasadsorptionsanalysen. Basierend auf diesen Untersuchungen werden in den folgenden Teilkapiteln die Struktureigenschaften unter Berücksichtigung akzeptierter Wachstumsmodelle diskutiert. Die vorgestellten Ergebnisse dieses Kapitels basieren hauptsächlich auf der Veröffentlichung (Gutsche *et al.*, 2015).

5.1. Materialien und Messmethoden

Die Synthese fand nach dem klassischen Verfahren nach Stöber *et al.* (1968) statt. Hierbei diente TEOS (Merck, Deutschland) als Silica-Präkursor und Ammoniak (APPLICHEM) als Katalysator. In allen Versuchen wurde Reinstwasser verwendet, welches mit Hilfe der Aufbereitungsanlage arium® pro (Sartorius, Deutschland) bereitgestellt wurde.

Die Partikelsynthese fand bei einer Temperatur von $T_r = 25 \text{ °C}$ in einem Semi-Batch-Reaktor statt. Die Anfangskonzentrationen von TEOS und Ammoniak lagen bei allen Versuchen bei $c_{\text{TEOS}} = 0,22 \text{ mol/L}$ bzw. $c_{\text{NH}_3} = 0,9 \text{ mol/L}$, wohingegen die Wasserkonzentration zwischen 3 und 10 mol/L variiert wurde (siehe Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Reaktionsparameter im Stöber-Prozess (Gutsche *et al.*, 2015)

Probe	$c_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol/L]	c_{TEOS} [mol/L]	c_{NH_3} [mol/L]	T_r [°C]
S30	3	0,22	0,9	25
S56	5,6	0,22	0,9	25
S100	10	0,22	0,9	25

Während des Verlaufs der Synthese erfolgte in regelmäßigen Abständen eine Probenahme aus dem Reaktor zur anschließenden SAXS- und TEM-Analyse. Zur Herstellung der Pulver wurden je zusätzlich 20 mL der reagierenden Suspension in einen Trockenofen (100 °C in Luft) überführt. Die durch Verdampfen der flüssigen Phase erzeugten Pulver wurden mit Hilfe der SAXS, TEM und Gasadsorption analysiert.

Zur Analyse der Suspensionen und Pulver diente die in Kap. 4.1 beschriebene SAXS-Kamera. Die synthetisierten Partikel lagen stets im Größenbereich mehrerer hundert Nanometer vor (siehe z. B. Abbildung 5.1). Für diesen Fall lässt sich $S(q)$ im experimentellen q -Bereich ($q \geq 0,1 \text{ nm}^{-1}$) - selbst für extrem hohe Partikelkonzentrationen wie im Falle der Pulver - in guter Näherung gleich eins setzen und damit vernachlässigen (Ashcroft & Lekner, 1966). Zur Anpassung der experimentellen Streudaten ist daher der Ansatz in Gl. (2.14) geeignet. Für Partikel mit komplexer Geometrie eignet sich außerdem das in Kap. 2.5 vorgestellte Konzept fraktaler Dimensionen bzw. der „Unified Fit“ nach Beaucage (1995) zur Interpretation der Streudaten. Letzteres beinhaltet die in Kap. 2.4 und 2.5 erläuterten Guinier- und Potenz-Gesetze. Für den Spezialfall von Oberflächenfraktalen liefern diese die Parameter Gyrationradius R_g , oberflächenfraktale Dimension D_{fs} und Porod-Konstante B .

Im ersten Schritt der Datenauswertung erfolgte die Untergrundkorrektur. Lagen die Partikel in Lösung vor, so diente die Streukurve des reinen Lösungsmittels als Untergrund. Im Falle der Analyse von Pulvern erfolgte die Messung der Streukurven mit Hilfe eines handelsüblichen Tesa-Films, auf dem die Partikelprobe in Form einer dünnen Schicht aufgetragen wurde. In diesem Fall stellte die Streukurve eines leeren Tesa-Films den zu berücksichtigenden Untergrund dar. Vor der Untergrundkorrektur, erfolgte die Normierung der Streuintensitäten auf die Primärstrahlintensität. Die Normierung erlaubt die Minimierung möglicher Fehler, die z. B. aus der Variation in der Adsorption unterschiedlicher Proben resultieren können (auf die Normierung der Streudaten wird im Zusammenhang mit der Erfassung absoluter Streuintensitäten im Rahmen von Kap. 7.1.2 ausführlich eingegangen). Um zu gewährleisten, dass die Untergrundkorrektur in korrekter Weise vollzogen wird, ist eine Betrachtung der Streudaten bei großen q hilfreich. Dort ist eine Übereinstimmung der untergrundbehafteten Streukurve und der Streukurve des reinen Untergrunds zu erwarten. Ist dies der Fall, so kann eine Über- bzw. Unterschätzung des Untergrunds ausgeschlossen und eine zuverlässige Anpassung der Streudaten gewährleistet werden. Um das Vorgehen bei der Untergrundkorrektur zu verdeutlichen, dienen die im Anhang exemplarisch gezeigten Streukurven einer Suspensions- und Pulverprobe (siehe Anhang, Abbildung auf S. 156, Streukurven zur Veranschaulichung der Untergrundkorrektur von Suspensions- und Pulverproben).

Die TEM-Aufnahmen wurden durch das Gerät CM12 (Philips, Niederlande) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV bereitgestellt. Die Berechnung von spezifischen Oberflächen von Pulvern erfolgte aus der Adsorption von N_2 bei 77 K (autosorb®-1, Quantachrome, USA) mittels der BET-Methode (Brunauer *et al.*, 1938).

5.2. Ergebnisse - Charakterisierung der Stöber-Partikel

Die Modifikation des klassischen Stöber-Verfahrens zur Erzeugung von nanoskalierten Oberflächenstrukturen erfolgte durch die Entnahme einer definierten, reagierenden Suspensionsmenge aus dem Reaktor nach einer definierten Reaktionszeit t_r , gefolgt von einer direkten Überführung in einen Trockenofen zur Verdampfung der flüssigen Phase bei 100 °C in Luft. Wird vorausgesetzt, dass zum Zeitpunkt der Probenahme unverbrauchter Präkursor im Gemisch vorhanden ist, so resultiert die Verdampfung der flüssigen Phase in einer Überschreitung der kritischen Übersättigung und eine erneute (sekundäre) Keimbildung setzt ein. Auf der Basis dieser Vorgehensweise wurde die Tatsache genutzt, dass das Ausmaß der (sekundären) Keimbildung von der Konzentration des unverbrauchten Präkursors abhängt. Die Konzentration des unverbrauchten Präkursors hängt wiederum von der Reaktionszeit des vorangegangenen (primären) Stöber-Prozesses ab, d. h. von dem Zeitpunkt der Überführung der Probe in den Trockenofen t_r .

Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch die TEM-Aufnahmen der Pulver nach Verdampfung der reagierenden Stöber-Partikelsuspensionen für unterschiedliche Zeitspannen des primären Wachstumsprozesses t_r für die Versuche S30 (a), S56 (b) und S100 (d) (Tabelle 5.1). Wie zu erkennen ist, weisen die Partikel, die nach einer Reaktionszeit von $t_r = 10$ und 15 min in den Trockenofen überführt wurden, deutlich ausgeprägte Oberflächenstrukturen auf. Ihre Entstehung lässt sich folgendermaßen plausibel erklären: Als Leichtsieder verdampfen die Komponenten Ammoniak und Ethanol erwartungsgemäß deutlich schneller als TEOS und Wasser. Dies führt zum Anstieg der Konzentrationen an TEOS und Wasser. Bei einer lokalen Überschreitung der kritischen Übersättigung findet schließlich (sekundäre) Keimbildung statt. Aufgrund der hohen Temperatur im Trockenofen ist außerdem von einer sehr schnellen Partikelbildungs- und Partikelwachstumskinetik auszugehen, so dass hohe Nukleationsraten und damit hohe Partikelanzahldichten die Folge sind. Dadurch erhöht sich die Aggregationsneigung und die in den TEM-Aufnahmen zu sehenden Gel-artig vernetzten Strukturen bilden sich aus (lokaler Sol-Gel-Übergang). Die Ausbildung der sekundären Partikelstrukturen findet hierbei vorzugsweise an der Oberfläche der bereits im Gemisch enthaltenen Stöber-Partikel statt. Die beobachtete Vernetzung der sekundären Keime ist zusätzlich durch die Verdampfung des flüchtigen Ammoniaks stark begünstigt, da die damit einhergehende Abnahme der Ammoniakkonzentration in einer geringeren kolloidalen Stabilität resultiert. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Partikel, die bei $t_r = 15$ (Abbildung 5.1a) bzw. $t_r = 30$ min (Abbildung 5.1b und c) in den Trockenofen überführt wurden, eine deutlich geringere Belegung der Oberfläche aufwiesen wie für $t_r = 10$ min. Erfolgte die Probenahme gegen Ende des Stöber-Prozesses ($t_r = 120$ min), so blieb die Bildung der Oberflächenstrukturen vollständig aus. Anhand der TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.1 lassen sich schließlich die folgenden Effekte durch die Modifikation des Stöber-Prozesses qualitativ zusammenfassen:

- Die Größe der primären Stöber-Partikel nimmt mit t_r zu.
- Die Oberflächenbelegung durch sekundäre Strukturen nimmt mit t_r ab.

Folglich stellt die Dauer t_r einen entscheidenden, jedoch einfach zugänglichen Parameter zur Beeinflussung der Partikelgröße sowie der Oberflächenstrukturierung dar.

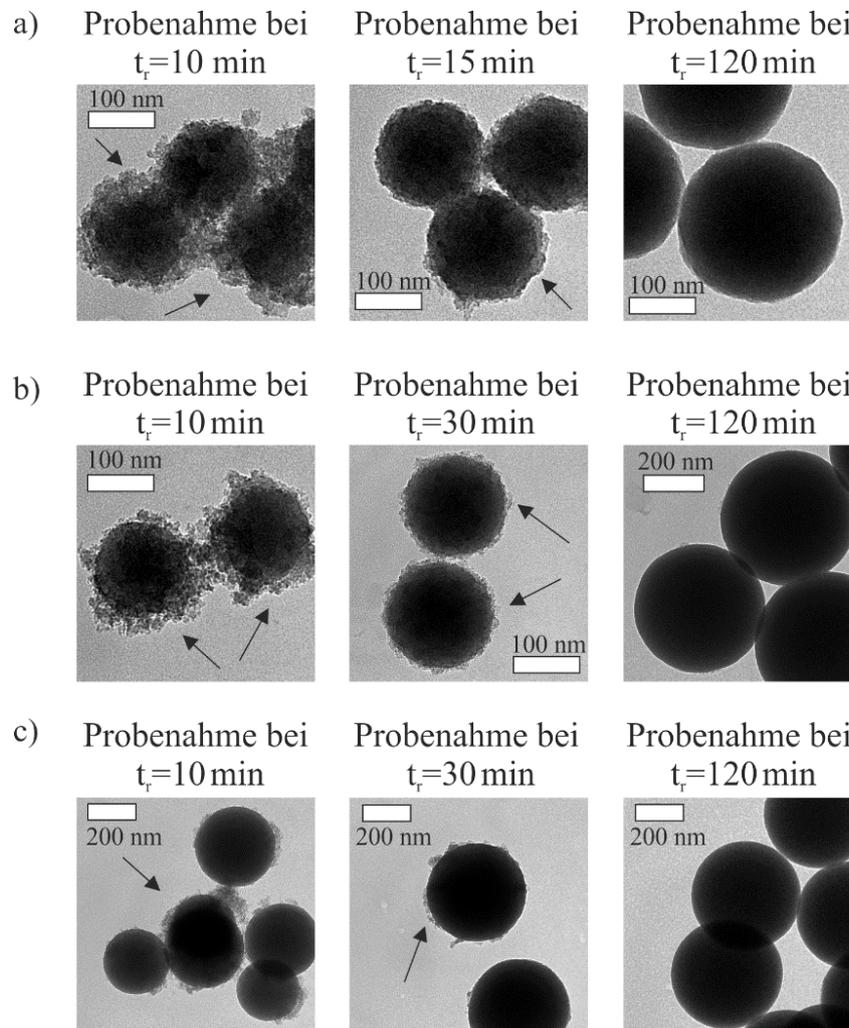


Abbildung 5.1: TEM-Aufnahmen der Pulver nach Trocknen der reagierenden Stöber-Partikel für unterschiedliche Dauern t_r des primären Wachstumsprozesses. Der primäre Stöber-Prozess fand bei a) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol/L}$ (S30), b) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \text{ mol/L}$ (S56) und c) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mol/L}$ (S100) statt (Gutsche *et al.*, 2015)

Anzumerken ist, dass das Überschreiten der kritischen Übersättigung und die anschließende Erzeugung der Oberflächenstrukturen eine hinreichend hohe Verdampfungsrate der flüssigen Phase zwingend erfordern. Abbildung 5.2 dient der Verdeutlichung dieses Sachverhalts. Die schwarze Kurve in Abbildung 5.2 (oben) zeigt qualitativ den zeitlichen Verlauf der Monomerkonzentration nach LaMer und Dinegar (1950) für den klassischen Stöber-Prozess (siehe auch Abbildung 3.2). Des Weiteren zeigt Abbildung 5.2 (unten) den dazugehörigen qualitativen zeitlichen Verlauf des Massenanteils der Stöber-Partikel $x_{\text{Stöber}}$ zum Zeitpunkt t_r . Dieser wird definiert als der Quotient zwischen der Masse

tur zu einer signifikanten Beschleunigung der Reaktionskinetik und zu einem damit verbundenen *Verbrauch der Monomere*. Als Folge davon ergibt sich ein Maximalwert in den Verläufen der blauen und roten Kurven in Abbildung 5.2 (oben). Aus dem Vergleich der Konzentrationsverläufe für niedrige und hohe Verdampfungsraten wird hierbei klar, dass die kritische Übersättigung lediglich im Falle einer hinreichend hohen Verdampfungsrate erreicht wird (der Effekt der Temperaturerhöhung auf die kritische Übersättigung wurde bei dieser qualitativen Betrachtung der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt!). Abbildung 5.2 (unten) zeigt qualitativ den zu erwartenden Massenanteil der durch (sekundäre) Keimbildung erzeugten Oberflächenstrukturen („OFS“) x_{OFS} , wobei x_{OFS} analog zu Gl. (5.1) als

$$x_{\text{OFS}} = \frac{m_{\text{OFS}}}{m_{\text{Silica,max}}} \quad (5.2)$$

definiert wird, m_{OFS} die Masse der gebildeten Oberflächenstrukturen zum Zeitpunkt t_r darstellt und die gesamte Silica-Masse $m_{\text{Silica,max}} = m_{\text{OFS}} + m_{\text{Stöber}}$ beträgt. Aus dem Verlauf der roten Kurven in Abbildung 5.2 (unten) folgt, dass bei einer hinreichend hohen Verdampfungsraten ein Teil der zur Verfügung stehenden Silica-Masse $m_{\text{Silica,max}}$ zur Bildung der Oberflächenstrukturen umgesetzt wird. Erfolgt die Verdampfung bei zu niedrigen Verdampfungsraten, so ist aus dem Verlauf der blauen Kurve in Abbildung 5.2 (unten) zu erkennen, dass keine Bildung von Oberflächenstrukturen zu erwarten ist. In diesem Fall ist im Vergleich zum klassischen Stöber-Prozess (schwarze Kurve) lediglich von einer Beschleunigung des Partikelwachstums aufgrund der erhöhten Temperatur auszugehen.

Um eine erfolgreiche (sekundäre) Keimbildung durch Verdampfen der Lösungsmittel zu gewährleisten und damit gezielt Oberflächenstrukturen zu erzeugen, ist folglich eine hinreichend rasche Verdampfung unerlässlich. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit durch einen effizienten Abtransport der verdampften Lösungsmittel aus der Gasphase durch erzwungene Konvektion der Umgebungsluft bei $T = 100 \text{ °C}$ realisiert (Umluft-Trockenofen der Fa. Heraeus GmbH, Modell UT 5060 E). Eine zusätzliche Konditionierung der Umgebungsluft war nicht erforderlich. Eine relativ große Phasengrenzfläche (104 cm^2 bei einem Suspensionsvolumen von 20 mL) diente außerdem zur weiteren Förderung des Wärme- und Stoffaustauschs, so dass unter den gegebenen Bedingungen stets Oberflächenstrukturen erzeugt werden konnten. Die Verdampfung der flüssigen Phase war in allen Versuchen nach 15 min praktisch abgeschlossen.

Basierend auf SAXS-Analysen, wird in den folgenden beiden Teilkapiteln das *primäre Wachstum der Stöber-Partikel* (Kap. 5.2.1) sowie die *Bildung der nanoskaligen Oberflächenstrukturen* (Kap. 5.2.3) diskutiert. Des Weiteren wird im Rahmen von Kap. 5.2.2 auf *verbleibende Innenporosität* der Stöber-Partikel eingegangen.

5.2.1. Das primäre Wachstum der Stöber-Partikel

Wie in Tabelle 5.1 aufgezeigt, fand die Stöber-Synthese bei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen $c_{\text{H}_2\text{O}}$ statt. Die Initiierung der Reaktion erfolgte durch die Zugabe von TEOS in die temperierte ($T_r = 25 \text{ °C}$) und stets gerührte Lösung von Ethanol, Wasser und Ammoniak. Abbildung 5.3 zeigt die gemessenen, verschmierten Streuintensitäten $J(q)$ für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol/L}$ (Versuch S30) bzw. 10 mol/L (Versuch S100). Die Streukurven für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \text{ mol/L}$ (Versuch S56) zeigen einen analogen Trend und sind im Anhang auf S. 156 (Ergänzende Streuintensitätsverläufe im Stöber-Prozess) dargestellt.

Die lineare Abnahme der Streuintensität als Funktion von q im doppel-logarithmischen Netz in Abbildung 5.3 lässt sich in guter Näherung mit dem Potenz-Gesetz approximieren:

$$J(q) \sim q^{-\beta} \quad (5.3)$$

Für den theoretischen Fall eines unendlich langen Primärstrahls gilt der einfache Zusammenhang (Ruland, 2001):

$$\alpha = \beta + 1 \quad (5.4)$$

Der Parameter α stellt den Exponenten nach Gl. (2.22) dar und ermöglicht die Berechnung der oberflächenfraktalen Dimension D_{fs} . Dass die Approximation nach Gl. (5.4) in guter Näherung gilt, lässt sich durch theoretische Betrachtungen verdeutlichen, siehe Anhang auf S. 159 (Approximation der unendlichen Spaltlänge).

In der Regel erfolgt nach der Untergrundkorrektur die Berücksichtigung des Spaltlängeneffekts (Längenverschmierung, siehe Kap. 4.3). Die Entschmierung führt jedoch zu einer extremen Verstärkung des Rauschens, so dass die anschließende Interpretation der korrigierten Streudaten erschwert ist bzw. unmöglich wird. Wie in Kap. 4.3 beschrieben ist, lässt sich diese Problematik durch vorangegangene Glättung durch Anwenden kubischer Splines (Interpolation) umgehen. Da jedoch die direkte Berechnung des Parameters α aus dem Exponenten β nach Gl. (5.4) in guter Näherung erfolgen kann, wurde auf die Glättung und anschließende Entschmierung der Streudaten verzichtet.

Wie aus Abbildung 5.3 zu erkennen ist, bewegt sich der Exponent β im Bereich $2 < \beta < 3$. Folglich gilt nach Gl. (5.4) $3 < \alpha < 4$. Gemäß Gl. (2.22) deutet diese Abweichung vom Porod-Gesetz auf die Existenz von Oberflächenfraktalen hin. Wie aus der Arbeit von Ruland (1971) bekannt ist, lässt sich eine Abweichung vom Porod-Gesetz ($\alpha = 4$) außerdem durch Dichtefluktuationen erklären. Für den Fall amorpher Partikel wären homogene, d. h. nicht gerichtete Dichtefluktuationen, die q -unabhängigen Beitrag zur Streuintensität leisten, denkbar (Ruland, 1971). Ein konstanter Intensitätsbeitrag lag jedoch nicht vor, wie aus den im Anhang exemplarisch dargestellten, experimentellen Streukurven

(Abbildung (Anhang) 2) hervorgeht. Ein q -abhängiger Beitrag durch Dichtefluktuationen ist wiederum lediglich dann zu erwarten, wenn die Partikelphase durch stark anisotrope Strukturen gekennzeichnet ist (wie z. B. die lamellare Struktur im Falle von Graphit). Für die untersuchten Silica-Partikel ist dieser Fall jedoch auszuschließen.

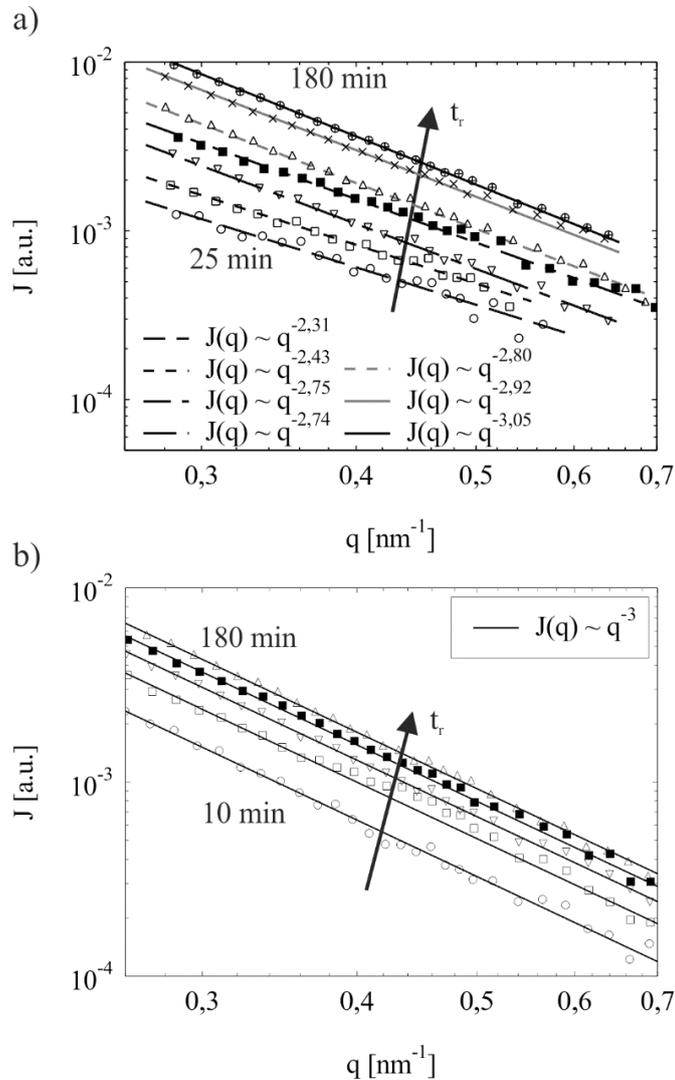


Abbildung 5.3: Verschmierte Streuintensitäten $J(q)$ für unterschiedliche Reaktionszeiten bei a) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol/L}$ (S30) und b) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mol/L}$ (S100). Die Anpassung der Streudaten erfolgte mit Hilfe des Potenz-Gesetzes $J(q) \sim q^{-\beta}$ (Gutsche *et al.*, 2015).

Die Annahme der Existenz von Oberflächenfraktalen unterstützen außerdem TEM-Aufnahmen, die eine deutliche Oberflächenstrukturierung für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol/L}$ bei $t_r = 25 \text{ min}$ (Abbildung 5.4a) und für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \text{ mol/L}$ bei $t_r = 15 \text{ min}$ (Abbildung 5.4b) zeigen. Für diese Fälle ergibt sich aus Gl. (2.22) für die oberflächenfraktale Dimension ein Wert von $D_{\text{fs}} = 2,7$ bzw. $D_{\text{fs}} = 2,5$. Wie aus Abbildung 5.4a und b ersichtlich ist, nahm die oberflächenfraktale Dimension mit fortschreitender Reaktion schließlich ab und erreichte am Ende der Reaktion jeweils einen Wert von $D_{\text{fs}} \approx 2$, was

Strukturanalyse von Stöber-Silica mittels SAXS

auf glatte Partikeloberflächen am Ende der Reaktion hindeutet. Die dazugehörigen TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.4a-c bestätigen dies für hohe Reaktionszeiten.

Aus dem Verlauf von D_{fs} ist außerdem zu erkennen, dass die Abnahmerate von der Wasserkonzentration c_{H_2O} in einer Weise abhing, dass der Endwert für $c_{H_2O} = 5,6$ mol/L deutlich schneller erreicht wurde als für $c_{H_2O} = 3$ mol/L. Dies lässt sich auf die beschleunigende Wirkung von Wasser, das als Edukt fungiert, erklären (Chen *et al.*, 1996). Insbesondere wiesen die Streukurven im Falle von $c_{H_2O} = 10$ mol/L bereits zu Beginn der Reaktion ($t_r = 10$ min) einen Verlauf nach dem Porod-Gesetz auf (Abbildung 5.3b). Hieraus folgt, dass in diesem Fall die Partikel bereits zu Beginn der Reaktion eine glatte Oberfläche aufwiesen, d. h. $D_{fs} \approx 2$ galt. Die dazugehörigen TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.4c bestätigen dies.

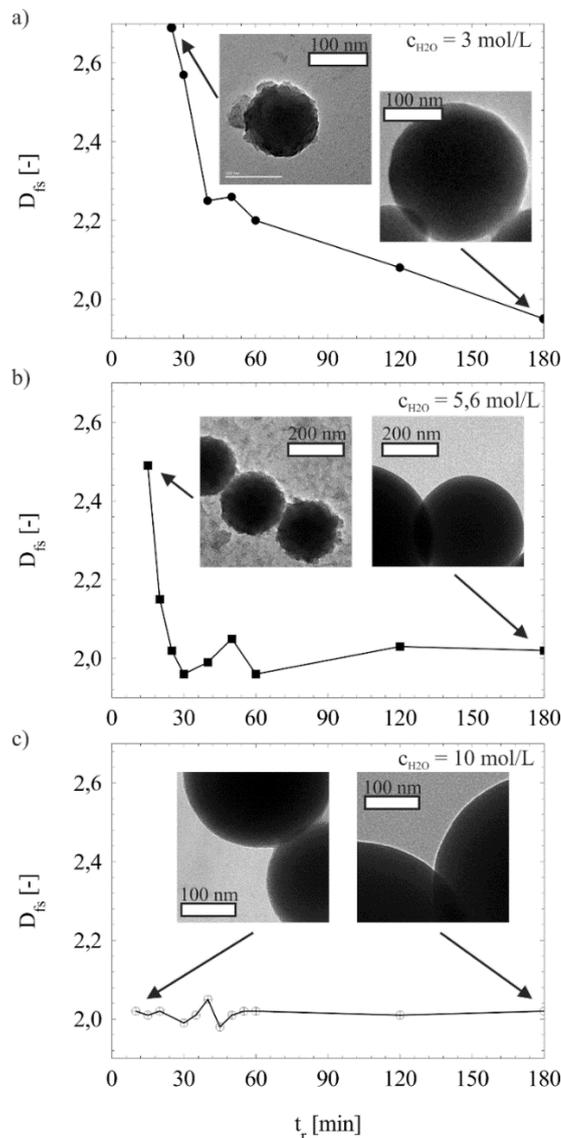


Abbildung 5.4: Aus Streukurven berechnete oberflächenfraktale Dimensionen D_{fs} für a) $c_{H_2O} = 3$, b) 5,6 und c) 10 mol/L sowie TEM-Aufnahmen der Stöber-Partikel bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (Gutsche *et al.*, 2015).

Es ist anzumerken, dass der Exponent β bzw. α durch die Polydispersität der untersuchten Partikelkollektive beeinflusst werden könnte, was zu einer Fehlinterpretation der Werte für D_{fs} führen würde. Für den Spezialfall einer Partikelgrößenverteilung, die die Form eines monoton abfallenden Potenz-Gesetzes aufweist, lässt sich analytisch zeigen, dass D_{fs} unbestimmbar ist, wenn der sog. Polydispersitätsexponent im Bereich $\tau > 1 + D_{fs}/3$ liegt (Martin & Ackerson, 1985, Martin, 1986). Die untersuchten Systeme wiesen jedoch stets Partikelgrößenverteilungen mit einem glockenförmigen, d. h. durch ein Maximum gekennzeichneten Verlauf auf, so dass eine zuverlässige Bestimmung von D_{fs} aus β bzw. α mit hoher Wahrscheinlichkeit gewährleistet ist. Aus Abbildung 5.4a und b ist folglich die Entwicklung der Stöber-Partikel von Oberflächenfraktalen hin zu nicht-fraktalen Partikeln mit glatter Oberfläche zu beobachten. Ein ähnliches Phänomen konnte bereits durch unterschiedliche Forschergruppen nachgewiesen werden. Keefer und Schaefer (1986) beschrieben einen „fraktalen Wachstumsmechanismus“ mit Hilfe des sog. „Poisoned Eden Modells“, das die Bildung von Oberflächenfraktalen vorhersagt. In der Tat erhielten Keefer und Schaefer (1986) am Ende der Stöber-Reaktion Oberflächenfraktale, die sie experimentell mit Hilfe der SAXS nachwies (Keefer & Schaefer, 1986). Bei ihren Untersuchungen war vor allem das Konzentrationsverhältnis $c_{H_2O} : c_{TEOS}$ entscheidend für die resultierende oberflächenfraktale Dimension.

Im Gegensatz zur Studie von Keefer und Schaefer (1986) zeigten in der vorliegenden Arbeit die Partikel am Ende der Reaktion keine fraktalen Eigenschaften, die oberflächenfraktale Dimension der Endprodukte betrug stets $D_{fs} \approx 2$ (Abbildung 5.4). Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Boukari *et al.* (1997a). Mit Hilfe von synchrotronbasierten SAXS-Analysen waren sie in der Lage, die Entstehung massenfraktaler Primärpartikel, die sich im weiteren Verlauf zu Oberflächenfraktalen und anschließend zu nicht-fraktalen Partikeln entwickelten, zeitlich aufzulösen. Die Strukturverdichtung deuteten sie durch allmähliche Verknüpfung interner Silanolgruppen. Diese Erklärung ist im Einklang mit dem Modell von Zhuravlev (2000), das die Existenz unterschiedlicher Silanol- und Siloxangruppen sowohl im Innern als auch auf der Oberfläche von Stöber-Partikeln vorhersagt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Boukari *et al.* (1997a) fanden die Versuche von Keefer und Schaefer (1986) bei deutlich geringeren Ammoniakkonzentrationen statt (Boukari *et al.*: 0,04 - 0,1 mol/L, Keefer und Schaefer: 0,01 mol/L). Boukari *et al.* (1997a) folgerten daher, dass das „Poisoned Eden Modell“ lediglich in einer begrenzten Reaktionsperiode gültig ist. Die Dauer dieser Periode hängt von der jeweiligen Wachstumskinetik und damit von der Ammoniakkonzentration ab. Boukari *et al.* (1997a) vermuteten daher, dass die von Keefer und Schaefer (1986) untersuchten Proben nicht die „finalen Partikel“ repräsentierten, sondern ein „Zwischenprodukt“, das in Form von Oberflächenfraktalen vorlag, darstellten.

Im Rahmen der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit lag die Ammoniakkonzentration bei $c_{\text{NH}_3} = 0,9 \text{ mol/L}$, so dass eine deutlich schnellere Wachstumskinetik als im Falle der Untersuchungen von Boukari *et al.* (1997a) bzw. Keefer und Schaefer (1986) zu erwarten ist. Durch die resultierende hohe Reaktionsgeschwindigkeit sowie die limitierende Sensitivität der SAXS-Kamera war die Existenz von Massenfraktalen in dieser Arbeit nicht nachweisbar. Die Reaktionsphase, in der Stöber-Partikel in Form von Oberflächenfraktalen vorliegen, konnte jedoch für die Proben S30 und S56 aufgelöst werden. Wie bereits erwähnt, deuten die Ergebnisse auf eine Beschleunigung des Partikelwachstums durch die Erhöhung der Wasserkonzentration. Es ist daher davon auszugehen, dass die Wachstumsraten aufgrund der hohen Wasserkonzentration beim Versuch S100 so hoch waren, dass bereits im frühen Stadium der Reaktion der Prozess der Strukturverdichtung abgeschlossen war und die Partikel damit bereits nach $t_r = 10 \text{ min}$ glatte Oberflächen aufwiesen.

5.2.2. Innenporosität von Stöber-Partikeln

Aufgrund des statistischen Rauschens der Verläufe in Abbildung 5.3 und Abbildung (Anhang) 3 ist die Betrachtung der Streukurven auf einen relativ kleinen Streuvektorbereich $0,25 < q/\text{nm}^{-1} < 0,7$ beschränkt. Um das Streusignal auch bei höheren q -Werten zu erhalten und damit Strukturdimensionen im Bereich weniger Nanometer (z. B. Mikroporen) zu erfassen, wurden die am Ende der Reaktion erhaltenen Partikel in Form von Pulvern untersucht. Im Vergleich zu Suspensionen weisen Pulver in etwa die doppelte Exzesselektronendichte ($I(q) \sim \Delta\rho_e^2$) auf. Zusätzlich wird im Falle der Pulveranalysen eine deutlich höhere Partikelmenge vom Primärstrahl erfasst, so dass ein signifikanter Intensitätsgewinn erreichbar ist und damit eine zuverlässigere Interpretation der Streudaten bei hohen q möglich ist.

Die längenverschmierten Streukurven der Pulverproben der Versuche S30, S56 und S100 sind in Abbildung 5.5a dargestellt. Ähnlich wie im Falle der Suspensionen, wiesen die Streukurven der Pulverproben am Ende der Reaktion einen Verlauf nach dem Porod-Gesetz im Bereich $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ auf. Dies ist durch die Streuung glatter Oberflächen, die die Endpartikel stets besaßen, zu begründen. Weiterhin ist aus Abbildung 5.5a jedoch ersichtlich, dass für $q > 1,5 \text{ nm}^{-1}$ eine Abweichung vom Porod-Gesetz in Form einer Intensitätsschulter vorzufinden ist. Dies deutet auf die Existenz ultrafeiner Strukturen im Bereich weniger Nanometer hin. An dieser Stelle sei nochmals auf die im Anhang gezeigte Vorgehensweise bei der Untergrundkorrektur verwiesen (S. 156, Streukurven zur Veranschaulichung der Untergrundkorrektur von Suspensions- und Pulverproben), welche verdeutlicht, dass die gezeigte Intensitätsschulter kein Artefakt aus einer fehlerhaften Untergrundkorrektur darstellt und daher zur Strukturgrößenbestimmung herangezogen werden kann.

Abbildung 5.5b zeigt die TEM-Aufnahmen der am Ende der Reaktion erhaltenen Pulver. Da der Präkursor am Ende der Reaktion praktisch vollständig aufgebraucht war, blieb die Bildung der Oberflächenstrukturen in diesem Fall aus. Die TEM-Aufnahmen zeigen daher lediglich sphärische Stöber-Partikel mit glatten Oberflächen und damit keine sichtbaren ultrafeinen Strukturen, die die beobachtete Intensitätsschulter erklären könnten. Eine mögliche Erklärung für die in Abbildung 5.5a gezeigte Intensitätsschulter bei $q > 1,5 \text{ nm}^{-1}$ liegt in der Existenz ultrafeiner Strukturen im Innern der Partikel, z. B. in Form von Hohlräumen oder Mikroporen (nach Empfehlung durch IUPAC handelt es sich bei Porendurchmessern kleiner 2 nm Mikroporen (Sing *et al.*, 1985)). Diese Vermutung wird durch zahlreiche Studien, in denen mikroporöse Materialien eine Intensitätsschulter bei großen q aufweisen, unterstützt.

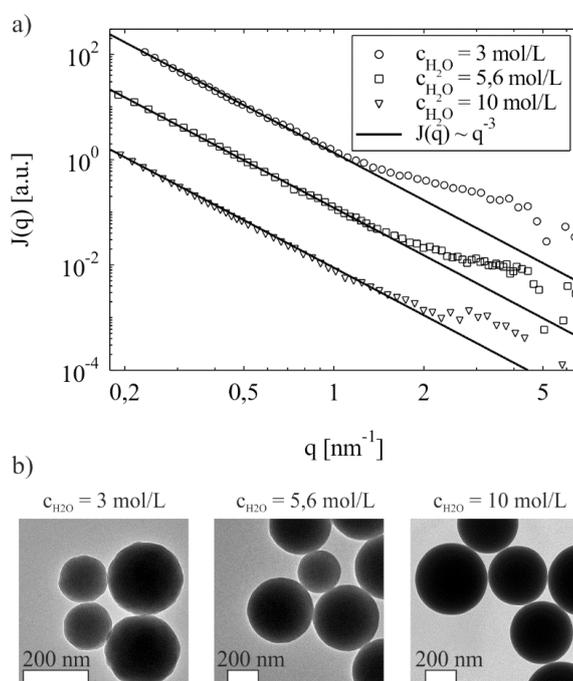


Abbildung 5.5:a) Längenverschmierte Streuintensitäten $J(q)$ und b) TEM-Aufnahmen der Endprodukte für unterschiedliche Wasserkonzentrationen $c_{\text{H}_2\text{O}}$. Die Analysen erfolgten anhand von Pulvern, die nach Verdampfen des Lösungsmittels erhalten wurden (Gutsche *et al.*, 2015).

Wie von de Keizer *et al.* (1998) und Wells *et al.* (2000) gezeigt, können neben SAXS-Messungen sog. kolloidale Titrationsanalysen zur quantitativen Erforschung mikroporöser Partikel herangezogen werden. Exemplarisch wurde die Probe S100 (siehe Tabelle 5.1) mittels der kolloidalen Titration potentiometrisch analysiert. Hierbei wurde die spezifische Oberflächenladung σ (Ladung pro Oberfläche in $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) als Funktion des pH-Werts bestimmt. Als Titer dienten sowohl KOH als auch Et_4NOH . Die gemessenen σ -pH-Verläufe deuten auf eine deutlich stärkere Wechselwirkung der Hydroxyl-Oberflächengruppen mit den kleineren Alkalimetall- als mit den größeren Ammonium-Ionen. Dies spricht für die Anwesenheit innerer Oberflächen hin, die jedoch lediglich für die kleineren

Alkalimetall-Ionen zugänglich sind (Mikroporen). Eine tiefergehende Beschreibung der Vorgehensweise bei der Titration sowie die erhaltenen σ -pH-Verläufe befindet sich im Anhang auf S. 160 (Abbildung zur Vorgehensweise bei der kolloidalen Titration).

Sowohl die kolloidale Titration als auch die SAXS-Analysen deuten darauf, dass die ultrafeinen Strukturen im Innern der Partikel in Form von Mikroporen vorliegen. Durch Anpassen der Intensitätsschulter bei $q > 1,5 \text{ nm}^{-1}$ mit Hilfe des „Unified Fits“ nach Beaucage (1995) lässt sich der Gyrationradius R_g der Mikroporen bestimmen. Aus Abbildung 5.5 ist ersichtlich, dass die Position der Intensitätsschulter auf der q -Achse keine signifikante Abhängigkeit von $c_{\text{H}_2\text{O}}$ aufweist, was auf einen ähnlichen Gyrationradius der drei Proben S30, S56 und S100 deutet. Exemplarisch wurde die Streukurve mit der am stärksten ausgeprägten Intensitätsschulter entschmiert und anschließend mit Hilfe des „Unified Fits“ nach Gl. (2.25) approximiert. Der „Unified Fit“ erfolgte unter der Verwendung von zwei Strukturebenen. Bei großen q ergibt sich aus der lokalen Guinier-Gleichung ein Gyrationradius von $R_g = 0,6 \text{ nm}$, was eine für Mikroporen charakteristische Dimension darstellt. Die entschmierte Streukurve sowie der „Unified Fit“ sind im Anhang (Abbildung (Anhang) 4) aufgezeigt. Nach Szekeres *et al.* (2002) liegen die Mikroporen von Stöber-Partikeln in Form eines hochverzweigten, fraktalen Netzwerks vor. Eine Umrechnung von R_g in eine geometrische Kenngröße, wie z. B. den Porenradius, ist daher nicht trivial. Trotzdem ermöglicht die Bestimmung des Gyrationradius R_g eine Beurteilung der räumlichen Ausdehnung der ultrafeinen Strukturen, die einem Nachweis durch TEM-Analyse, unzugänglich sind.

Der Ursprung der ultrafeinen Strukturen im Innern der Partikel ist im Einklang mit dem bereits diskutierten fraktalen Partikelwachstum. Wie von Boukari *et al.* (1997a) beschrieben, erfolgt die Bildung der fraktalen Primärpartikel (Keime) nach einem Aggregations-Polymerisations-Mechanismus. Das anschließende Partikelwachstum findet durch die Anlagerung partiell hydrolysierter TEOS-Moleküle statt. Dies führt zur allmählichen Verdichtung der Partikelstruktur. Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit wiesen die von Boukari *et al.* (1997a) gezeigten Streukurven bei großen q jedoch keine Intensitätsschulter durch Mikroporen auf. In einer früheren Studie von Jelinek *et al.* (1992) wurde gezeigt, dass das Innere der Stöber-Partikel aus einem porösen Gerüst besteht. Das Ausmaß der Porosität hing jedoch stark von der Wachstumsrate ab: Je höher die Wachstumsrate betrug, desto höher war die verbleibende Mikroporosität. Die verbleibende Mikroporosität bei hohen Wachstumsraten lässt sich durch eine unvollständige Strukturverdichtung erklären. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen fanden bei deutlich höheren Ammoniakkonzentrationen wie bei Boukari *et al.* (1997a) statt. Folglich waren hier die Partikelwachstumsraten ebenfalls sehr viel höher. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Struk-

turverdichtung im Innern der Stöber-Partikel aufgrund der hohen Wachstumsraten unvollständig ablief und damit „Defekte“ in Form eines Mikroporengerüsts im Innern der Partikel verblieben.

Neuere Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Stöber-Partikeln unterstützen die Vorstellung der verbleibenden Mikroporosität. Durch Wärmebehandlung der Stöber-Partikel bei 400 °C stellten bspw. Romeis *et al.* (2014) eine Abnahme des Partikelvolumens fest, was sie auf die Abnahme von Strukturdefekten durch eintretende intrapartikuläre Kondensationsreaktionen zurückführten. Weitere Anhaltspunkte hinsichtlich der inneren Defekte ergeben sich aus der Studie von Mackovic *et al.* (2014). In jener Arbeit erfolgte eine Elektronenstrahl-induzierte Wärmebehandlung der Stöber-Partikel. Die hierbei beobachtete Abnahme des Partikelvolumens impliziert ebenfalls die Existenz von Hohlräumen im Innern Stöber-Partikel.

5.2.3. Oberflächenstrukturierung durch Verdampfen des Lösungsmittels

Die gezielte Strukturierung der Partikeloberfläche erfolgte durch die Überführung einer Suspensionsprobe aus der primären Stöber-Synthese in den Trockenofen (100 °C) nach einer definierten Reaktionszeit t_r . Die TEM-Aufnahmen sind bereits in Abbildung 5.1 für unterschiedliche Wasserkonzentrationen und Reaktionszeiten dargestellt und in der Einleitung von Kap. 5.2 qualitativ diskutiert. Eine quantitative Beurteilung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die Oberflächenstruktur der Stöber-Partikel erfolgte mit Hilfe von SAXS-Analysen. Abbildung 5.6 zeigt die entschmierten Streukurven $I(q)$ der Suspensionen (Quadrate) bei unterschiedlichen Reaktionszeiten t_r sowie die Streukurven der Pulver (Kreise), die durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten wurden, exemplarisch für den Versuch S100 (siehe Tabelle 5.1).

Aus Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass die Streukurven im Bereich kleiner q mit Fortschreiten der primären Stöber-Reaktion ansteigen. Dies ist auf das bereits in Kap. 5.2.1 diskutierte Wachstum der Stöber-Partikel zurückzuführen. Im Bereich großer q zeigen die Streukurven der Suspensionen keinen eindeutigen Trend auf, wohingegen die Streukurven der Pulver für $0,2 < q/\text{nm}^{-1} < 2$ eine deutliche Intensitätsschulter aufweisen. Denkbar wäre, dass diese Schulter - ähnlich wie in Kap. 5.2.2 - aus der Streuung innerer Strukturen (z. B. Mikroporen) resultiert. Gegen diese Behauptung spricht jedoch die Abnahme der Intensitätsschulter mit zunehmender Dauer der primären Stöber-Reaktion t_r . Am Ende der primären Stöber-Reaktion bleibt die Intensitätsschulter im Bereich $0,2 < q/\text{nm}^{-1} < 2$ sogar völlig aus (siehe Abbildung 5.5a bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mol/L}$). Lediglich im Bereich $q > 2 \text{ nm}^{-1}$ deutete sich eine Intensitätsschulter an, die auf innere Strukturen zurückgeführt wurde. Die in Abbildung 5.6 zu erkennenden Intensitätsschultern in den Streukurven der Pulver lassen sich hingegen auf die nanoskaligen, fraktalen Strukturen zurückführen,

die sich während des Verdampfens des Lösungsmittels auf der Oberfläche der Stöber-Partikel ausbildeten und in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.1 zu beobachten sind. In diesem Zusammenhang lässt sich die abnehmende Intensitätsschulter mit steigender t_r durch eine abnehmende Partikeloberfläche plausibel erklären.

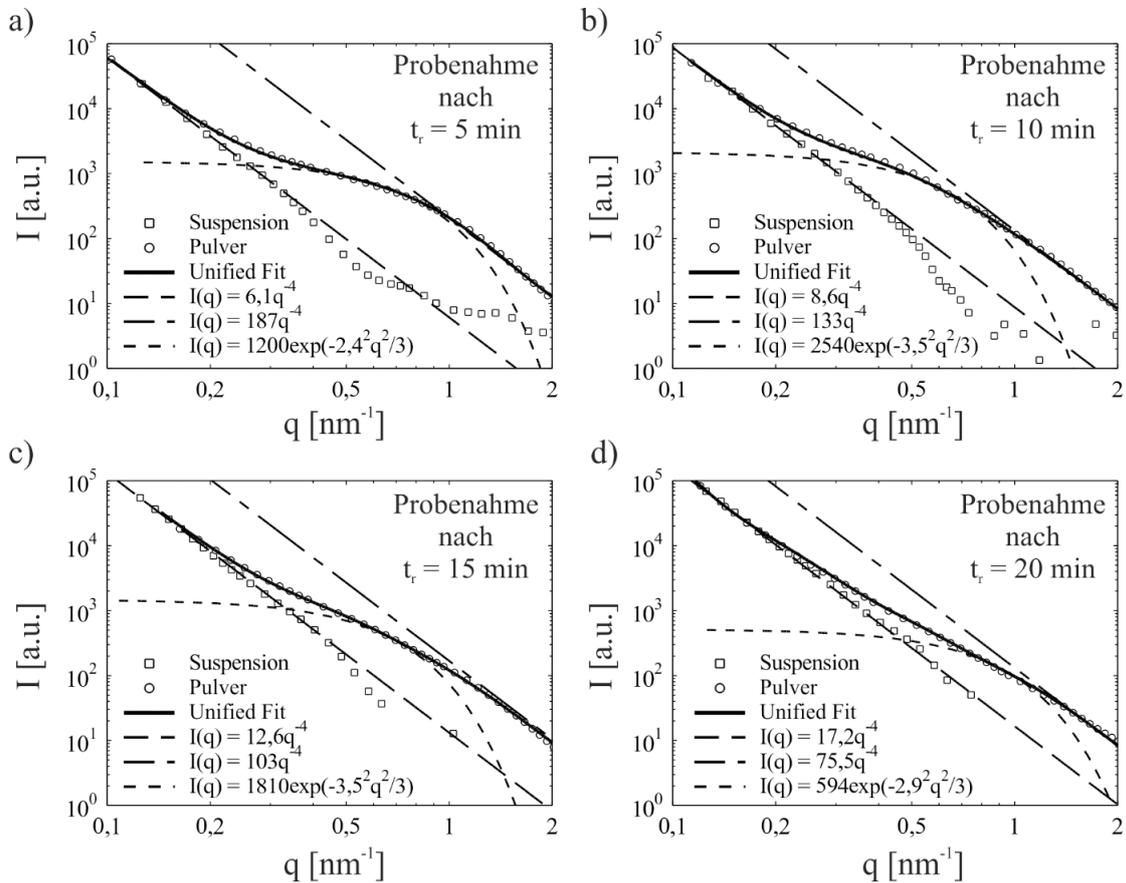


Abbildung 5.6: Streukurven der Suspensionen (Quadrate) und Pulver (Kreise) für unterschiedliche Reaktionszeiten t_r für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mol/L}$ (Versuch S100, siehe Tabelle 5.1). Die durchgezogenen Linien zeigen den ‘Unified Fit’ nach Beaucage (1995), die gestrichelten Linien stellen die lokalen Streugesetze dar (Gutsche *et al.*, 2015).

Zur Bestimmung quantitativer Strukturgrößen aus den Streukurven der Pulver, wurden diese mit Hilfe des ‘Unified Fits’ nach Beaucage (1995) angepasst, wobei zwei Strukturebenen definiert wurden. Die ‘Strukturebene 1’ charakterisiert die primären Stöber-Partikel, die ihren Streubeitrag vor allem im Bereich kleiner q aufweisen. Die ‘Strukturebene 2’ bezieht sich auf die nanoskaligen Oberflächenstrukturen, die wiederum im Bereich großer q wesentlich zur Streuung beitragen. Da die Durchmesser der Stöber-Partikel stets größer 100 nm waren, war der lokale Guinier-Bereich der ‘Strukturebene 1’ experimentell nicht zugänglich. Nach Gl. (2.3) ist die maximale, auflösbare Strukturgröße durch den minimalen, zugänglichen Streuvektor $q \approx 0,1 \text{ nm}^{-1}$ begrenzt und beträgt in diesem Fall $d \approx 63 \text{ nm}$. Die primären Stöber-Partikel wiesen jedoch stets Durchmesser im Bereich $> 100 \text{ nm}$. Folglich wurde im Hinblick auf die ‘Strukturebene 1’ lediglich das lokale Porod-Gesetz in den ‘Unified Fit’ implementiert.

In Anlehnung an Gl. (2.23) lautet das lokale Porod-Gesetz für „Strukturebene 1“

$$I(q) = B_1 q^{-4}. \quad (5.5)$$

Die Porod-Konstante ergibt sich nach Gl. (2.24) zu

$$B_1 = 2\pi \frac{N_1}{V_{Pr}} r_e^2 \Delta\rho_e^2 \bar{S}_{p,1}. \quad (5.6)$$

Hierin stellt N_1 die Anzahl der primären Stöber-Partikel im Probenvolumen V_{Pr} und $\bar{S}_{p,1}$ die mittlere Oberfläche der Stöber-Partikel (r_e und $\Delta\rho_e$ sind der klassische Elektronenradius bzw. die Exzesselektronendichte) dar. Ausgehend von einer konstanten Anzahlkonzentration N_1/V_{Pr} für $t_r \geq 5$ min, folgt mit der Näherung $\bar{S}_{p,1} \sim \bar{d}_1^2$ (\bar{d}_1 ist der mittlere Durchmesser der primären Stöber-Partikel) der folgende Zusammenhang:

$$B_1^{0,5} \sim \bar{d}_1 \quad (5.7)$$

Abbildung 5.7a zeigt den zeitlichen Verlauf von $B_1^{0,5}$ (Punkte). Da die Faktoren $K = 2\pi\Delta\rho_e^2$ bzw. N_1/V_{Pr} in Gl. (5.6) experimentell nicht bestimmbar sind, wurden die $B_1^{0,5}$ -Werte mit einem Normierungsfaktor multipliziert, so dass der Endwert von $B_1^{0,5}$, d. h. bei $t_r = 120$ min, dem mittleren Partikeldurchmesser aus TEM-Analysen $\bar{d}_{TEM} = 503$ nm entspricht. Abbildung 5.7a zeigt außerdem den zeitlichen Verlauf (durchgezogene Kurve) des theoretischen Partikeldurchmessers von Stöber-Partikeln d_{Chen} , berechnet nach Chen *et al.* (1996). Die gute Übereinstimmung der Verläufe von $B_1^{0,5}$ und d_{Chen} unterstützt die Annahme einer konstanten Partikelanzahl N_1/V_{Pr} für $t_r > 5$ min. Des Weiteren basieren die Betrachtungen von $B_1^{0,5}$ und d_{Chen} auf der Annahme monodisperser Stöber-Partikel. Diese Annahme ist in der Realität zwar nicht erfüllt. Jedoch deutet ebenfalls die gute Übereinstimmung der zeitlichen Verläufe von $B_1^{0,5}$ und d_{Chen} auf eine relativ enge Partikelgrößenverteilung, so dass die Annahme der Monodispersität eine gute Näherung darstellt.

Auf der einen Seite erlaubt die Streukurve bei kleinen q („Strukturebene 1“) die Quantifizierung des Wachstums der Stöber-Partikel zeitlich aufzulösen. Auf der anderen Seite enthält die Streukurve bei großen q („Strukturebene 2“) zusätzliche Informationen über die nanoskaligen Oberflächenstrukturen, deren Bildung durch die Verdampfung des Lösungsmittels bei 100 °C initiiert wurde. Die angewandten „Unified Fits“ (Abbildung 5.6) beinhalten ein weiteres, lokales Porod- sowie ein Guinier-Gesetz zur Beschreibung des Verlaufs bei großen q („Strukturebene 2“). Nach Gl. (2.23) ist die Porod-Konstante proportional zum Produkt der Partikelanzahl im Probenvolumen und der mittleren Partikeloberfläche. Dieses Produkt entspricht der gesamten, zur Streuung beitragenden Grenzfläche S_{ges} . Im Bereich großer q trägt sowohl die Oberfläche der Stöber-Partikel als auch

die der nanoskaligen Oberflächenstrukturen zur Gesamtoberfläche bei, daher gilt für die Porod-Konstante der „Strukturebene 2“:

$$B_2 = KS_{\text{ges}} = K \left[\left(\frac{N_1}{V_{\text{Pr}}} \right) \bar{S}_{p,1} + \left(\frac{N_2}{V_{\text{Pr}}} \right) \bar{S}_{p,2} \right] \quad (5.8)$$

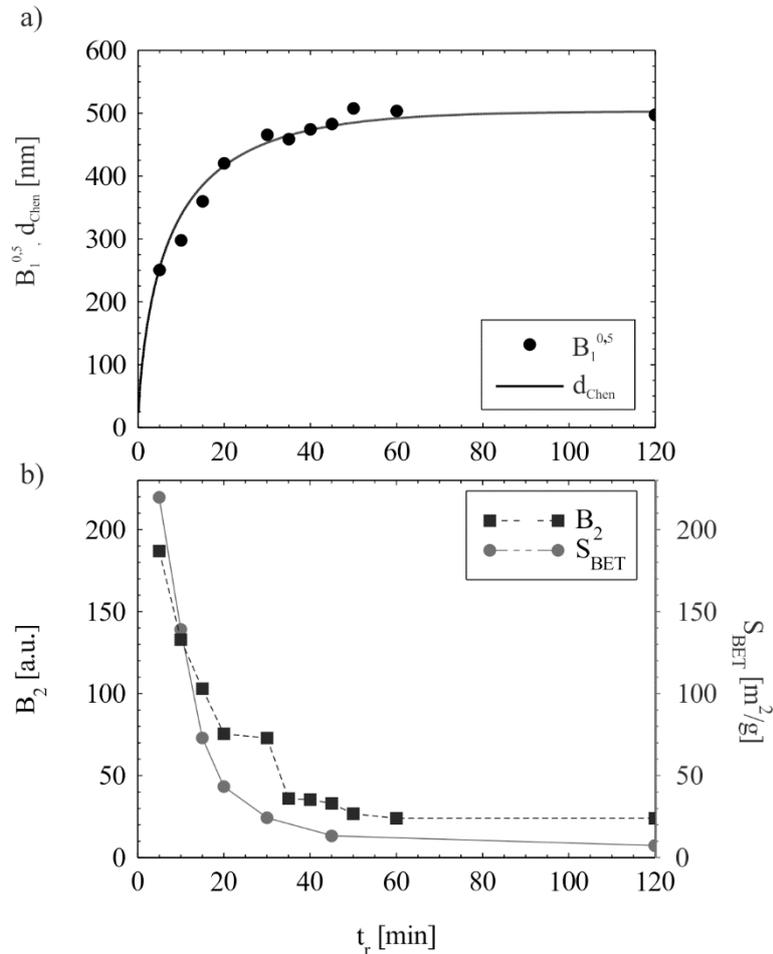


Abbildung 5.7: a) Der zeitliche Verlauf der Quadratwurzel der Porod-Konstante $B_1^{0,5}$ und des theoretischen Durchmessers der Stöber-Partikel d_{Chen} nach Chen *et al.* (1996); b) Die Porod-Konstante der „Strukturebene 2“ B_2 sowie die spezifische Oberfläche S_{BET} , berechnet mit Hilfe der BET-Methode aus der Adsorption von N_2 bei 77 K (Gutsche *et al.*, 2015).

Die Terme N_1/V_{Pr} und $\bar{S}_{p,1}$ bezeichnen die Partikelanzahlkonzentration bzw. die mittlere Oberfläche der primären Stöber-Partikel. In analoger Weise stehen N_2/V_{Pr} und $\bar{S}_{p,2}$ für die Partikelanzahlkonzentration bzw. für die mittlere Oberfläche der nanoskaligen Oberflächenstrukturen. Folglich werden die Oberflächenstrukturen als individuelle Partikel betrachtet und nicht als ein kontinuierliches Zweiphasensystem. Diese Betrachtungsweise steht mit dem Ursprung der Entstehung der nanoskaligen Oberflächenstrukturen im Einklang, d. h. mit der Verdampfung des Lösungsmittels und der anschließenden Bildung sekundärer Partikel, die sich zu einem Gel-artigen Netzwerk zusammenlagern. Dass sich

die partikuläre Betrachtungsweise für die Beschreibung der nanoskaligen Oberflächenstrukturen eignet, wird aus der nachfolgenden Diskussion ersichtlich.

Der zeitliche Verlauf der Porod-Konstante B_2 (schwarze Quadrate) ist in Abbildung 5.7b dargestellt. Zusätzlich ist der Verlauf der spezifischen Oberfläche S_{BET} (graue Punkte) der erhaltenen Pulverproben im Diagramm aufgezeigt. Wie ersichtlich ist, weisen beide Verläufe einen ähnlichen, asymptotischen Trend auf. Während B_2 mit zunehmender Reaktionszeit von 187 a. u. auf einen Wert von 26 a. u. fällt, nimmt S_{BET} von $220 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ab. Hieraus lässt sich schließen, dass sowohl B_2 als auch S_{BET} aus der Bildung der nanoskaligen Oberflächenstrukturen resultiert. Das Ausmaß ihrer Entstehung lässt sich über den Zeitpunkt der Probenahme t_r (gefolgt von der Lösungsmittelverdampfung) kontrollieren. Die beim Zeitpunkt $t_r = 120 \text{ min}$ erhaltenen Werte $B_2 = 26 \text{ a. u.}$ und $S_{\text{BET}} = 7,3 \text{ m}^2/\text{g}$ entsprechen offensichtlich den „nackten“ primären Stöber-Partikeln, da die dazugehörigen TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.5b keinerlei Oberflächenstrukturen zeigen.

Die niedrige BET-Oberfläche der „nackten“ Stöber-Partikel liefert offensichtlich keinen Beleg für die Existenz der in Kap. 5.2.2 diskutierten Mikroporen der Stöber-Partikel. Diese waren jedoch sowohl mittels SAXS als auch mittels kolloidaler Titration nachweisbar. Ein ähnliches Phänomen wird im Artikel von Szekeres *et al.* (2002) beschrieben. In jener Studie fand ein Vergleich verschiedener Messtechniken zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Stöber-Partikeln statt. Sie beobachteten, dass die aus SAXS-Analysen erhaltenen spezifischen Oberflächen stets deutlich höhere Werte aufweisen als die aus der Adsorption von N_2 bei 77 K. Dies lässt sich durch innere Oberflächen erklären, die zwar mit der SAXS erfassbar, jedoch für die Adsorption von N_2 bei 77 K unzugänglich sind. Wie bereits bei der Diskussion in Kap. 5.2.1 erwähnt, fanden Jelinek *et al.* (1992) außerdem eine Abhängigkeit der Porosität von Stöber-Partikeln von der Wachstumsrate, wonach die Porosität mit zunehmender Wachstumsrate abnimmt. Da die Wachstumsrate gegen Ende der Stöber-Reaktion in der Regel deutlich abnimmt (Chen *et al.*, 1996), resultieren schließlich oberflächennahe Bereiche, die eine geringere Porosität aufweisen als das Innere der Partikel. Ähnlich wie in den Studien von Jelinek *et al.* (1992) und Szekeres *et al.* (2002) ist zu vermuten, dass die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stöber-Partikel aufgrund des beschriebenen fraktalen Wachstums zwar Mikroporen aufweisen. Diese sind jedoch aufgrund der kompakten Randbereiche der Adsorption von N_2 bei 77 K nur bedingt zugänglich bzw. unzugänglich. Eine weitere Erklärung für die niedrige BET-Oberfläche der „nackten“ Stöber-Partikel stellt möglicherweise der hydrophobe Charakter von N_2 dar. Es ist zu erwarten, dass das Eindringen der N_2 -Moleküle in die mikroporöse Silica-Matrix aufgrund der ihrer hohen Hydroxyl-Oberflächengruppendichte zusätzlich erschwert ist.

Im Allgemeinen lässt sich die beobachtete Abnahme von B_2 und S_{BET} durch eine abnehmende Menge der nanoskaligen Oberflächenstrukturen sowie durch eine abnehmende Größe der vernetzten Struktureinheiten, die auf der Oberfläche der Stöber-Partikel vorliegen, erklären. Basierend auf Gl. (2.17) liefert das im „Unified Fit“ enthaltene lokale Guinier-Gesetz (siehe Abbildung 5.6) der „Strukturebene 2“

$$I(q) = G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,2}}{3}\right) \quad (5.9)$$

den Gyrationradius der Struktureinheiten $R_{g,2}$. Den Verlauf von $R_{g,2}$ in Abhängigkeit des Zeitpunkts der Probenahme t_r zeigt Abbildung 5.8.

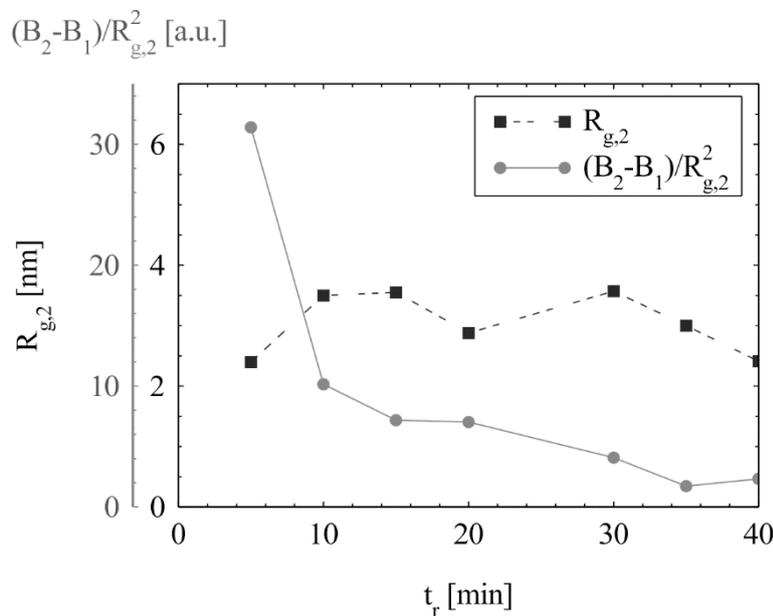


Abbildung 5.8: Gyrationradius der nanoskaligen Struktureinheiten $R_{g,2}$ und das Verhältnis $(B_2 - B_1)/R_{g,2}^2 \sim N_2/V_{\text{Pr}}$ in Abhängigkeit des Zeitpunkts t_r der Probenahme (Gutsche *et al.*, 2015)

Wie ersichtlich ist, bewegt sich $R_{g,2}$ (schwarze Quadrate) im Rahmen der Messgenauigkeit zwischen 2 und 4 nm und zeigt keinen eindeutigen Trend mit t_r . Unter der Annahme des Aufbaus der nanoskaligen Oberflächenstrukturen aus partikulären (nicht fraktalen) Struktureinheiten mit einem Gyrationradius $R_{g,2}$, ist deren mittlere Oberfläche proportional zu $R_{g,2}^2$, so dass die folgende Korrelation resultiert:

$$\frac{B_2 - B_1}{R_{g,2}^2} = K \left(\frac{N_2}{V_{\text{Pr}}} \right) \quad (5.10)$$

Dieser Zusammenhang ergibt sich aus Gl. (5.6) und (5.8), wobei wieder $K = 2\pi\Delta\rho_e^2$ gilt. Aus Gl. (5.10) folgt, dass das Verhältnis $(B_2 - B_1)/R_{g,2}^2$ proportional zur Anzahlkonzentration der Struktureinheiten N_2/V_{Pr} ist. Dieses ist zusätzlich in Abbildung 5.8 (graue

Punkte) gegen t_r aufgetragen. Wie ersichtlich ist, nimmt $(B_2 - B_1)/R_{g,2}^2$ mit t_r deutlich ab. Da $R_{g,2}$ jedoch keinen eindeutigen Trend mit t_r zeigt, lässt sich schließen, dass die beobachtete Abnahme von B_2 und S_{BET} (Abbildung 5.7b) vor allem der abnehmenden Menge der während der Lösungsmittelverdampfung gebildeten Struktureinheiten zuzuschreiben ist. Diese Erkenntnis ist insofern nicht trivial, da die kontinuierliche Abnahme der Präkursorkonzentration während der primären Stöber-Reaktion ebenso zur Bildung kleinerer Struktureinheiten führen könnte. Offensichtlich führt die Verdampfung des Lösungsmittels unter gleichbleibenden Bedingungen (bei allen untersuchten t_r werden stets 20 mL des Suspensionsvolumens in den Trockenofen bei 100 °C überführt) stets zur ähnlichen Wachstumskinetik, so dass immer ähnlich große Struktureinheiten entstehen, die sich lediglich in ihrer „Menge“ unterscheiden.

Im Hinblick auf die Anwendung der strukturierten Silica-Partikel bspw. als Träger für katalytische, nanoskalige Materialien (Nanodots), stellt die Dauer des primären Stöber-Prozesses, d. h. die Reaktionszeit t_r bei der eine Überführung der reagierenden Suspension in den Trockenofen stattfindet, einen einfach zugänglichen, jedoch entscheidenden Parameter dar. Die Variation von t_r ermöglicht es sowohl die Eigenschaften der primären Stöber-Partikel als auch der nanoskaligen Oberflächenstrukturen gezielt zu beeinflussen. Die bei einer bestimmten Zeit t_r resultierenden Partikeleigenschaften ergeben sich dabei direkt aus den Diagrammen in Abbildung 5.7a und b. Wird eine Suspensionsprobe z. B. bei $t_r = 5$ min in den Trockenofen überführt, so ergibt sich für den Durchmesser der primären Stöber-Partikel ein Wert von etwa 250 nm und eine relativ große spezifische Oberfläche der oberflächenstrukturierten Partikel von $S_{BET} \approx 220 \text{ m}^2/\text{g}$, die technisch nutzbar ist. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die vernetzten Oberflächenstrukturen unweigerlich in der Bildung von größeren Clustern resultieren (z. B. TEM-Aufnahmen für $t_r = 10$ min in Abbildung 5.1c) und damit die Dispergierbarkeit sowie Fließfähigkeit der Pulver ggf. beeinträchtigt wird. Um die Entstehung großer Cluster zu vermeiden, können die Suspensionen zu einem späteren Zeitpunkt in den Trockenofen überführt werden. Beispielsweise ergibt sich nach Abbildung 5.7a und b bei $t_r = 20$ min ein Durchmesser der Stöber-Partikel von etwa 400 nm und eine spezifische Oberfläche von etwa $S_{BET} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$ (siehe Abbildung 5.1c für z. B. $t_r = 30$ min). Folglich ist der Zeitpunkt der Probenahme t_r aus anwendungstechnischer Sicht so zu wählen, dass einerseits eine gewünschte Oberflächenstrukturierung und andererseits eine hinreichende Dispergierbarkeit sowie Fließfähigkeit gewährleistet ist.

Wie in Kap. 5.2.1 beschrieben, erfolgte das Partikelwachstum im klassischen Stöber-Prozess nach einem fraktalen Mechanismus, d. h. die Partikel wiesen zunächst eine fraktale Oberfläche auf, die sich mit steigender Reaktionszeit zu einer glatten, nicht-fraktalen Oberfläche entwickelte. Die Kinetik der Strukturentwicklung hing hierbei von der

Wasserkonzentration ab. Für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ und $5,6$ mol/L deuten die TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.1a und b für $t_r = 10$ und 15 bzw. 10 und 30 min) darauf hin, dass die nach der Trocknung erhaltenen Partikel eine homogenere Oberflächenstrukturierung aufweisen als im Falle von $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ mol/L. Die Bildung einer gleichmäßigen Oberflächenstrukturierung im Falle von $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ und $5,6$ mol/L ist möglicherweise durch den fraktalen Charakter der Stöber-Partikel zu erklären. Im Vergleich zur glatten Oberfläche - wie sie im Falle von $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ mol/L stets vorlag - bietet eine fraktale Oberfläche zusätzliche Stellen, an denen eine sekundäre Keimbildung und damit eine gleichmäßige Beschichtung durch die nanoskaligen Oberflächenstrukturen erfolgen kann. Ein weiterer Grund für eine gleichmäßigere Beschichtung bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ und $5,6$ mol/L ist möglicherweise die deutlich kleinere Größe der primären Stöber-Partikel, da diese ebenfalls einen Einfluss auf die sekundäre Keimbildung zeigen könnte. Die gezielte Beeinflussung der gleichmäßigen Verteilung der erzeugten Oberflächenstrukturen ist aus praktischer Sicht von Interesse. Um hierüber quantitative Aussagen zu machen, sind jedoch weitere, quantitative Studien notwendig.

5.3. Zusammenfassung - Oberflächenstrukturierte Silica-Partikel

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, Silica-Partikel mit strukturierter Oberfläche herzustellen und mittels der SAXS-Methode ein Verständnis über die ablaufenden Prozesse bei der Erzeugung der Oberflächenstrukturen zu erlangen. Die Oberflächenstrukturierung basierte auf der Überführung einer reagierenden Partikelsuspension in einen Trockenofen (100 °C in Luft) und der gezielten Initiierung der sekundären Keimbildung durch Verdampfen des Lösungsmittels. Es wurde gezeigt, dass der Zeitpunkt der Probenüberführung in den Reaktor, d. h. die Dauer des vorangegangenen, primären Stöber-Prozesses, einen entscheidenden, jedoch einfach zugänglichen Parameter darstellt, der die Erzeugung sphärischer Stöber-Partikel mit definierter Oberflächenstrukturierung sowie spezifischer Oberfläche erlaubt.

Die Untersuchungen des primären Stöber-Prozesses deuten auf einen Wachstumsmechanismus hin, nach dem die Stöber-Partikel eine Strukturverdichtung bzw. Oberflächenglättung im Verlauf der Synthese erfahren, was im Einklang mit den bekannten Wachstumsmodellen steht (Keefer & Schaefer, 1986, Boukari *et al.*, 1997a, b, Boukari *et al.*, 2000). Des Weiteren lieferten SAXS-Messungen sowie die kolloidale Titration Hinweise auf Mikroporosität der Stöber-Partikel (Jelinek *et al.*, 1992, Szekeres *et al.*, 2002). Die durch Wärmebehandlung erzeugten Oberflächenstrukturen lassen sich durch individuelle Einheiten beschreiben, deren Gyrationradius stets im Bereich weniger Nanometer lag. TEM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass die erzeugten Strukturen als ein gelartiges Netzwerk vorliegen. Aus den SAXS-Kurven der erzeugten oberflächenstrukturierten Partikel

lässt sich folgern, dass das Ausmaß der Oberflächenstrukturierung sowie die Höhe der resultierenden spezifischen Oberfläche aus der Variation des Belegungsgrads resultieren. Die oberflächenstrukturierten Silica-Partikel besitzen ein hohes Anwendungspotential als Trägerpartikel für katalytische, ultrafeine Nanodots (siehe Ausblick im Kap. 9).

6. Strukturanalyse von Magnetit-Silica-Kompositen

In den vergangenen Jahren fanden magnetische Nanomaterialien eine immer stärkere Beachtung durch viele Forschergruppen. Insbesondere stellt Magnetit (Fe_3O_4) als typischer Vertreter für magnetische Nanomaterialien ein Stoffsystem dar, das im letzten Jahrzehnt sehr intensiv erforscht wurde. Liegt Magnetit in nanopartikulärer Form vor, d. h. ist die Partikelgröße kleiner als die magnetische Domäne (sog. Weiss'scher Bezirk), so weisen die Partikel superparamagnetische Eigenschaften auf. Werden die Magnetit-Nanopartikel einem externen Magnetfeld ausgesetzt, so ist eine deutliche Magnetisierbarkeit messbar (Jeong *et al.*, 2007). Wird die Probe anschließend aus dem Magnetfeld entfernt, so ist die magnetische Remanenz verschwindend gering, d. h. die Magnetisierung fällt auf null. Dieser Effekt ist bekannt als Superparamagnetismus und lässt sich in vielen Anwendungen gezielt nutzen, wie z. B. in den Bereichen Medizin, Bioseparation und magnetische Resonanztomographie (MRT) (Jeong *et al.*, 2007, Shinkai, 2002, Safarik & Safarikova, 2002, Elingarami & Zeng, 2011, Hasany *et al.*, 2013).

Ein Nachteil von Magnetit-Nanopartikeln liegt jedoch in ihrer Neigung zur Agglomeration, da die Partikel u. a. durch starke magnetische Dipolkräfte geprägt sind. Als Folge davon resultiert oftmals eine geringe Dispergierbarkeit in wässrigen Medien. Des Weiteren neigen Magnetit-Partikel zur Oxidation, die zur Abnahme der Magnetisierbarkeit führt. Eine vielversprechende Methode um die kolloidale sowie chemische Stabilität von Magnetit zu erhöhen, stellt die Beschichtung mit einer kompakten Silica-Schale von wenigen Nanometern Dicke dar. Es existieren zahlreiche Ansätze eine derartige Beschichtung zu realisieren, wie z. B. durch Einsatz von Mikroemulsionen, durch die Hydrolyse von Eisensulfat oder anhand der Kieselsäurefällung im sauren Milieu (Ding *et al.*, 2012, Bruce *et al.*, 2004). Die am häufigsten angewandte Methode stellt jedoch die auf dem Stöber-Prozess (Kap. 3.2) basierte Beschichtung in ammoniakalischer Lösung dar, bei der TEOS als Präkursor dient (Stöber *et al.*, 1968).

Neben der verbesserten kolloidalen und chemischen Stabilität, ermöglicht die aufgebrachte Silica-Schale eine vielfältige Oberflächenfunktionalisierung, da Silica eine hohe Hydroxyl-Oberflächengruppendichte aufweist. Es ist außerdem bekannt, dass die Dicke der Schale einen Einfluss auf die Magnetisierung der Magnetit-Silica Kern-Schale-Komposite ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) ausübt (Liu *et al.*, 2008). Wie von Caruana *et al.* (2012) gezeigt, nimmt die Sättigungsmagnetisierung durch Aufbringen einer Silica-Schale deutlich ab, wenn eine kritische Schalendicke überschritten wird (Caruana *et al.*, 2012). Ist die Silica-Schale jedoch zu dünn, so ist keine ausreichende kolloidale Stabilisierung gewährleistet, resultierend in einer oftmals unerwünschten Agglomeration (Philipse *et al.*, 1994). Daher bedarf es einer optimalen Auswahl der Reaktionsparameter sowie der Kontrolle der Schichtdicke während des Beschichtungsprozesses.

Im Rahmen dieser Arbeit diente die SAXS-Kamera der zeitlich aufgelösten Erforschung des Beschichtungsvorgangs. Die SAXS-Untersuchungen hatten zum Ziel, ein Verständnis des Einflusses unterschiedlicher Reaktionsparameter auf die resultierende Wachstumskinetik bzw. auf den Verlauf der Schalendicke als Funktion der Reaktionszeit, zu erarbeiten. Im Vorfeld an die Beschichtung erfolgten die nass-chemische Synthese sowie die quantitative Charakterisierung von Magnetit-Nanopartikeln. Die gewonnen Erkenntnisse hinsichtlich der Magnetit-Struktur sind Bestandteil von Kap. 6.1. Des Weiteren dient Kap. 6.2 der Herleitung des Anpassungsmodells zur Interpretation der Streudaten der synthetisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite. Die zeitlich aufgelösten SAXS-Studien des Schalenwachstums bei der Synthese der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite sind in Kap. 6.3 dargestellt. In Kap. 6.4 folgt eine Zusammenfassung der gewonnen Erkenntnisse.

6.1. Herstellung und Charakterisierung des Magnetits

Im Rahmen dieses Teilkapitels werden die morphologischen Eigenschaften der synthetisierten Magnetit-Partikel beschrieben. Die genaue Kenntnis der Struktureigenschaften des Magnetits ist für den gesamten Herstellungsprozess der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite von großer Bedeutung, da Partikelgröße sowie -morphologie des Magnetits die Eigenschaften des Zielprodukts, d. h. der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite, wesentlich beeinflussen (Philippe *et al.*, 1994). Die Charakterisierung erfolgte vorwiegend auf Basis der SAXS-Messtechnik, da diese quantitative Rückschlüsse über die fraktalen Eigenschaften der Magnetit-Partikel erlaubt. Ergänzend fanden DLS- und TEM-Analysen statt. Das Kap. 6.1.1 beinhaltet die wichtigsten Grundlagen zur Herstellung und kolloidalen Stabilisierung des Magnetits. Im Rahmen von Kap. 6.1.2 wird die Vorgehensweise bei der Präparation des Magnetits beschrieben sowie die gewonnen Informationen hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften des Magnetits dargestellt und diskutiert.

6.1.1. Grundlagen zur klassischen Co-Fällung nach Massart

Zahlreiche Studien beschreiben die Synthese von Magnetit-Partikeln mit unterschiedlichen Eigenschaften (mikro-/nanoskalig, sphärisch/stäbchenförmig/fraktal), wie z. B. durch die Oxidation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ durch H_2O_2 , bei der Magnetit-Partikel mit einem Durchmesser zwischen 20 und 40 nm entstehen (Rossi *et al.*, 2004). Alternativ bietet sich die Solvothermalsynthese zur Herstellung größerer Magnetit-Partikel (300 nm) an, wie von Deng *et al.* (2008) beschrieben. Die Aufzählung weiterer Herstellverfahren ist bspw. in der Arbeit von Valenzuela *et al.* (2009) zu finden.

Die am meisten verbreitete Methode zur Herstellung von nanoskaligem Magnetit ist die klassische Co-Fällung von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nach Massart (1981) und dient in der vorliegenden Arbeit zur Synthese von superparamagnetischen Magnetit-Partikeln. Die klassische Co-Fällung zeichnet sich insbesondere durch eine relativ einfache Durchführbarkeit

sowie hohe Ausbeute und erfolgt durch Zugabe einer basischen Lösung zu einer $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung, wodurch die Fällungsreaktion



initiiert wird. Der hohe pH-Wert der basischen Lösung resultiert in einer starken elektrostatischen Abstoßung zwischen den gefällten Partikeln, so dass Koagulation unterbunden wird und Nanopartikel entstehen (Cornell & Schwertmann, 2004).

Obwohl die klassische Co-Fällung die am häufigsten angewandte Methode zur Herstellung vom nanoskaligen Magnetit darstellt, sind nicht alle Reaktionsmechanismen vollständig aufgedeckt. Als plausible Erklärung für die typischerweise breiten Größenverteilungen sowie die schwierige Kontrollierbarkeit der Partikelmorphologie der Fe_3O_4 -Partikel werden meist die hohe Anzahl möglicher Reaktionspfade und die schwer zu kontrollierende Keimbildungsrate in Erwägung gezogen (Ahn *et al.*, 2012). Typischerweise entstehen bei der Co-Fällung nach Massart (1981) fraktale Partikel-Cluster im Größenbereich von 5 bis 30 nm (Deng *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2011).

Aufgrund der geringen Größe der Primärpartikel, aus denen die Cluster aufgebaut sind, weisen die Magnetit-Partikel superparamagnetisches Verhalten auf. In Abbildung 6.1 ist ein exemplarischer Verlauf der Magnetisierung M als Funktion der magnetischen Feldstärke H einer synthetisierten Magnetit-Probe aufgezeigt. Die Analyse erfolgte am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) am KIT (Campus Nord) mittels des VSM -Magnetometers („vibrational sample magnetometer“) MicroMacTM Modell 2900 (AGM).

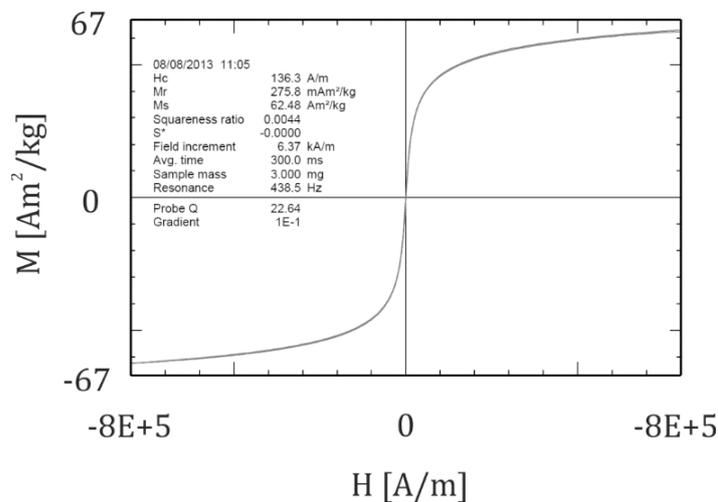


Abbildung 6.1: Magnetisierung M einer typischen Magnetit-Probe als Funktion der magnetischen Feldstärke H

Der Verlauf beschreibt eine für superparamagnetische Stoffe typische Hysterisis, die durch den Ursprung verläuft (Remanenz gleich null). Der asymptotische Wert, bei dem eine weitere Änderung von H zu keiner signifikanten Erhöhung von M führt, stellt die sog.

Sättigungsmagnetisierung M_s dar. Im gezeigten Beispiel beträgt $M_s = 62,48 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und ist bspw. vergleichbar mit den Ergebnissen von Caruana *et al.* (2012).

Die drei wichtigsten Parameter, die die Co-Fällung beeinflussen sind das Stoffmengenverhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (welches nach Massart (1981) größer als 2 sein muss), die Art und Konzentration des alkalischen Fällungsmittels und die Reaktionstemperatur (Charles, 2002). Es ist außerdem zu beachten, dass eine sauerstoffhaltige Umgebung zu einer Oxidation des Fällungsprodukts führen kann, resultierend in einem Gemisch aus Magnetit und Maghemit. Während nach einer teilweisen Oxidation von Magnetit die kolloidale Stabilität im Wesentlichen erhalten bleibt, ist ggf. eine Abnahme des magnetischen Moments bis zu 10 % denkbar (Charles, 2002).

Im Allgemeinen weisen Nanopartikel eine erhöhte Neigung zur Agglomeration auf, da diese durch Minimierung der Oberfläche in einem energetisch günstigeren Zustand resultiert. Eine Aussage über die Agglomerationsneigung von Nanopartikeldispersionen lässt sich aus der Bilanzierung der zwischen den Partikeln wirkenden anziehenden und abstoßenden Kräfte treffen. Die Quantifizierung der kolloidalen Stabilität dispergierter Partikel beschreibt die sog. DLVO-Theorie (DLVO von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek), die das elektrostatische Abstoßungspotential mit dem Van-der-Waals Anziehungspotential kombiniert (Derjaguin & Landau, 1941, Verwey & Overbeek, 1948, Verwey & Overbeek, 1955). Abbildung 6.2 zeigt schematisch das anziehende, abstoßende sowie das resultierende Gesamtpotential, aufgetragen über dem Abstand zweier Partikel.

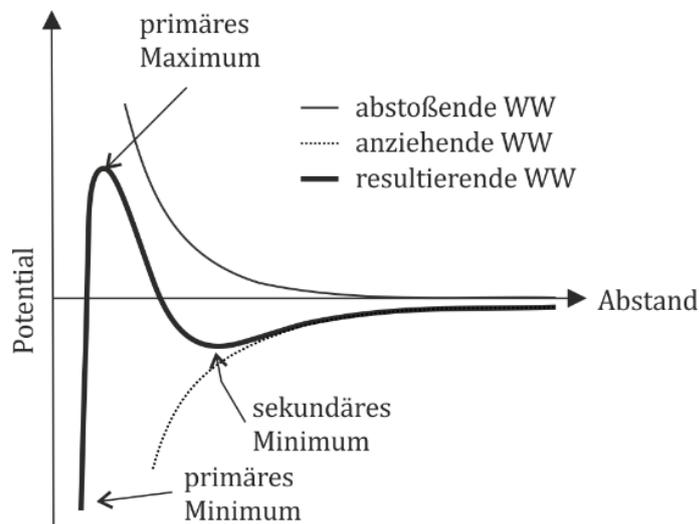


Abbildung 6.2: Schematische Potential-Abstand Kurve nach der DLVO Theorie zur Verdeutlichung der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen (WW) (Derjaguin & Landau, 1941, Verwey & Overbeek, 1948, Verwey & Overbeek, 1955).

Bei einem großen Abstand wirken hauptsächlich weitreichende Anziehungskräfte zwischen den Partikeln. Mit abnehmendem Abstand durchläuft das Gesamtpotential ein *sekundäres Minimum*, bei dem eine *reversible Agglomeration* zu erwarten ist. Bei weiterer

Verringerung des Partikelabstands ist eine Potentialschwelle (*primäres Maximum*) vorzufinden. Wird diese Potentialschwelle überwunden, so findet *irreversible Koagulation* (Aggregation) statt. Je stärker das primäre Maximum ausgeprägt ist, desto niedriger ist die Wahrscheinlichkeit der Aggregation. Im Falle des Magnetits kommen die in der DLVO-Theorie nicht berücksichtigten, anziehend wirkenden Kräfte aufgrund von magnetischen Dipolmomenten hinzu. Diese führen zu einer Verringerung des primären Maximums, so dass erhöhte Agglomerationsneigung, die es zu minimieren gilt, resultiert (Tadros, 2006).

Da Magnetit einen amphoteren Charakter aufweist, d. h. je nach pH-Wert entweder positive oder negative Oberflächenladung besitzt, lässt sich die kolloidale Stabilität über die elektrostatische Abstoßung effektiv erreichen. Nach Tombacz *et al.* (2006) liegt der isoelektrische Punkt (IEP) von Magnetit bei einem Wert von $\text{pH}_{\text{IEP}} = 7,9 \pm 0,1$. Für $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$ erfolgt eine Protonierung der Hydroxyl-Oberflächengruppen des Magnetit und für $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$ eine Deprotonierung, resultierend in einer positiven bzw. negativen Überschussladung auf der Partikeloberfläche. Je größer die Abweichung des pH-Werts von pH_{IEP} , desto höher ist die Oberflächenladung und damit die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln. Zu beachten ist jedoch, dass die kolloidale Stabilität zusätzlich von der Elektrolytkonzentration abhängt, da Ionen zu einer signifikanten Abschirmung der Oberflächenladung führen (Lagaly *et al.*, 1997).

Um eine kolloidale Stabilisierung des Magnetits im neutralen bzw. basischen Medium zu realisieren, ist der IEP durch Oberflächenmodifikation abzusenken. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte dies durch die Zugabe von Trisodiumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, TSC). Die drei Carboxylatgruppen des TSC gehen eine starke Komplexbindung mit der Fe_3O_4 -Oberfläche ein. Hierbei verbleibt mindestens eine freie Carboxylatgruppe an der Partikeloberfläche, resultierend in einer über weitem pH-Bereich ($4 < \text{pH} < 9$) negativ geladenen Partikeloberfläche (Yang *et al.*, 2009). Des Weiteren bleibt bei Verwendung von TSC der hydrophile Charakter des Ferrofluids erhalten, was für die anschließende Beschichtung mit Silica vorauszusetzen ist. Neben der elektrostatischen Abstoßung durch TSC resultiert die Citrat-Schicht außerdem in einer zusätzlichen sterischen Abstoßung und fördert zusätzlich die kolloidale Stabilität des Partikelsystems.

6.1.2. Präparation und Charakterisierung des Magnetits

6.1.2.1. Vorgehensweise bei der Synthese und Stabilisierung

Zur Co-Fällung nach Massart (1981) diente Eisen-2-Chlorid Tetrahydrat (Merck KGaA, Deutschland) und Eisen-3-Chlorid Hexahydrat (Alfa Aesar, USA). Zur kolloidalen Stabilisierung des Magnetits wurde TSC der Firma VWR BDH Prolabo (Deutschland) verwendet. Als Base kam Ammoniak der Firma APPLICHEM (Deutschland) zum Einsatz. Das Reinstwasser wurde mit Anlage arium@pro (Sartorius, Deutschland) aufbereitet.

Die Synthese des Ferrofluids erfolgte in einem 1000 mL Dreihalskolben bei Raumtemperatur. Basierend auf der Vorgehensweise von Zhang *et al.* (2011) wurden zunächst 250 mL einer 0,7M-Ammoniak-Lösung kontinuierlich mit Hilfe eines KPG-Rührers durchmischt. Im nächsten Schritt wurden 20 mL einer 1M-Eisen-3-Chlorid-Lösung (in Reinstwasser) und 5 mL einer 1M-Eisen-2-Chlorid-Lösung (in 2M Salzsäure) mit Hilfe eines Tropftrichters in die Ammoniak-Lösung zugegeben. Der sich direkt ausbildende schwarze Niederschlag deutet dabei auf eine rasche homogene Keimbildung. Nach intensivem Rühren für weitere 30 min wurde der schwarze Niederschlag mit Hilfe eines Dauermagneten aus der Suspension abgetrennt und mit Hilfe von Reinstwasser gewaschen. Dieser Vorgang wurde bei jeder Synthese mindestens vier Mal wiederholt. Zur anschließenden Stabilisierung wurden die abgetrennten und gewaschenen Partikel in 200 mL einer 0,5M-TSC-Lösung im Ultraschall mit Hilfe der Sonotrode Modell „Analog Sonifier 450“ (Branson) behandelt. Danach wurde die Suspension weitere 12 h in einem Becher kontinuierlich gerührt, um zu gewährleisten, dass eine effiziente Adsorption von Citrat-Ionen an der Partikeloberfläche stattfindet.

Da ein Überschuss von Citrat-Ionen in der Lösung aufgrund der Abschirmung von Oberflächenladungen mit einer Absenkung der kolloidalen Stabilität einhergeht, folgten anschließend weitere Waschungsschritte. Nach Zhang *et al.* (2011) ist eine Abtrennung überschüssiger Citrat-Ionen mit Hilfe von Ethanol zu erreichen. Insbesondere ist hierbei die höhere Sedimentationsneigung der Magnetit-Partikel in Ethanol im Vergleich zu Wasser von Vorteil, so dass nur geringe Produktverluste bei der Abtrennung der Magnetit-Partikel zu verzeichnen sind. Die Sedimentationsneigung der Magnetit-Partikel in Ethanol ist auf Agglomerationseffekte zurückzuführen, die wiederum durch die relativ niedrige Dielektrizitätskonstante begünstigt sind (Gregory *et al.*, 2009).

An dieser Stelle ist jedoch anzumerken, dass die auf diese Weise gewaschenen Suspensionen im anschließenden Verlauf der Beschichtung mit Silica (Kap. 6.3) eine starke Neigung zur Agglomeration aufwiesen. Dies ist vermutlich auf die schlechte Lösbarkeit von TSC in Ethanol zurückzuführen, so dass ein erheblicher Anteil an Citrat-Ionen im gesättigten Partikelsediment verbleibt. Abweichend von der Vorgehensweise nach Zhang *et al.* (2011) wurde daher nach Waschung mit Ethanol ein weiterer Waschungsschritt mit Reinstwasser durchgeführt um das überschüssige Citrat im Sediment zu entfernen.

6.1.2.2. Charakterisierung der Magnetit-Partikel

Die hergestellten Ferrofluide dienen als Grundlage zur anschließenden Beschichtung mit einer nanoskaligen Silica-Schale (siehe Kap. 6.3). Wie bereits oben erwähnt, weist Magnetit aus der Co-Fällung typischerweise eine inhomogene Erscheinung auf, die aus den komplexen, Partikelbildungs- und Partikelwachstumsmechanismen resultiert (Ahn *et al.*, 2012). Die typische Erscheinung des Magnetits aus der Co-Fällung lässt sich durch

einen hierarchischen Aufbau beschreiben. Neben der Primärpartikel, die zu *festen Agglomeraten (Aggregate)* zusammengelagert sind (*irreversible Koagulation*), führen alterungsbedingte Vorgänge zur Bildung *loser Agglomerate (reversible Koagulation)*. Überschreitet die Größe der losen Agglomerate einen kritischen Wert, so sedimentieren die Partikel unweigerlich. Eine erfolgreiche Beschichtung des Magnetits mit Silica erfordert jedoch stets eine ausreichende Dispersion des Magnetits.

Um einer alterungsbedingten Agglomeration und Sedimentation des Magnetits vorzubeugen bzw. entgegenzuwirken, erfolgte daher eine Ultraschallbehandlung des Ferrofluids mit Hilfe der Sonotrode. Hierbei galt zu berücksichtigen, dass die in die Suspension eingetragene Energie zu keiner signifikanten Erhöhung der Suspensionstemperatur führt, um Veränderungen (z. B. durch Verdampfen) des Stoffsystems zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurde die Dispergierleistung auf etwa 20 % der maximalen Dispergierleistung $P_{\max} = 450$ Watt der Sonotrode eingestellt.

Um eine ausreichende Redispergierung der losen Agglomerate zu gewährleisten, wurde die Dispergierdauer systematisch variiert und die Partikelgrößenverteilung mittels DLS ermittelt. Abbildung 6.3 zeigt die bestimmten Dichterverteilungen q_3 als Funktion des hydrodynamischen Durchmessers (Äquivalenzdurchmesser) bei unterschiedlichen Dispergierdauern. Wie ersichtlich ist, wies die Partikelgrößenverteilung vor der Ultraschallbehandlung (bei 0 s) einen ausgeprägten Peak bei einem Modalwert von etwa 200 nm auf, welcher den losen Agglomeraten zuzuschreiben ist. Ein weiterer Peak ist bei einem Wert von etwa 50 nm zu erkennen. Dieser lässt sich den Aggregaten von Primärpartikeln zuordnen. Nach Beginn des Dispergiervorgangs verschiebt sich das Maximum der losen Agglomerate zu kleineren Werten hin, was auf die Fragmentierung dieser zurückzuführen ist. Nach einer Dispergierdauer von 10 und 20 s liegt der entsprechende Modalwert bei einem Wert von etwa 125 nm bzw. 100 nm. Bei weiterer Beanspruchung (30 s) ist schließlich keine bimodale Verteilung mehr vorzufinden, was auf eine abgeschlossene Fragmentierung der losen Agglomerate bei der vorgegebenen Leistung hindeutet. Die verbleibenden Fragmente, die im Größenbereich zwischen 40 und 60 nm lagen, waren bei der vorgegebenen Dispergierleistung offensichtlich nicht weiter fragmentierbar, da eine weitere Beanspruchung (40 s) keine deutliche Änderung des entsprechenden Modalwerts zeigte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher alle Magnetit-Proben für eine Dauer von mindestens 40 s mittels der Sonotrode behandelt bevor die Beschichtungsreaktion initiiert wurde.

Die Partikelgrößenverteilungen aus DLS-Analysen reflektieren den hierarchischen Aufbau des Magnetits aus der klassischen Co-Fällung nach Massart (1981). Der hierarchische Aufbau lässt sich anhand von TEM-Aufnahmen verdeutlichen. In Abbildung 6.4 sind typische TEM-Aufnahmen der synthetisierten Magnetit-Partikel bei unterschiedlichen

Vergrößerungen aufgezeigt. Während Abbildung 6.4b und c größere Partikel-Cluster zeigen, die die losen Agglomerate darstellen, ist in Abbildung 6.4a ein typisches Aggregat zu erkennen, das wiederum aus einzelnen Primärpartikeln weniger Nanometer im Durchmesser besteht.

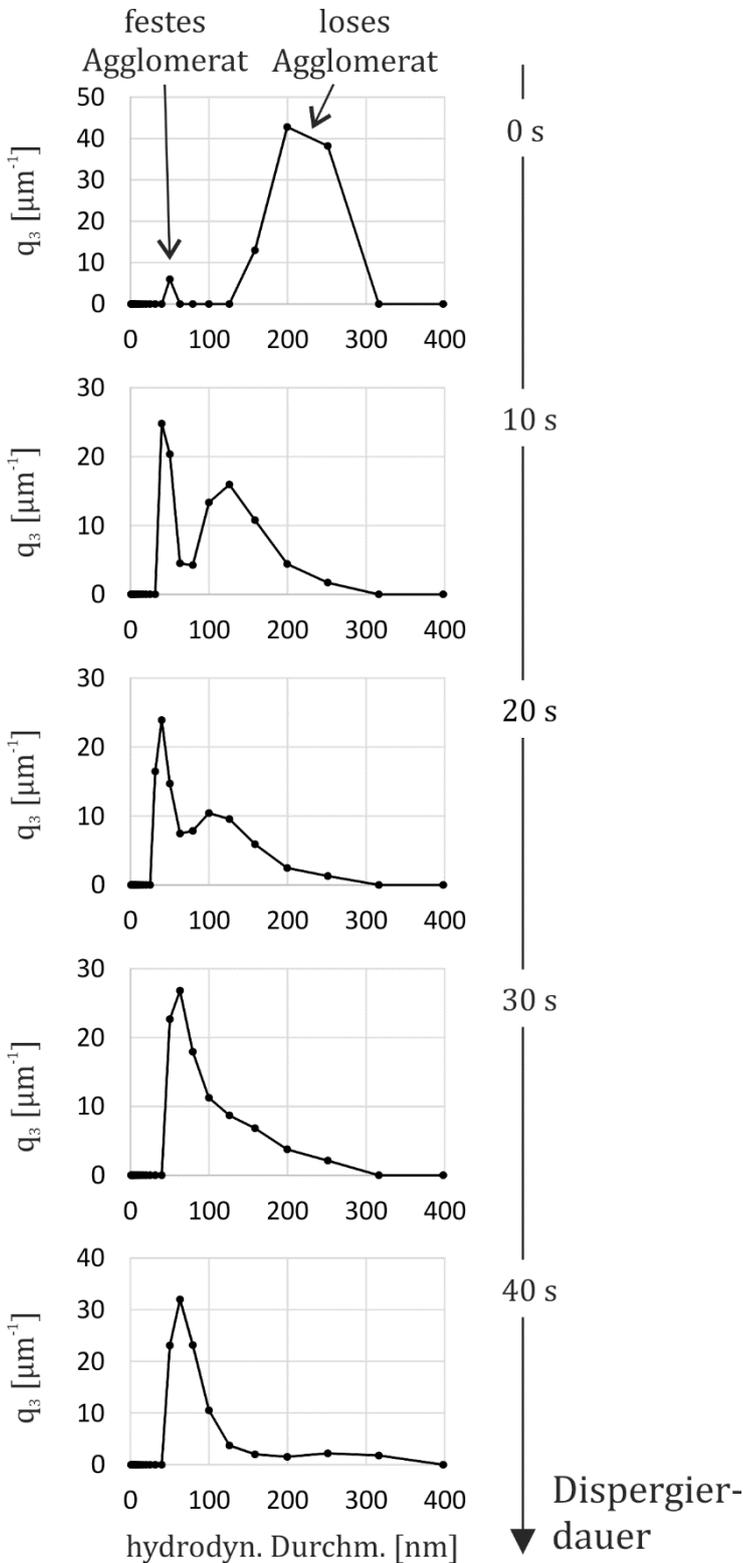


Abbildung 6.3: Verteilungsdichte q_3 als Funktion des hydrodynamischen Durchmessers aus dynamischer Lichtstreuung in Abhängigkeit der Dispergierdauer im Ultraschall

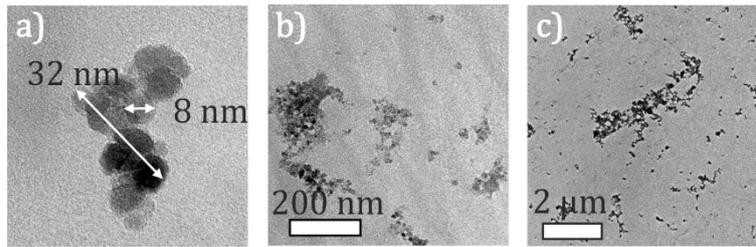


Abbildung 6.4: TEM Aufnahmen der Magnetit-Partikel aus der klassischen Co-Fällung. Die Aufnahmen in a-c unterscheiden sich in ihrer Vergrößerungsstufe.

Der beschriebene hierarchische Aufbau des Magnetits entspricht dem typischen Bild fraktaler Strukturen, die nach Mandelbrot die Eigenschaft der Größenskaleninvarianz besitzen (Mandelbrot, 1983). Wie in Kap. 2.5 erläutert ist, sind fraktale Körper mit Hilfe des Konzepts fraktaler Dimensionen beschreibbar. Die quantitative Bestimmung der fraktalen Dimensionen ist mit Hilfe von SAXS-Analysen möglich. Der mit Hilfe der SAXS-Kamera experimentell erfassbare Größenbereich liegt im Bereich < 100 nm und deckt somit die Größenebene der Primärpartikel und (teilweise) der Aggregate ab.

Eine zeitlich aufgelöste SAXS-Untersuchung während der Co-Fällung war aufgrund der schnellen Fällungskinetik nicht möglich. Die SAXS-Analyse der Magnetit-Partikel erfolgte daher stets anhand der am Reaktionsende erhaltenen und zur Beschichtung mit Silica präparierten Produkte. Abbildung 6.5 zeigt exemplarisch die gemessene Streukurve $I(q)$ einer Magnetit-Suspension aus der Co-Fällung in doppel-logarithmischer Auftragung.

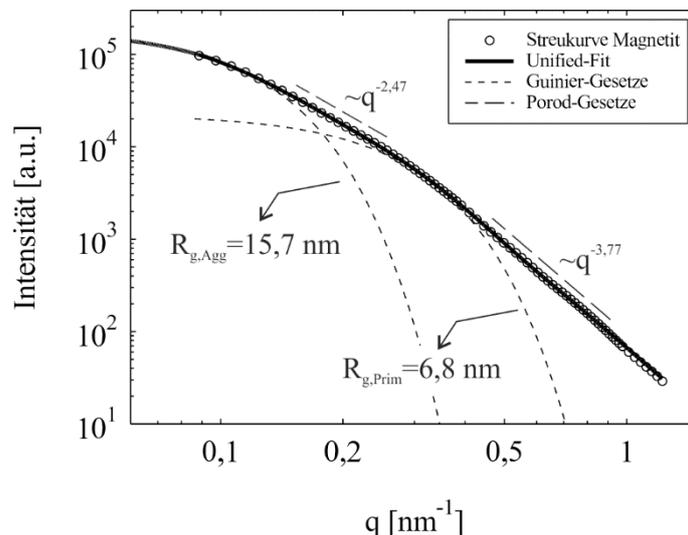


Abbildung 6.5: Streukurve von Magnetit aus der Co-Fällung nach Massart (1981) sowie die lokalen Potenz- und Guinier-Gesetze

Zur Anpassung der Streukurve diente der „Unified Fit“ nach Beaucage (1995), wobei für die Primärpartikel im Bereich von $q > 0,5 \text{ nm}^{-1}$ und für Aggregate im Bereich kleiner $q < 0,3 \text{ nm}^{-1}$ je eine Strukturebene ($n_1 = 2$, siehe Gl. (2.25)) definiert wurde. Hieraus

resultieren zwei Potenz-Bereiche. Für $q > 0,5 \text{ nm}^{-1}$ liefert das Potenz-Gesetz nach Gl. (2.21) den Exponenten $\alpha = 3,77$. Gemäß Gl. (2.22) handelt es bei den Primärpartikeln folglich um Oberflächenfraktale. Die oberflächenfraktale Dimension ergibt sich nach Gl. (2.22) zu $D_{fs} = 2,23$ und deutet auf eine nanostrukturierte Oberfläche der Primärpartikel hin. Für $q < 0,3 \text{ nm}^{-1}$ zeigt die Streukurve ein weiteres Potenz-Gesetz auf. Die Anpassung mit Gl. (2.21) liefert einen Exponenten $\alpha = 2,47$ und damit eine massenfraktale Dimension $D_{fm} = 2,47$ (siehe Gl. (2.22)). Des Weiteren resultieren aus der Anpassung durch zwei lokale Guinier-Gesetze (Gl. (2.17)) die Gyrationradien der Primärpartikel $R_{g,Prim}$ sowie der Aggregate $R_{g,Agg}$. Für die Mittelwerte aus insgesamt vier unterschiedlichen Magnetit-Chargen resultiert für die Gyrationradien $R_{g,Prim} = (6,8 \pm 0,5) \text{ nm}$ bzw. $R_{g,Agg} = (15,7 \pm 1,3) \text{ nm}$. An dieser Stelle ist zu hervorzuheben, dass der Gyrationradius naturgemäß vor allem die großen Fraktionen eines polydispersen Partikelkollektivs repräsentiert, da die Streuintensität nach Gl. (2.18) proportional zum Quadrat des Partikelvolumens ist.

Nach Hasmy *et al.* (1994) lässt sich die Standardabweichung der Primärpartikelgrößenverteilung (Gauß-Verteilung) σ_{Prim} aus dem Verlauf der Streukurve abschätzen. Hierbei wird das Phänomen ausgenutzt, dass sich der Streuvektor q_c , bei dem sich die beiden Potenz-Gesetze „kreuzen“, im Falle höherer Polydispersität zu kleineren Werten hin verschiebt. Nach Hasmy *et al.* (1994) gilt der folgende Zusammenhang:

$$q_c = \frac{\pi}{R_{g,Prim}} (1 - 1,6\sigma_{Prim}) \quad (6.2)$$

Ist σ_{Prim} bekannt, so lässt analog zu Philipse *et al.* (1994) der anzahlgewichtete Radius $r_{K,Prim}$ mit Hilfe von

$$r_{K,Prim}^2 \approx R_{g,Prim}^2 \frac{1 + 15\sigma_{Prim}^2}{1 + 28\sigma_{Prim}^2} \quad (6.3)$$

berechnen. Der über unterschiedliche Magnetit-Proben gemittelte Wert für q_c beträgt $0,28 \text{ nm}^{-1}$. Mit dem mittleren Gyrationradius $R_{g,Prim} = 6,8 \text{ nm}$ folgt nach Gl. (6.2) $\sigma_{Prim} \approx 25 \%$ und damit nach Gl.(6.3) $r_{K,Prim} = 5,7 \text{ nm}$ (vgl. Arbeit von Philipse *et al.* (1994), $r_{K,Prim} = 5,2 \text{ nm}$). Zur Validierung der SAXS-Ergebnisse erfolgte die graphische Analyse von TEM-Aufnahmen, wobei mindestens 100 Partikel erfasst wurden. Die hieraus erhaltenen Werte für den mittleren Radius und die Standardabweichung sind in guter Übereinstimmung mit den SAXS-Ergebnissen und betragen $4,95 \text{ nm}$ bzw. 19% .

Die Gültigkeit des Ansatzes von Hasmy *et al.* (1994) zur Bestimmung der Größe und Standardabweichung der Primärpartikel wurde für Aggregate mit verschiedenen massenfraktalen Dimensionen bestätigt. Jedoch ist zu beachten, dass die Eigenschaften der

Magnetit-Partikel weitaus komplexer sind als angenommen. Beispielsweise weisen sie eine irreguläre Form und strukturierte Partikeloberfläche ($D_{fs} > 2$) auf. Ähnlich wie die Ergebnisse aus TEM-Analysen, sind die nach Gl. (6.2) und (6.3) ermittelten Parameter zwar mit Unsicherheiten behaftet, ermöglichen jedoch wie gezeigt eine einfache und schnelle Abschätzung der Primärpartikeleigenschaften.

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Bestimmung des Gyrationradius der Aggregate ($R_{g,Agg} = (15,7 \pm 1,3)$ nm) mit Hilfe der Guinier-Gleichung bei kleinen q ggf. mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, da der Guinier-Bereich der Aggregate bei kleinen q -Werten nur andeutungsweise zu erkennen ist. Die Validierung der Aggregatgröße mittels TEM-Analysen erweist sich ebenfalls als problematisch, da ggf. Trocknungseffekte zu Veränderungen, wie z. B. weiterer Agglomeration auf dem TEM-Probenträger, führen. Eine Plausibilitätsprüfung hinsichtlich der mit SAXS bestimmten Aggregatgröße ist mit Hilfe von Gl. (2.16) möglich. Diese erlaubt die Umrechnung des Gyrationradius in den Durchmesser, wobei die ideale Kugelform angenommen wird. Diese Annahme ist zwar eine grobe Näherung, da die Aggregate fraktale Gebilde darstellen. Jedoch ist die massenfraktale Dimension mit einem Wert 2,47 relativ hoch, so dass die Aggregatstruktur als relativ kompakt angesehen werden kann. Der Durchmesser der Aggregate ergibt sich nach Gl. (2.16) zu $d_{Agg} = (40,5 \pm 3,4)$ nm. Dieser Wert liegt im ähnlichen Größenbereich der Aggregate, wie aus DLS Analysen hervorgeht (siehe Abbildung 6.3). Ergänzend erfolgte die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels analytischer Ultrazentrifugation (AUZ), wobei ein mittlerer Stokes-Durchmesser von $(39,8 \pm 1,1)$ nm resultierte. Der Vergleich der Aggregatgrößen aus den unterschiedlichen Messverfahren zeigt trotz der Annahme der Kugelform sowie trotz der unterschiedlichen Gewichtungen der Mittelwerte aus SAXS und AUZ eine gute Übereinstimmung. Dies verdeutlicht, dass unter Zuhilfenahme ergänzender Messmethoden (wie z. B. TEM, DLS und AUZ), eine quantitative Interpretation der Streudaten (im experimentell zugänglichen Randbereich von q) und somit eine sehr detaillierte Beschreibung der Primärpartikel- und Aggregateigenschaften mit Hilfe der SAXS-Kamera möglich ist.

Neben der Größen- und Strukturbestimmung der Magnetit-Aggregate erlaubt nach Sorensen (2001) der folgende Zusammenhang die Berechnung der mittleren Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat N_{pp} :

$$N_{Prim} = k \left(\frac{R_{g,Agg}}{r_{K,Prim}} \right)^{D_{fm}} \quad (6.4)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Primärpartikel kompakte Kugeln mit dem Radius $r_{K,Prim}$ darstellen. Der Koeffizient k stellt ein Maß für die Raumauffüllung durch die Primärpartikel dar und kann in einem weiten Bereich variieren (z. B. $k = 1,05$ in (Wu &

Friedlander, 1993) und $k = 3,49$ in (Samson *et al.*, 1987)). Während in der Literatur diverse experimentell sowie anhand von Simulationen bestimmte Werte für k zu finden sind, geben Ehrl *et al.* (2009) einen Ausdruck als Funktion der massenfraktalen Dimension D_{fm} an (Samson *et al.*, 1987, Wu & Friedlander, 1993, Cai *et al.*, 1995, Sorensen & Roberts, 1997, Brasil *et al.*, 2000, Brasil *et al.*, 2001, Lattuada *et al.*, 2003, Ehrl *et al.*, 2009, Conchuir *et al.*, 2014):

$$k = 4,4D_{fm}^{-2,08} \quad (6.5)$$

Mit $D_{mf} = 2,47$ ergibt sich nach Gl. (6.5) ein Wert von $k = 1,72$ und damit mit Gl. (6.4) die Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat $N_{Prim} \approx 21$. Anzumerken ist, dass der Wert von $N_{Prim} \approx 21$ eine über das Probenvolumen gemittelte Größe darstellt. Aufgrund der Komplexität der Fällungsreaktion ist von großen Fluktuationen der Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat auszugehen, so dass der Mittelwert $N_{Prim} \approx 21$ nur zur qualitativen Abschätzung dient. Ein Vergleich mit TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.4a zeigt jedoch, dass diese Abschätzung die Realität in guter Näherung wiedergibt.

6.1.3. Zusammenfassung - Co-Fällung von Magnetit

Die für die Herstellung von $Fe_3O_4@SiO_2$ -Kompositen erforderlichen Magnetit-Nanopartikel wurden durch die klassische Co-Fällung nach Massart (1981) bereitgestellt. Das Produkt wies superparamagnetische Eigenschaften und den typischen hierarchischen Aufbau auf, der durch fraktale Aggregate von Primärpartikeln gekennzeichnet ist. Diese liegen wiederum in Form größerer Cluster vor. Mit Hilfe von DLS-Analysen wurde gezeigt, dass die größeren Cluster eine lose Struktur aufweisen. Die losen Cluster lassen sich bzw. sind mit Hilfe von Ultraschall zu fragmentieren, um Sedimentationseffekten vorzubeugen und die anschließende Beschichtung mit Silica zu ermöglichen. Des Weiteren konnte mit Hilfe der SAXS-Kamera die Struktur der Aggregate quantitativ aufgeklärt werden. Zu den bestimmten Strukturparametern gehören die Primärpartikel- und Aggregatgröße, fraktale Dimension der Aggregate sowie die mittlere Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat. Der komplexe Aufbau der Magnetit-Partikel spiegelt die Komplexität des Reaktionsmechanismus der klassischen Co-Fällung nach Massart (1981) wider.

6.2. Das Anpassungsmodell zur Interpretation der Streudaten

Die SAXS-Untersuchungen der Beschichtung von Magnetit mit Silica erfordern die Anpassung der experimentellen Streukurven mit Hilfe eines adäquaten Modells. Dieses muss in der Lage sein, die charakteristischen Parameter wie die Schalendicke der Kern-Schale-Komposite, in ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Wie bereits in Kap. 6.1.2.2 gezeigt, liegen die Primärpartikel des Magnetits aus der klassischen Co-Fällung in aggregierter Form vor. Sowohl die Primärpartikel als auch die Aggregate

sind gekennzeichnet durch *Polydispersität* und *irreguläre Form*. Um den komplexen Aufbau der Magnetit-Partikel möglichst repräsentativ in das Anpassungsmodell der Kern-Schale-Komposite zu integrieren, eignet sich prinzipiell die numerische Berechnung der Streuintensität nach der Methode der „finiten Elemente“ (Debye, 1915, Goertz *et al.*, 2012). Hierbei wird die Geometrie eines beliebig geformten Körpers mit Hilfe von „finiten Elementen“ approximiert. Die „finiten Elemente“ können bspw. Kugeln sein, deren Streuintensität analytisch zugänglich ist. Die Methode der „finiten Elemente“ basiert auf der Summation von *inter-* und *intrapartikulären* Wechselwirkungen aller „finiten Elemente“ und erlaubt die Berechnung der Streuintensität von Körpern mit beliebig komplexer Geometrie.

Im Falle von Kern-Schale-Kompositen ist der numerische Aufwand der „finite Elemente“ Methode jedoch enorm. Die Rechenzeit ist hauptsächlich bestimmt durch die Vielzahl möglichen Abstände der einzelnen „finiten Elemente“ voneinander und der erforderlichen Berechnung von $\sin(x)/x$ -Terme (Glatter & Kratky, 1982). Unter der Annahme eines sphärischen Kern-Schale-Komposits, bestehend aus einem Kern mit einem Radius von 25 nm und einer Schalendicke von 10 nm, ergibt sich für die Anzahl der zu berechnenden $\sin(x)/x$ -Terme, ein Wert in der Größenordnung von 10^{14} . Diese Abschätzung beruht auf einer Simulation der Streukurve im Bereich $0,01 < q/nm^{-1} < 2$ mit einer Ortsauflösung von $\Delta q = 0,01 \text{ nm}^{-1}$ und einem Verhältnis von der Schalendicke zum Radius des finiten Elements von 40:1 (Goertz *et al.*, 2012). Die resultierende enorm hohe Anzahl der notwendigen Rechenschritte führt zu einer extrem hohen, nicht praktikablen Rechenzeit.

Alternativ lässt sich die Geometrie der Magnetit-Partikel mit einer idealen Kugel annähern. Der fraktale Charakter der Magnetit-Partikel bleibt hierbei zwar unberücksichtigt. Jedoch hat dieser Ansatz den Vorteil, dass die Streuintensität analytisch berechenbar ist und damit sehr geringe Rechenzeiten erforderlich sind (lediglich die Polydispersität ist numerisch zu implementieren). Anzumerken ist außerdem, dass die fraktale Dimension der Magnetit-Partikel einen relativ hohen Wert von $D_{mf} = 2,47$ aufweist (siehe Kap. 6.1.2.2), d. h. die Aggregate stellen relativ kompakte Gebilde dar, deren Masse ähnlich wie die einer idealen Kugel mit ihrer Größe skaliert (zum Vergleich: Masse der Magnetit-Aggregate $m_{\text{Agg}} \sim r_{\text{Agg}}^{2,47}$ und Masse einer Kugel $m_K \sim r_K^3$).

Der Ausdruck für die Berechnung der Streuintensität eines Kern-Schale-Komposits berechnet sich aus dem Betragsquadrat seiner Streuamplitude $A_{cs}(q)$ (Index „cs“ steht für „core-shell“, dt. „Kern-Schale“). Diese hat die folgende Form (Beyer *et al.*, 1990):

$$A_{cs}(q) = \Delta\rho_{e,s}V_{ges}\Phi(qr_s) + (\Delta\rho_{e,c} - \Delta\rho_{e,c})V_c\Phi(qr_c) \quad (6.6)$$

Die Parameter $\Delta\rho_{e,c} = \rho_{e,c} - \rho_{e,solv}$ und $\Delta\rho_{e,s} = \rho_{e,s} - \rho_{e,solv}$ bezeichnen die Exzesselektrendichte des Kerns mit dem Radius r_c (Index „c“) bzw. der Schale mit dem Radius r_s

(Index „s“). Die Größe $\rho_{e,c}$ stellt die Elektronendichte des Kerns, $\rho_{e,s}$ die der Schale und $\rho_{e,solv}$ die des Umgebungsmediums dar. Des Weiteren stehen $V_{ges} = \frac{4}{3}\pi r_s^3$ und $V_c = \frac{4}{3}\pi r_c^3$ für das Volumen des gesamten Komposits (Kern + Schale) bzw. für das Volumen des Kerns. Die Funktion $\Phi(x)$ ist folgendermaßen definiert:

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin(x) - x\cos(x)}{(x)^3} \quad (6.7)$$

Die Überlegung, die der Bildung der Streuamplitude nach Gl. (6.6) zugrunde liegt, lässt sich mit Hilfe von Abbildung 6.6 nachvollziehen. Hiernach ergibt sich die Gesamtstreuamplitude aus der Streuamplitude einer Kugel mit dem Radius r_s und der Exzesselektronendichte $\Delta\rho_{e,s}$, der Streuamplitude einer Kugel mit dem Radius r_c und der Exzesselektronendichte $\Delta\rho_{e,c}$, vermindert um die Streuamplitude einer Kugel mit dem Radius r_c und der Exzesselektronendichte $\Delta\rho_{e,s}$. Die Schalendicke T_s resultiert aus der Differenz der Radien, d. h. $T_s = r_s - r_c$.

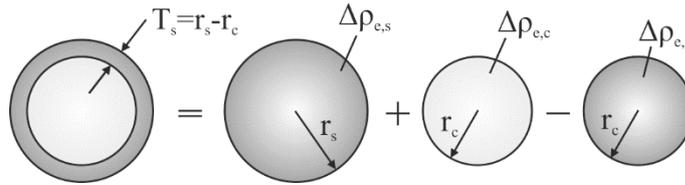


Abbildung 6.6: Skizze zur Bildung der Streuamplitude eines sphärischen Kern-Schale-Komposits

Unter der Annahme konstanter Elektronendichten, hängt $A_{cs}(q)$ lediglich von den geometrischen Abmessungen r_c und r_s ab. Weisen der Kern und die Schale Polydispersitäten auf, so gilt unter Berücksichtigung von Gl. (6.6) für die Streuintensität der Kern-Schale-Komposite die Beziehung:

$$I_{cs}(q) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[q_{0,c}(r_c^{(i)}) q_{0,s}(r_s^{(j)}) \left| A_{cs}(q, r_c^{(i)}, r_s^{(j)}) \right|^2 \right] \quad (6.8)$$

Hierin bezeichnen $q_{0,c}(r_{c,i})$ und $q_{0,s}(r_{s,j})$ die anzahlgewichtete Verteilung des Kern- bzw. Schalenradius. Für die nachfolgenden Simulationen sowie für die Anpassung der experimentellen Streudaten in Kap. 6.3 wurde stets die logarithmische Normalverteilungen als Typ der Verteilung gewählt. Diese sind durch den mittleren Radius des Kerns \bar{r}_c und der Schale \bar{r}_s sowie die zugehörigen Standardabweichungen σ_c und σ_s eindeutig definiert. Die mittlere Schalendicke ergibt sich aus der Differenz $\bar{T}_s = \bar{r}_s - \bar{r}_c$.

Um zu verdeutlichen welchen Einfluss der mittlere Kernradius sowie die Standardabweichung σ_c auf die Streukurve haben, dient Abbildung 6.7. Diese zeigt die mittels Gl. (6.8) berechneten Streukurven für unterschiedliche Kernradien im Bereich

$20 < \bar{r}_c/\text{nm} < 100$, wobei die mittlere Schalendicke $\bar{T}_s = 15 \text{ nm}$ konstant ist. Die Standardabweichungen σ_c und σ_s betragen hierbei 50 % bzw. 15 %. Alle Streukurven zeigen bei einem Wert von $q = 0,35 \text{ nm}^{-1}$ ein ausgeprägtes Intensitätsmaximum, was i. A. auf homogene Systeme, wie z. B. monodisperse Partikelkollektive, zurückzuführen ist.

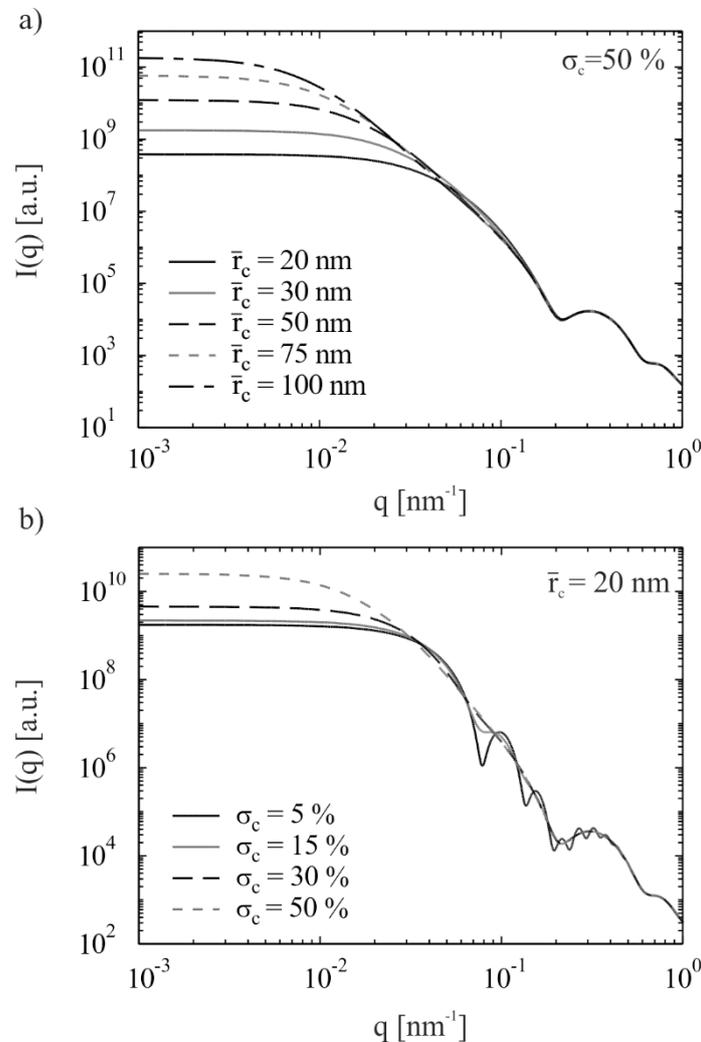


Abbildung 6.7: Nach Gl. (6.8) berechnete Streukurven von Kern-Schale-Kompositen mit einer mittleren Schalendicke $\bar{T}_s = 15 \text{ nm}$ und einer Standardabweichung der Schale $\sigma_s = 15 \%$ a) für unterschiedliche mittlere Kernradien \bar{r}_c und konstante Standardabweichung des Kerns $\sigma_c = 50 \%$ und b) für unterschiedliche σ_c und ein konstantes $\bar{r}_c = 20 \text{ nm}$ (Gutsche *et al.*, 2014)

In Abbildung 6.7a ist das ausgeprägte Intensitätsmaximum bei $q = 0,35 \text{ nm}^{-1}$ mit der Streuung der relativ eng-verteilten Schale begründet ($\sigma_s = 15 \%$). Die hohe Polydispersität des Kerns hingegen führt zu keinerlei erkennbaren Oszillationen in der Streukurve. Wie aus Abbildung 6.7a zu erkennen ist, führt eine systematische Erhöhung des Kernradius zu einer Verschiebung des sog. Guinier-Bereichs zu kleineren q . Die Ursache hierfür liegt in der zunehmenden räumliche Ausdehnung der Partikel bei steigendem \bar{r}_c und konstantem

\bar{T}_s . Das Intensitätsmaximum bei $q = 0,35 \text{ nm}^{-1}$ bleibt hiervon jedoch praktisch unbeeinflusst. Der Einfluss der Standardabweichung des Kernradius σ_c ist in Abbildung 6.7b verdeutlicht. Diese zeigt die Streuintensitäten für einen gegebenen Kernradius \bar{r}_c für verschiedene Werte von σ_c im Bereich zwischen 5 und 50 %. Die Schalendicke beträgt hierbei wieder $\bar{T}_s = 15 \text{ nm}$ und die Standardabweichung $\sigma_s = 15 \%$. Offensichtlich führt eine abnehmende Polydispersität des Kerns zu zusätzlichen, zunehmend ausgeprägten Oszillationen im Verlauf der Streukurve.

Zusammenfassend lässt sich aus Abbildung 6.7a und b folgern, dass die Wahl der Parameter \bar{r}_c und σ_c lediglich eine untergeordnete Rolle für die Bestimmung der Schaleneigenschaften spielt, da der durch die Schalendicke bestimmte Verlauf der Streukurve (d. h. das Maximum bei $q = 0,35 \text{ nm}^{-1}$) keine signifikante Abhängigkeit von \bar{r}_c und σ_c zeigt. Zur Anpassung der Streudaten während der Beschichtung der Magnetit-Partikel mit Silica wurden die kernspezifischen Parameter willkürlich bei $\bar{r}_c = 50 \text{ nm}$ und $\sigma_c = 50 \%$ konstant gehalten, während \bar{r}_s (bzw. \bar{T}_s) und σ_s als Anpassungsparameter dienten. Zusätzliche graphische Analysen von TEM-Aufnahmen dienten zur Validierung der aus dem Anpassungsmodell ermittelten Parameter.

6.2.1. Streuung elongierter Komposit-Partikel

Bei der Anwendung von Gl. (6.8) wird eine kompakte (nicht-fraktale) Struktur sowie die ideale Kugelform der Komposite angenommen. Die Annahme der kompakten Struktur ist insofern in guter Näherung gerechtfertigt, da die synthetisierten Magnetit-Aggregate eine relativ hohe fraktale Dimension von $D_{fm} = 2,47$ aufweisen. Im Rahmen dieses Teilkapitels erfolgt die Abschätzung des Einflusses durch eine von der idealen Kugel abweichenden Geometrie. Wie im späteren Kapitel gezeigt wird (siehe z. B. Abbildung 6.12), wiesen die synthetisierten Komposite typischerweise eine elongierte Geometrie auf. Um dies systematisch abzubilden diente als Modell das Rotationsellipsoid, dessen Geometrie über das Halbachsen-Verhältnis (Aspektverhältnis) $\varepsilon = r_{eq}/r_{pol}$ beschrieben wird. Hierin steht r_{eq} für den äquatorialen und r_{pol} für den polaren Radius des Rotationsellipsoids. Durch systematische Variation von ε lässt sich der „längliche Charakter“ der Komposit-Partikel in die Simulation der Streukurven implementieren, was eine Betrachtung unterschiedlich stark elongierter Komposite erlaubt.

Im Vergleich zu kugelförmigen Partikeln erfordert die Berechnung der Streuamplitude nicht-centrosymmetrischer Partikel in der Regel einen hohen numerischen Aufwand, da eine zusätzliche Orientierungsmittelung zu implementieren ist. Das Rotationsellipsoid stellt jedoch einen günstigen Spezialfall dar, da für jede mögliche räumliche Orientierung des Rotationsellipsoids eine streu-äquivalente Kugel existiert, deren Radius gleich

$$r_\varepsilon(r_{eq}, \varepsilon, \omega) = r_{eq} \sqrt{\cos^2 \omega + \varepsilon^2 \sin^2 \omega} \quad (6.9)$$

ist (Glatter & Kratky, 1982). Der Winkel ω repräsentiert hierin die Orientierung des Rotationsellipsoids. Die Streuamplitude eines ellipsoidalen Kern-Schale-Komposits $A_{CS,\varepsilon}(q)$ lässt sich analog zu Gl. (6.6) berechnen, wobei r_c durch $r_{c,\varepsilon} = r_\varepsilon(r_{eq}, \varepsilon, \omega)$ und r_s durch $r_{s,\varepsilon} = r_\varepsilon(r_{eq} + T_{s,\varepsilon}, \varepsilon, \omega)$ zu ersetzen sind:

$$A_{CS,\varepsilon}(q, \alpha) = \int_0^{\pi/2} [\Delta\rho_{e,s} V_{ges,\varepsilon} \Phi(qr_{s,\varepsilon}) + (\Delta\rho_{e,c} - \Delta\rho_{e,s}) V_{c,\varepsilon} \Phi(qr_{c,\varepsilon})] d\omega \quad (6.10)$$

Hierin sind $V_{ges,\varepsilon} = \frac{4\pi}{3}(r_{eq} + T_{s,\varepsilon})[\varepsilon(r_{eq} + T_{s,\varepsilon})]^2$ und $V_{c,\varepsilon} = \frac{4\pi}{3}r_{eq}(\varepsilon r_{eq})^2$ das gesamte Volumen des Komposits bzw. das Volumen des Kerns. Die Streuintensität eines ellipsoidalen Komposits ergibt sich aus dem Betragsquadrat der Amplitude.

Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch die Streukurven von Kompositen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen im Bereich $1 < \varepsilon < 5$. Bei den Berechnungen wird der mittlere polare Radius des Kerns zu $\bar{r}_{c,pol} = 25$ nm und die Standardabweichung zu $\sigma_{c,\varepsilon} = 50$ %, die mittlere Schalendicke zu $\bar{T}_{s,\varepsilon} = 15$ nm und deren Standardabweichung zu $\sigma_{s,\varepsilon} = 15$ % festgelegt. Für $\varepsilon = 1$ ergibt sich der Grenzfall der Kugel-Geometrie. Im Falle $\varepsilon > 1$ handelt es sich um die Streuung von Rotationsellipsoiden, wobei der elongierte Charakter umso ausgeprägter ist, je höher ε ist. Aus Abbildung 6.8 ist zu erkennen, dass eine Erhöhung von ε zu einer leichten Verschiebung der Streukurve zu größeren q führt. Gleichzeitig verliert der Verlauf der Streuintensität etwas an Struktur, d. h. das Intensitätsmaximum bei $q = 0,35$ nm⁻¹ ist mit steigendem ε etwas weniger stark ausgeprägt.

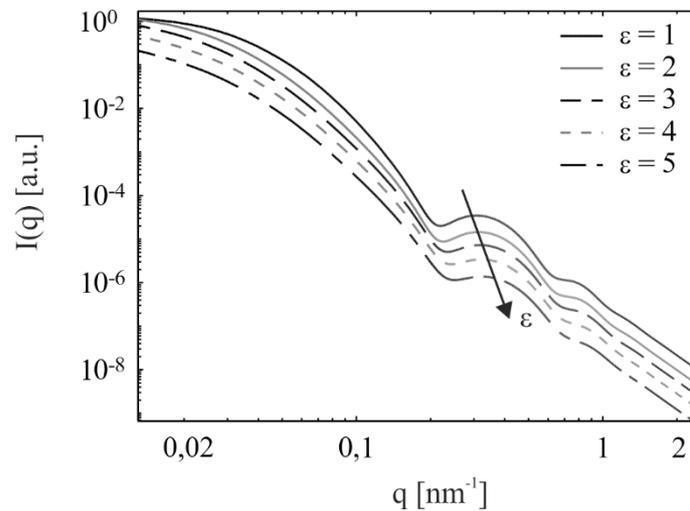


Abbildung 6.8: Simulierte Streukurven ellipsoidaler Kern-Schale-Komposite mit $\bar{r}_{c,pol} = 25$ nm, $\sigma_{c,\varepsilon} = 50$ %, $\bar{T}_{s,\varepsilon} = 15$ nm und $\sigma_{s,\varepsilon} = 15$ % für unterschiedliche Aspektverhältnisse im Bereich $1 < \varepsilon < 5$

Wird nun die Streukurve eines ellipsoidalen Komposits mit dem idealen Kugel-Modell (Gl. (6.8)) angepasst, so führt dies zwangsläufig zu Fehlern in der mittleren Schalendicke und der Standardabweichung der Schalendickenverteilung. Abbildung 6.9a zeigt für

unterschiedliche ε die theoretischen Abweichungen, die aus der Anwendung von Gl. (6.8) und damit aus dem unberücksichtigten elongierten Charakter der Rotationsellipsoide resultieren. Die Abweichung ist definiert als das Verhältnis zwischen den fehlerbehafteten Fit-Parameter \bar{T}_s^* und σ_s^* und den vorgegebenen Parametern $\bar{T}_{s,\varepsilon}$ und $\sigma_{s,\varepsilon}$. Zusätzlich zu ε wurde die Standardabweichung $\sigma_{s,\varepsilon}$, im Bereich zwischen 5 und 25 % variiert.

Aus Abbildung 6.9a ist ersichtlich, dass das Verhältnisses $\bar{T}_s^*/\bar{T}_{s,\varepsilon}$ für ein festes $\sigma_{s,\varepsilon}$ eine Abhängigkeit von ε aufweist. Als Konsequenz aus der Verschiebung der Streukurven zu kleiner q-Werten mit steigendem ε (siehe Abbildung 6.8), ergibt sich aus der Anpassung mit Hilfe des idealen Kugel-Modells eine theoretische Unterschätzung der mittleren Schalendicke ($\bar{T}_s^*/\bar{T}_{s,\varepsilon} < 1$). Die Unterschätzung wird jedoch nur für sehr stark elongierte Partikel signifikant (Größenordnung von 10 % für den Extremfall bei $\varepsilon = 5$). Des Weiteren zeigen die Werte für $\bar{T}_s^*/\bar{T}_{s,\varepsilon}$ nur eine geringe Abhängigkeit von $\sigma_{s,\varepsilon}$, d. h. der Polydispersität der Schalendicke.

Das Verhältnis $\sigma_s^*/\sigma_{s,\varepsilon}$ ist für verschiedene ε in Abhängigkeit der vorgegebenen Werte für $\sigma_{s,\varepsilon}$ in Abbildung 6.9b aufgetragen. Wie ersichtlich ist, ist für $\varepsilon > 1$ stets eine Überschätzung der Standardabweichung ($\sigma_s^*/\sigma_{s,\varepsilon} > 1$) zu erkennen. Dies lässt sich durch die Orientierungsmittelung erklären, die im Falle nicht-centrosymmetrischer Körper zum Strukturverlust in der Streukurve führt. Der Strukturverlust ist umso stärker, je größer die Abweichung von der centrosymmetrischen Geometrie, d. h. je größer ε ist. Hieraus resultiert die in Abbildung 6.9b gezeigte zunehmende Überschätzung der Standardabweichung der Schalendicke. Im Gegensatz zum Verhältnis $\bar{T}_s^*/\bar{T}_{s,\varepsilon}$ (Abbildung 6.9a) hängt $\sigma_s^*/\sigma_{s,\varepsilon}$ stark von der Polydispersität der betrachteten Streukurven ab. Beispielsweise resultiert für extrem elongierte Partikel ($\varepsilon = 5$) ein Wert von $\sigma_s^*/\sigma_{s,\varepsilon} = 2,75$, wenn die betrachtete Schalendicke eng-verteilt ist ($\sigma_{s,\varepsilon} = 5\%$). Für breiter verteilte Schalendicken sinkt der theoretische Fehler, z. B. gilt $\sigma_s^*/\sigma_{s,\varepsilon} = 1,25$ für eine vorgegebene Standardabweichung von $\sigma_{s,\varepsilon} = 25\%$.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das vereinfachende Modell kugelförmiger Kern-Schale-Komposite erwartungsgemäß zu Fehlern führt. Aus den simulierten Streukurven folgt jedoch, dass die mittlere Schalendicke, die bei der Erforschung des Schalenwachstums den gesuchten Parameter darstellt, nur geringfügig von der elongierten Geometrie der Komposit-Partikel beeinflusst wird. Selbst für extrem anisotrope Geometrien ($\varepsilon = 5$) liegt die mittlere Schalendicke lediglich bei 10 % unter dem Vorgabewert. Geringere Anisotropie reduziert den Fehler erheblich. Für ein Aspektverhältnis von $\varepsilon = 2$ liegt der Fehler bereits unter 3 %.

Um die Genauigkeit bei der Anpassung realer Streudaten zu erhöhen, wäre es denkbar das Modell der idealen Kugeln zu modifizieren, in dem die reale Partikelform berück-

sichtigt wird. Aufgrund der Komplexität der realen Partikelgeometrie, ist dies jedoch praktisch nicht realisierbar (die Partikel weisen z. B. einen verzweigten und fraktalen Aufbau auf). Das Modell des Rotationsellipsoids stellt daher nur eine stark vereinfachte Methodik dar, die jedoch mögliche Anisotropie-Effekte abzuschätzen erlaubt. Die gewonnenen Erkenntnisse über die zu erwartenden Trends bei einer Abweichung von der idealen Kugel-form der synthetisierten Komposite helfen außerdem bei der Interpretation der experimentellen Streudaten in Kap. 6.3.

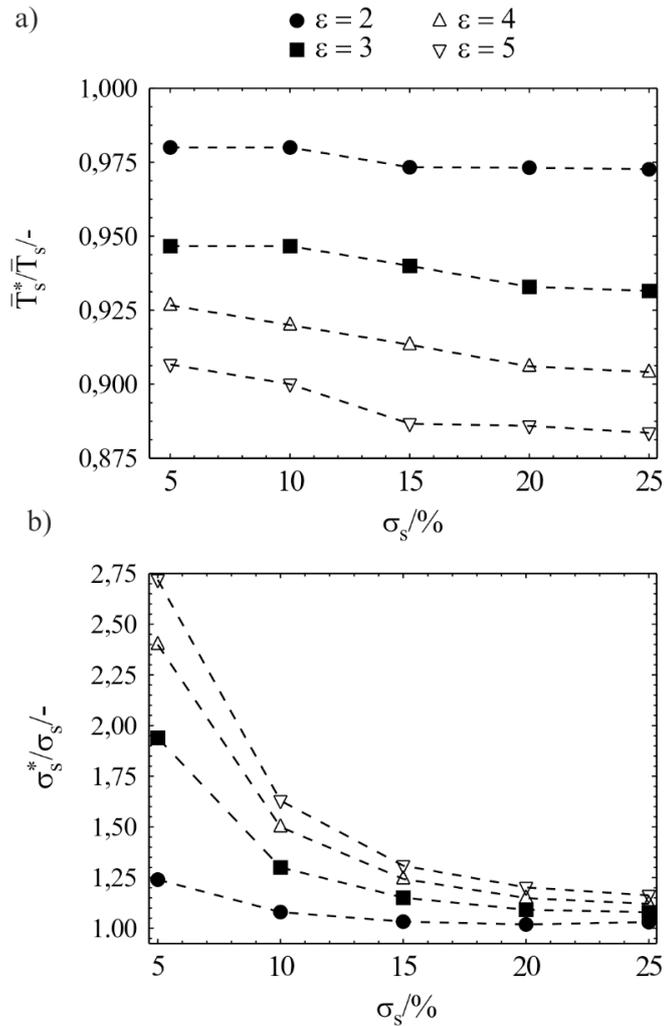


Abbildung 6.9: Abschätzung der theoretischen Fehler bei einer Anpassung von Streukurven ellipsoidaler Komposite mit dem idealisierten Kugel-Modell. Bei der Berechnung beträgt $\bar{r}_{c,pol} = 50$ nm und $\sigma_{c,\epsilon} = 50$ %. Die vorgegebene mittlere Schalendicke beträgt jeweils $\bar{T}_{s,\epsilon} = 15$ nm. Die theoretischen Fehler $\bar{T}_s^*/\bar{T}_{s,\epsilon}$ bzw. $\sigma_s^*/\sigma_{s,\epsilon}$ sind aufgetragen gegen die Standardabweichung der Schalendicke $\sigma_{s,\epsilon}$ bei unterschiedlichen Aspektverhältnissen ϵ .

6.2.2. Überlagerte homogene Keimbildung

Ein weiterer Aspekt, der bei der Anpassung experimenteller Streukurven mit Hilfe des Modells kugelförmiger Kern-Schale-Komposite unberücksichtigt bleibt, ist die unerwünschte homogene Keimbildung, die unter nicht idealen Reaktionsbedingungen parallel

zur Beschichtungsreaktion eintreten kann (Deng *et al.*, 2005). Die homogene Keimbildung resultiert in der Bildung von reinen Silica-Partikeln, so dass Kern-Schale-Komposite und homogene Silica-Partikel im System parallel vorliegen. Das Anpassungsmodell berücksichtigt jedoch lediglich die Streuung kugelförmiger Komposite mit polydispenser Schale und Kern. Tritt homogene Keimbildung auf, so sind - ähnlich wie bei der Abweichung von der idealen Kugelform in Kap. 6.2.1 - Fehler in den Anpassungsparametern, die von Interesse sind (\bar{T}_s und σ_s), zu erwarten.

Um den Einfluss co-existierender Komposite und homogener Silica-Partikel im Partikelsystem auf den Verlauf der Streuintensität abzuschätzen, erfolgten weitere Simulationen von theoretischen Streukurven (Abbildung 6.10).

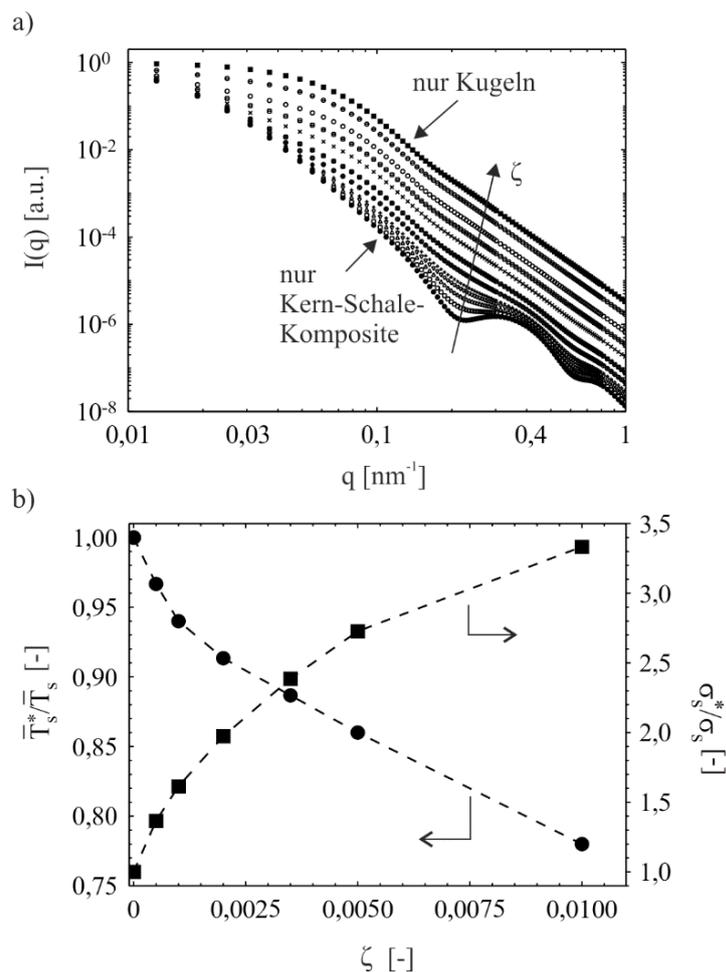


Abbildung 6.10: a) Simulierte Streukurven von „Mischsystemen“, bestehend aus sphärischen homogenen Silica-Partikeln und sphärischen Kern-Schale-Kompositen bei unterschiedlichen Mengenverhältnissen ζ und b) das resultierende Verhältnis der fehlerbehafteten zu vorgegebenen Werten \bar{T}_s^*/\bar{T}_s bzw. σ_s^*/σ_s

In den simulierten Streukurven wurden theoretische „Mischsysteme“ berücksichtigt, die aus homogenen sphärischen Silica-Partikeln ($\bar{r}_K = 25 \text{ nm}$, $\sigma = 25 \%$, $\rho_K = \rho_{e,\text{SiO}_2} = 662 \text{ nm}^{-3}$) und sphärischen Kern-Schale-Kompositen (mit $\bar{r}_c = 50 \text{ nm}$,

$\sigma_c = 50 \%$, $\rho_{e,c} = \rho_{e,Fe_3O_4} = 114,9 \text{ nm}^{-3}$, $\bar{T}_s = 15 \text{ nm}$, $\sigma_s = 15 \%$, $\rho_{e,s} = \rho_{e,SiO_2} = 662 \text{ nm}^{-3}$ und $\rho_{e,solv} = \rho_{e,H_2O} = 334 \text{ nm}^{-3}$) aufgebaut sind. Wie aus Abbildung 6.10a zu erkennen ist, weist die simulierte Streukurve reiner Kern-Schale-Komposite ein deutliches Intensitätsmaximum bei $q = 0,35 \text{ nm}^{-1}$ auf. Jedoch verliert die Streukurve an Struktur, wenn homogene Kugeln zusätzlich im Partikelkollektiv vorliegen. Der Strukturverlust ist umso starker je höher der Anteil der homogenen Kugeln ζ im System ist. Dieser ist definiert als das Mengenverhältnis der homogenen Kugeln zu den Kompositen. Bei Überschreiten eines kritischen Anteils ζ bleibt das Intensitätsmaximum sogar vollständig aus. In Abbildung 6.10b ist \bar{T}_s^*/\bar{T}_s und σ_s^*/σ_s , d. h. das Verhältnis von der resultierenden (fehlerbehafteten) zur vorgegebenen Größe, gegen ζ aufgetragen. Wie ersichtlich ist, führen die theoretischen „Mischsysteme“ zu einer Unterschätzung der Schalendicke und Überschätzung der Standardabweichung.

Mit einem zunehmenden Anteil homogener Kugeln im „Mischsystem“ werden die theoretischen Fehler umso ausgeprägter. Für das simulierte Beispiel liegt die Unterschätzung der mittleren Schalendicke bei einem Anzahlverhältnis $\zeta = 0,01$ in der Größenordnung von etwa 20 %. Der Fehler der Standardabweichung liegt hingegen bei sehr viel höheren Werten ($\sigma_s^*/\sigma_s > 3$). Die hohe Sensitivität der Standardabweichung ist mit dem starken Strukturverlust im Verlauf der Streukurve zu begründen, der bei steigendem ζ umso deutlicher wird (Abbildung 6.10a). Als Fazit lässt sich schlussfolgern, dass die Interpretation der gemessenen Streukurven kritisch zu beurteilen ist, falls eine homogene Nukleation parallel zum Beschichtungsprozess auftritt. Insbesondere zeigt die Standardabweichung der Schalendicke σ_s eine hohe Sensitivität bei Anwesenheit homogener Silica-Partikel im System.

6.2.3. Zusammenfassung - Streuung von Kern-Schale-Kompositen

Mit Hilfe der Simulation theoretischer Streukurven wurde gezeigt, dass das Modell kugelförmiger Kern-Schale-Komposite die mittlere Schalendicke sowie die Standardabweichung der Schalendickenverteilung liefert, wobei die kernspezifischen Parameter willkürlich festgesetzt werden können. Des Weiteren dienen die Simulationen zur Abschätzung möglicher Fehler durch eine elongierte Erscheinung der Kern-Schale-Komposite sowie durch co-existierende homogene Silica-Partikel im untersuchten System. Aus den Simulationen folgt, dass für diese beiden Fälle die mittlere Schalendicke nur geringfügig unterschätzte Werte zeigt, wohingegen die Standardabweichung sehr sensitiv auf Abweichungen vom Modell reagiert. Entgegen dem Modell kugelförmiger Kern-Schale-Komposite, ist die aus realen Streudaten ermittelte Standardabweichung daher als ein allgemeines Maß für die Inhomogenitäten des Systems zu interpretieren. Als Inhomogenitäten sind jegliche Abweichungen von den Modellannahmen, die zu einer unberücksichtigten Verschmierung der Streudaten führen gemeint.

Die aus den Simulationen hervorgehende hohe Sensitivität von σ_s , lässt sich zur Kontrolle der Homogenität der Partikel während des Beschichtungsprozesses nutzen, wie im späteren Kapitel gezeigt wird (Kap. 6.3.3). Durch die Betrachtung möglicher theoretischer Fehler bei der Verwendung des idealisierten Modells kugelförmiger Kern-Schale-Komposite können Fehlinterpretation vermieden werden. Eine zusätzliche Heranziehung von TEM-Aufnahmen zur Validierung von SAXS-Ergebnisse ist jedoch zweckmäßig, um eine sinnvolle Interpretation der erhaltenen Daten zu gewährleisten.

6.3. Beschichtung der Magnetit-Partikel mit Silica

Die meisten Studien zur Beschichtung von Magnetit mit Silica basieren auf der off-line und ex situ Analyse der Schalendicke der Komposite am Ende der Beschichtungsreaktion, wobei die Bestimmung der Schalendicke meist anhand von TEM-Aufnahmen erfolgt (Mine *et al.*, 2003, Deng *et al.*, 2005, Caruana *et al.*, 2012). Steht eine on-line Messtechnik zur Kontrolle der Schichteigenschaften zur Verfügung, so sind Inhomogenitäten, wie z. B. polydisperse Schalendicke oder co-existierende homogene Silica-Partikel, vermeidbar. Im Rahmen dieser Arbeit diente die SAXS-Methode der zeitlich aufgelösten Untersuchung der Beschichtung der synthetisierten Magnetit-Partikel. Die Beschichtungsreaktion erfolgte auf Basis des klassischen Stöber-Prozesses (Stöber *et al.*, 1968). In Kap. 6.3.1 wird die Vorgehensweise bei der Beschichtungsreaktion erläutert. Die Kap. 6.3.2 und 6.3.3 beschreiben die aus den zeitlich aufgelösten SAXS-Studien gewonnen Erkenntnisse zum Schalenwachstum in Abhängigkeit unterschiedlicher Reaktionsbedingungen. Im Anschluss (Kap. 6.3.4) wird außerdem ein Anwendungsbeispiel für die erzeugten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite aufgezeigt, das die Synthese einer zusätzlichen mesoporenen Silica-Schale und die Charakterisierung der Mesoporen mit Hilfe der SAXS-Kamera, umfasst. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Schalenwachstums wurden zu einem großen Teil in (Gutsche *et al.*, 2014) publiziert.

6.3.1. Vorgehensweise bei der Beschichtung des Magnetits mit Silica

Im ersten Schritt wurden 253 g Ethanol, 80 g Reinstwasser, 3,6 g Ammoniak (25 % m/m) und 4 mL Magnetit-Suspension (30 mg/mL) in einen Dreihalskolben vorgelegt. Um eine homogene Suspension zu gewährleisten, erfolgte anschließend eine 20-minütige Ultraschallbehandlung des Gemischs. Unter intensivem Rühren wurde anschließend eine definierte Menge an TEOS in den Reaktionskolben tropfenweise zugegeben. Ausgenommen der Probe T043N13-40 wurden alle Proben bei Umgebungstemperatur synthetisiert (siehe Tabelle 6.1). Die Partikelcharakterisierung erfolgte mit Hilfe der in Kap. 4.1 vorgestellten SAXS-Kamera. Zusätzlich dienten TEM-Analysen der Validierung der SAXS Ergebnisse. Die Bestimmung der Schichtdicke mittels TEM erfolgte anhand von der Analyse von mindestens 150 Partikeln.

Tabelle 6.1: Reaktionsbedingungen der untersuchten Beschichtungsreaktionen

Probenname	T_r [°C]	c_{TEOS} [mol/L]	c_{NH_3} [mol/L]	c_{EtOH} [mol/L]
T017N13-20	20	0,017	0,13	13,27
T026N13-20	20	0,026	0,13	13,25
T035N13-20	20	0,035	0,13	13,22
T043N13-20	20	0,043	0,13	13,20
T052N13-20	20	0,052	0,13	13,17
T035N06-20	20	0,035	0,06	13,20
T035N39-20	20	0,035	0,39	13,18
T043N13-40	40	0,043	0,13	13,18

6.3.2. Einfluss der TEOS-Konzentrationen auf das Schalenwachstum

Die Beschichtung der Magnetit-Partikel nach dem klassischen Stöber-Verfahren erfolgte bei unterschiedlichen TEOS-Konzentrationen im Bereich von 0,017 bis 0,052 mol/L, siehe Tabelle 6.1. Die Konzentration des Ammoniaks und Ethanols wurden dabei konstant bei $c_{\text{NH}_3} = 0,13$ mol/L bzw. $c_{\text{EtOH}} = 13,25$ mol/L gehalten. Die Untersuchung des Schalenwachstums erfolgte durch Probenahmen aus dem Semi-Batch-Reaktor bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und anschließenden SAXS-Analysen. Abbildung 6.11 zeigt exemplarisch für die TEOS-Konzentration $c_{\text{TEOS}} = 0,026$ mol/L (Probe T026N13-20, siehe Tabelle 6.1) den Verlauf der gemessenen Streukurven $I(q)$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit t_r . Bei $t_r = 0$ stellt die Streukurve (graue Punkte) den Intensitätsverlauf der unbeschichteten Magnetit-Partikel dar. Wie bereits in Kap. 6.1.2.2 erläutert wurde, deutet das Ausbleiben von Intensitätsmaxima im Falle der unbeschichteten Magnetit-Partikel auf Inhomogenitäten, wie den fraktalen Aufbau, die unförmige Geometrie oder die Polydispersität. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.12 dienen zur Interpretation der Streukurven bzw. Validierung der SAXS-Ergebnisse. Die TEM-Aufnahmen verdeutlichen nochmals den hierarchischen Aufbau der unbeschichteten Magnetit-Partikel bei $t_r = 0$. Wird TEOS tropfenweisen in den Reaktionskolben zugegeben, so startet die Beschichtungsreaktion und eine Silica-Schale bildet sich auf der Oberfläche der Fe_3O_4 -Partikel aus. Bereits 15 min nach Beginn der Zugabe ist eine deutliche Änderung im Verlauf der Streukurve im Bereich kleiner Streuvektoren zu erkennen. Nach einer Reaktionszeit von $t_r = 45$ min deutet sich ein Intensitätsmaximum im Verlauf der Streuintensität bei größeren q an. Das Intensitätsmaximum rührt aus dem Beitrag der Streuamplitude der Silica-Schale her. Die TEM-Aufnahmen belegen die Existenz der Silica-Schale bereits ab einer Reaktionszeit von 30 min (Abbildung 6.12). Des Weiteren ist eine deutliche Zunahme der Schalendicke mit steigender Reaktionszeit ebenfalls aus den TEM-Aufnahmen zu erkennen.

Als Folge des Schalenwachstums, ist eine Verschiebung des Intensitätsmaximums im Verlauf der Streukurven in Abbildung 6.11 zu beobachten. Des Weiteren deutet die

ausgeprägte Struktur des Intensitätsmaximums am Ende der Reaktion auf eine relativ enge Schalendickenverteilung, die aus einer gleichmäßigen Beschichtung des Magnetits resultiert. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.12, die die Kern-Schale-Komposite im fortgeschrittenen Reaktionsstadium zeigen (z. B. bei $t_r = 300$ min), bestätigen den gleichmäßigen Verlauf der Schale um die Magnetit-Oberfläche.

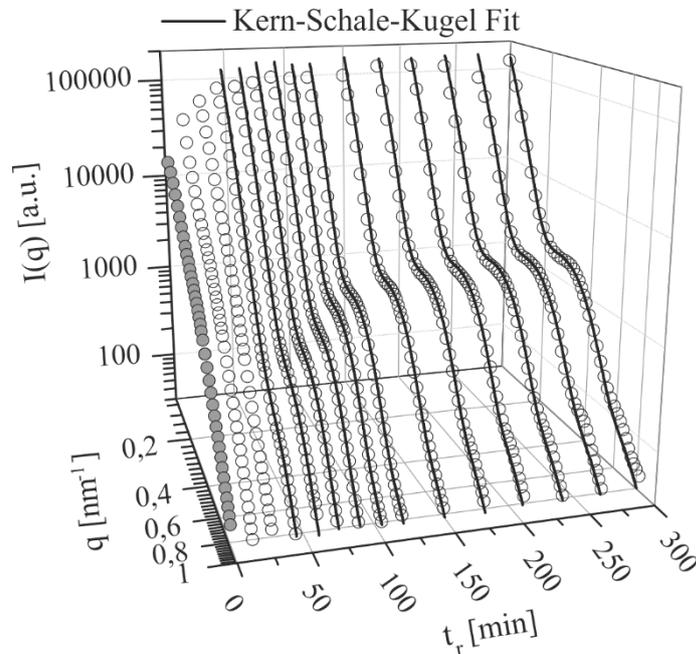


Abbildung 6.11: Streukurven $I(q)$ bei unterschiedlichen Reaktionszeiten t_r , exemplarisch für die Synthese bei $c_{\text{TEOS}} = 0,026$ mol/L (Probe T026N13-20, siehe Tabelle 6.1). Die Anpassung (schwarze Linien) der Streukurven erfolgte nach dem Modell kugelförmiger Kern-Schale-Komposite nach Gl. (6.8) (Gutsche *et al.*, 2014)

Die quantitative Interpretation der Streukurven erfolgte unter Zuhilfenahme der Gl. (6.8), die die Streuung von kugelförmigen Kern-Schale-Kompositen beschreibt (schwarze Linien in Abbildung 6.11). Wie in Kap. 6.2 erläutert, erfolgte lediglich die Anpassung der Parameter \bar{T}_s und σ_s . Der mittlere Kernradius \bar{r}_c , die Standardabweichung der Kernradienverteilung σ_c sowie die Elektronendichten $\rho_{e,c}$, $\rho_{e,s}$ und $\rho_{e,\text{solv}}$ wurden dabei konstant gehalten ($\bar{r}_c = 50$ nm, $\sigma_c = 50$ %, $\rho_{e,c} = \rho_{e,\text{Fe}_3\text{O}_4} = 114,9$ nm^{-3} , $\rho_{e,s} = \rho_{e,\text{SiO}_2} = 662$ nm^{-3} , $\rho_{e,\text{solv}} = \rho_{e,\text{H}_2\text{O}} = 334$ nm^{-3}). Die resultierenden Verläufe der mittleren Schalendicke \bar{T}_s als Funktion von t_r sind in Abbildung 6.13a für unterschiedliche TEOS-Konzentrationen dargestellt. Wie ersichtlich ist, wird die Enddicke der Schale jeweils nach einer Reaktionsdauer von etwa 360 min erreicht. Erwartungsgemäß führt eine Erhöhung der TEOS-Konzentration zur Zunahme der resultierenden Schalendicken. Folglich ist die Schalendicke über die Wahl der TEOS-Konzentration kontrollierbar.

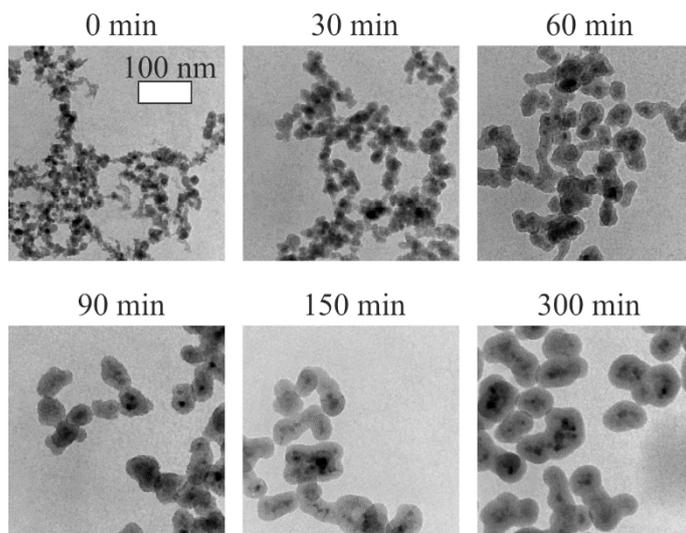


Abbildung 6.12: TEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten bei $c_{\text{TEOS}} = 0,026 \text{ mol/L}$ (Probe T026N13-20, siehe Tabelle 6.1) (Gutsche *et al.*, 2014)

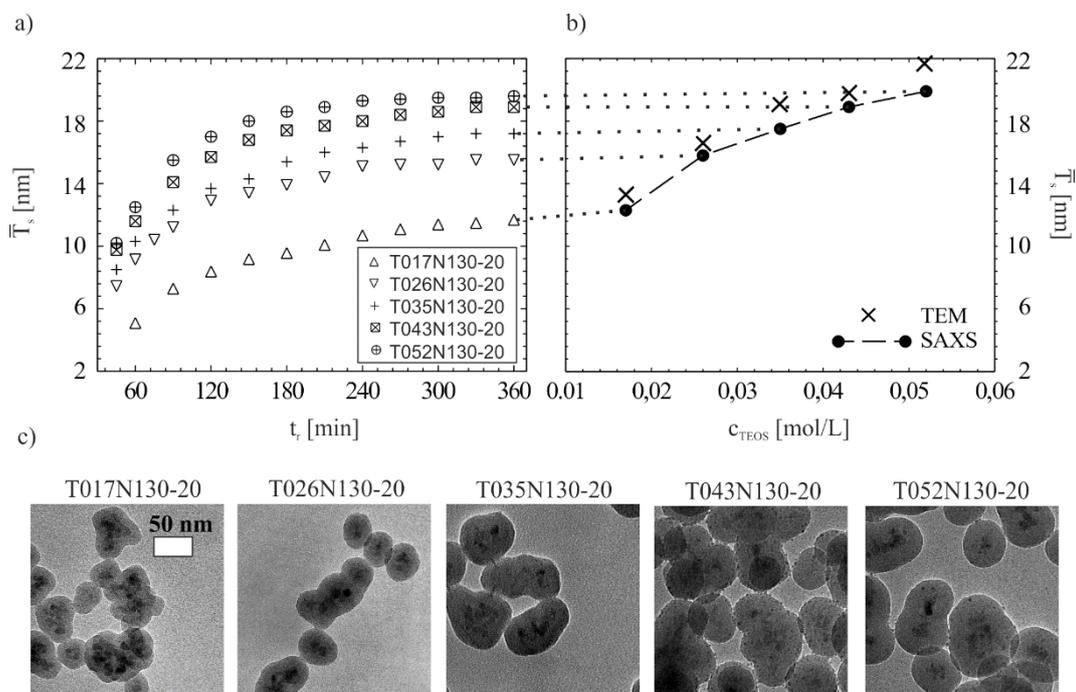


Abbildung 6.13: a) Mittlere Schalendicke \bar{T}_s , berechnet aus Streukurven als Funktion der Reaktionszeit t_r für unterschiedliche TEOS-Konzentrationen (siehe Tabelle 6.1); b) Die mittlere Schalendicke am Ende der Reaktion aus SAXS- (Punkte) und TEM-Analysen (Kreuze); c) TEM-Aufnahmen der Endprodukte bei unterschiedlichen TEOS-Konzentrationen (siehe Tabelle 6.1) (Gutsche *et al.*, 2014)

In Abbildung 6.13b sind die Endwerte von \bar{T}_s gegen die jeweilige TEOS-Konzentration aufgetragen. Zusätzlich enthält Abbildung 6.13b die geschätzte mittlere Schalendicke aus TEM-Analysen. Wie ersichtlich ist, ist eine gute Übereinstimmung der SAXS- und TEM-Ergebnisse zu verzeichnen. Dies ist insofern nicht trivial, da die Anpassung der Streukurven keine irregulären Partikelformen berücksichtigt, die in den TEM-Aufnahmen

(Abbildung 6.13c) zu erkennen sind. Die systematische Unterschätzung des mittleren Schalendicken durch SAXS im Vergleich zu TEM ist jedoch im Einklang mit den Erwartungen aus Simulationen. Wie in Kap. 6.2.1 mit Hilfe der Betrachtung ellipsoidaler Kern-Schale-Komposite hergeleitet wurde, führen elongierte Geometrien zu einer Unterschätzung der mittleren Schalendicke. Anzumerken ist außerdem, dass eine zuverlässige Größenbestimmung mittels TEM-Analysen eine sehr hohe Anzahl auszuwertender Bilder erfordert. Des Weiteren ergibt sich bei der graphischen Analyse nicht-isometrischer Partikel das Problem, dass die Schalendicke aus unterschiedlichen Orientierungen graphisch zu bestimmen ist, woraus Ungenauigkeiten resultieren können. Zusätzliche Unsicherheiten können außerdem durch die Abhängigkeit der erfassten Schalendicken vom Kontrast der TEM-Aufnahmen entstehen.

Da die SAXS-Analysen die zeitliche Änderung der mittleren Schalendicken liefern, ist eine Betrachtung der Wachstumsrate in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen möglich. Nach Sugimoto (1987) nimmt die Wachstumsrate mit Zunahme des Partikelradius ab, wenn die Wachstumskinetik erste Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration aufweist und die Diffusion der Monomere deutlich langsamer als die Reaktion abläuft (Diffusionslimitierung). Für diesen Fall gilt für die Wachstumsrate der Schalendicke der Zusammenhang:

$$\frac{\Delta \bar{T}_s}{\Delta t_r} \sim A(\bar{T}_s^{-1} + B) \quad (6.11)$$

Der Parameter A hängt vom Diffusionskoeffizienten, dem Molekulargewicht und der Konzentration der Monomere ab und der Parameter B stellt den Kehrwert der diffusiven Grenzschichtdicke dar. Abbildung 6.14 zeigt die berechneten Wachstumsraten $\Delta \bar{T}_s / \Delta t_r$, aufgetragen gegen die mittlere Schalendicke für unterschiedliche TEOS-Konzentrationen. Wie ersichtlich ist, ist die Wachstumsrate durch die initiale TEOS-Konzentration c_{TEOS} bestimmt: Je höher c_{TEOS} , desto höher die Wachstumsrate $\Delta \bar{T}_s / \Delta t_r$. Die Linien in Abbildung 6.14 repräsentieren die theoretischen Verläufe, die durch Anpassen der Parameter A und B in Gl. (6.11) berechnet wurden. Die durch Gl. (6.11) wiedergegebene Tendenz der realen Daten lässt daher eine erste Ordnung der Wachstumskinetik und Diffusionslimitierung bei der Beschichtungsreaktion vermuten.

Neben dem Verlauf der Wachstumsraten in Abbildung 6.14, liefert außerdem die zeitliche Änderung der Standardabweichung der Schalendicke σ_s weitere Hinweise hinsichtlich der Wachstumskinetik. Wie im Übersichtsartikel von Sugimoto (1987) hergeleitet ist, ist im Falle des diffusionslimitierten Wachstums eine zeitliche Abnahme der Standardabweichung σ_s zu erwarten. Dieses Phänomen, das aus der Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Partikelgröße resultiert (Abbildung 6.14), ist auch bekannt als der sog. Selbstschärfungsmechanismus (Matsoukas & Gulari, 1988, 1989, Zukoski *et al.*, 1990,

Bogush & Zukoski, 1991a, b, Boukari *et al.*, 1997a, b). In der Tat zeigen die aus den Streukurven erhaltenen Standardabweichungen σ_s eine deutliche Abnahme mit t_r (Abbildung 6.15).

Der Übersichtlichkeit halber zeigt das Diagramm in Abbildung 6.15a die Verläufe für $c_{\text{TEOS}} = 0,017, 0,026$ und $0,035$ mol/L und in Abbildung 6.15b für $c_{\text{TEOS}} = 0,043$ und $0,052$ mol/L. Wie zu erkennen ist, weisen alle Graphen zu Beginn der Reaktion einen relativ hohen Wert für σ_s auf. Dieser nimmt jedoch mit fortschreitendem Schalenwachstum kontinuierlich ab. Die Darstellung der realen Verläufe in Abbildung 6.14 durch Gl. (6.11) sowie die beobachtete „Selbstschärfung“ deuten beiderseits auf diffusionslimitiertes Wachstum erster Ordnung hinsichtlich der TEOS-Konzentration hin.

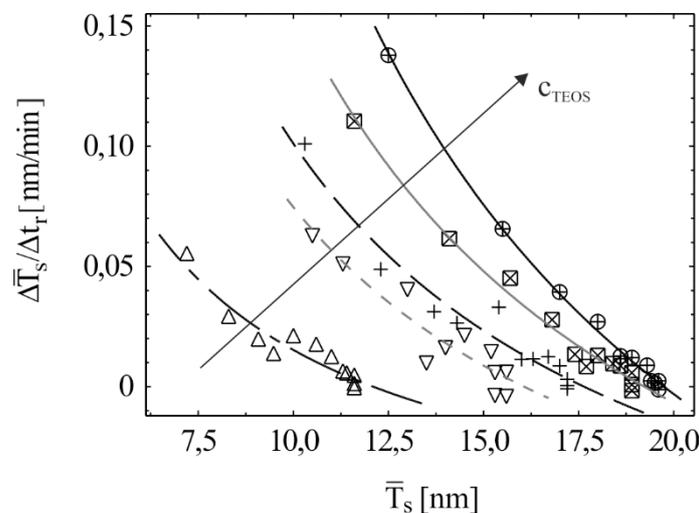


Abbildung 6.14: Wachstumsrate $\Delta\bar{T}_s/\Delta t_r$ aufgetragen gegen die mittlere Schalendicke \bar{T}_s für unterschiedliche TEOS-Konzentrationen (die unterschiedlichen Symbole stehen für die Synthesen bei verschiedenen TEOS-Konzentrationen gemäß der Legende in Abbildung 6.13a). Die Anpassungskurven stellen die theoretischen Verläufe der Wachstumsraten für eine Wachstumskinetik erster Ordnung hinsichtlich der Monomerkonzentration sowie bei Diffusionslimitierung dar (Sugimoto, 1987, Gutsche *et al.*, 2014).

Anzumerken ist, dass neben der Selbstschärfung weitere Gründe für die beobachtete Abnahme von σ_s denkbar sind. Wie in Kap. 6.2 gezeigt, weisen isometrische Geometrien, wie es bei der idealen Kugel der Fall ist, am stärksten ausgeprägte Intensitätsmaxima im Verlauf der Streukurve auf. Mit anderen Worten: Die Struktur ist weniger stark ausgeprägt, wenn die Partikelform von der idealen Kugelgeometrie abweicht. Da bei der Anpassung der Streukurven nach Gl. (6.8) keine Änderung der Partikelgeometrie berücksichtigt ist, resultiert der Strukturverlust bei den realen nicht-isometrischen Partikeln in einer überschätzten Standardabweichung (siehe bspw. Abbildung 6.9b). Tatsächlich zeigen die für den Fall bei $c_{\text{TEOS}} = 0,026$ mol/L gezeigten TEM-Aufnahmen (Abbildung 6.12), dass die Komposite zu Beginn der Reaktion stark verzweigte Strukturen in Form von Agglomeraten

darstellen. Hingegen liegen die Komposite am Ende der Beschichtung vermehrt als isolierte und deutlich weniger verzweigte Strukturen vor. Es ist daher denkbar, dass die „zunehmende Isometrie“ zu einer zusätzlichen zeitlichen Abnahme von σ_s führt.

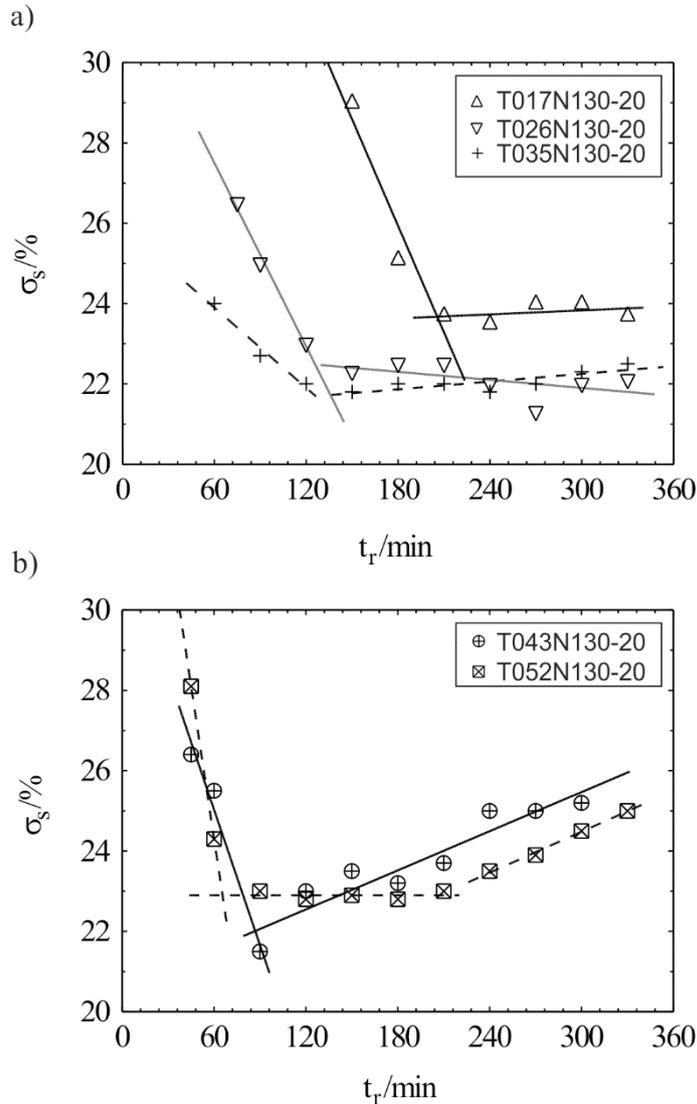


Abbildung 6.15: Aus Streukurven erhaltene Standardabweichungen der Schalendickenverteilungen σ_s gegen die Reaktionszeit t_r für a) $c_{\text{TEOS}} = 0,017, 0,026$ und $0,035$ mol/L sowie b) $c_{\text{TEOS}} = 0,043$ und $0,052$ mol/L (Gutsche *et al.*, 2014)

Es ist außerdem zu beobachten, dass sich σ_s im Falle der niedrigeren TEOS-Konzentrationen für große t_r einem konstanten Endwert nähert (Abbildung 6.15a). Im Gegensatz dazu steigt σ_s bei höheren TEOS-Konzentrationen am Ende der Reaktion wieder etwas an (Abbildung 6.15b), was auf einen Strukturverlust in der Streukurve am Ende der Reaktion zurückzuführen ist. Eine denkbare Erklärung dafür ist eine einsetzende homogene Nukleation im Falle höherer TEOS-Konzentration. Gerade bei hohen TEOS-Konzentrationen steigt die Wahrscheinlichkeit einer lokalen Überschreitung der kritischen Übersättigung, so dass parallel zur Beschichtung reine Silica-Partikel entstehen. Wie in Kap. 6.2.2

anhand theoretischer Streukurven dargelegt wurde, kann eine überlagerte Streuung durch homogene Silica-Partikel zu einem signifikanten Strukturverlust in der Streukurve führen, so dass die σ_s überschätzt wird. Tatsächlich lassen TEM-Aufnahmen der Proben T043N130-20 und T052N130-20 in Abbildung 6.13c ultrafeine Silica-Partikel vermuten, die sich auf der Oberfläche der Komposite befinden. Die Zunahme von σ_s am Ende der Reaktion ist daher ein mögliches Ergebnis von überlagerter Streuung durch homogene Silica-Partikel.

Per Definition beschreibt die Standardabweichung σ_s die Breite der Schalendickenverteilung. Wie jedoch durch Simulationen (Kap. 6.2) gezeigt wurde, zeigt die Standardabweichung eine hohe Sensitivität auf viele weitere Faktoren, wie z. B. irreguläre Geometrie und überlagerte Streuung durch homogene Silica-Partikel. Weitere Einflüsse können z. B. unberücksichtigte Dichtefluktuationen oder Entschmierungsarteffekte darstellen. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, weist die Standardabweichung σ_s aufgrund ihrer hohen Sensitivität, ein hohes Potential zur einfachen, jedoch effizienten Überwachung des Beschichtungsprozess hinsichtlich der Produkthomogenität.

6.3.3. Einfluss der Ammoniakkonzentration und Reaktionstemperatur auf das Schalenwachstum

Wie in Kap. 6.3.2 gezeigt, lässt sich eine gewünschte Schalendicke auf eine einfache Weise über die Wahl der TEOS-Konzentration steuern. Neben TEOS spielt das Ammoniak eine weitere wichtige Rolle beim Stöber-basierten Beschichtungsverfahren (Stöber *et al.*, 1968). Beispielsweise haben Deng *et al.* (2005) in ihrer Arbeit gezeigt, dass die Ammoniakkonzentration c_{NH_3} einen kritischen Wert nicht überschreiten sollte, da sonst eine homogene Nukleation, d. h. die Bildung reiner Silica-Partikel einsetzt. Auf der anderen Seite ist aus dem klassischen Stöber-Prozess bekannt, dass die Kondensationsrate stärker von c_{NH_3} abhängt als die Hydrolyserate, was im Falle niedriger c_{NH_3} Entstehung hydrolysierter Intermediate stark fördert (siehe LaMer-Modell in Kap. 3.3). Auf der anderen Seite dient Ammoniak im Stöber-Prozess zur kolloidalen Stabilisierung der Suspensionspartikel. Als Folge von zu niedriger Ammoniakkonzentration steigt daher bei der Stöber-basierten Beschichtung von Magnetit die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer homogenen Keimbildung sowie eines Sol-Gel-Übergangs (Aggregation). Daher ist während des Beschichtungsvorgangs stets zu gewährleisten, dass sich die Ammoniakkonzentration in einem Bereich bewegt, in dem eine stabile Beschichtung ohne Eintreten homogener Nukleation zu verzeichnen ist.

Die in Kap. 6.3.2 diskutierten Beschichtungsprozesse fanden bei $c_{\text{NH}_3} = 0,13$ mol/L statt. Um den Einfluss der Ammoniakkonzentration auf das Schalenwachstum zu erforschen, folgten weitere Synthesen bei $c_{\text{NH}_3} = 0,06$ mol/L bzw. $0,39$ mol/L (Tabelle 6.1, Versuche T035N06-20 und T035N39-20). Die TEOS-Konzentration betrug

hierbei $c_{\text{TEOS}} = 0,035 \text{ mol/L}$. Abbildung 6.16 zeigt für $c_{\text{NH}_3} = 0,39 \text{ mol/L}$ die aus den Streukurven erhaltenen zeitlichen Verläufe von \bar{T}_s und σ_s . Die Verläufe zeigen einen analogen Trend wie im Falle von $c_{\text{NH}_3} = 0,13 \text{ mol/L}$ (siehe Abbildung 6.13a und Abbildung 6.15a). Die ermittelten Endwerte für \bar{T}_s und σ_s weisen nur geringfügige Abweichungen auf ($\bar{T}_s = 17,5 \text{ nm} \rightarrow 18,5 \text{ nm}$ und $\sigma_s = 22 \% \rightarrow 24\%$). Des Weiteren belegt die TEM-Aufnahme in Abbildung 6.16, dass die Beschichtung der Magnetit-Partikel bei $c_{\text{NH}_3} = 0,39 \text{ mol/L}$ erfolgreich war, d. h. die kritische Obergrenze der Ammoniakkonzentration wurde nicht überschritten. Anzumerken ist jedoch, dass nach einer Erhöhung der Ammoniakkonzentration von 0,13 auf 0,39 mol/L die Wachstumsrate deutlich zunimmt, was auf die katalytische Funktion des Ammoniaks rückzuführen ist.

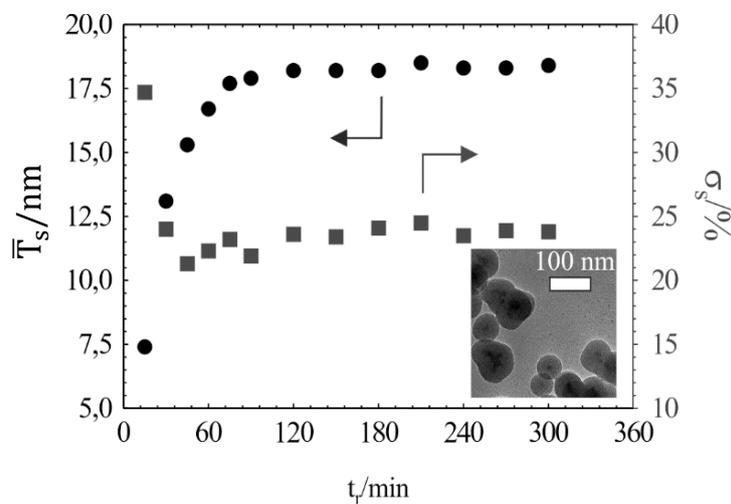


Abbildung 6.16: Aus Streukurven erhaltene zeitliche Verläufe der mittleren Schalendicke (schwarze Punkte) \bar{T}_s und Standardabweichung σ_s (graue Quadrate) und eine TEM-Aufnahme des Endprodukts bei einer Ammoniakkonzentration von $c_{\text{NH}_3} = 0,39 \text{ mol/L}$ (Gutsche *et al.*, 2014).

Das Herabsetzen der Ammoniakkonzentration von 0,13 mol/L auf 0,06 mol/L führte hingegen zu einem veränderten Verläufen der Streukurven. Wie in Abbildung 6.17 dargestellt ist, nahm die Intensität mit fortschreitender Reaktion zwar zu. Die Ausbildung eines Intensitätsmaximums wie im Falle höherer c_{NH_3} blieb jedoch aus. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 6.17 zeigt, dass neben den Zielkompositen verzweigte Strukturen im untersuchten System vorliegen. Bei diesen handelt es sich um Silica-Partikel, die aufgrund von homogener Keimbildung parallel zur Beschichtungsreaktion entstanden sind. Die Ursache für die gegenseitige Vernetzung der Silica-Partikel ist in der niedrigen Ammoniakkonzentration zu vermuten, bei der die Keimbildung sowie der Sol-Gel-Übergang begünstigt sind.

Der Einfluss der homogenen Keimbildung auf den Verlauf der Streuintensität wurde bereits im Zusammenhang mit den simulierten Streukurven in Kap. 6.2.2 diskutiert. Wie

mittels der Simulationen gezeigt wurde (siehe Abbildung 6.10), führen bereits geringe Anteile homogener Silica-Partikel im System zu einer signifikanten Verschmierung der Intensitätsmaxima. Das Ausbleiben der Intensitätsmaxima in Abbildung 6.17 ist folglich der Co-Existenz der verzweigten Silica-Partikel zuzuschreiben.

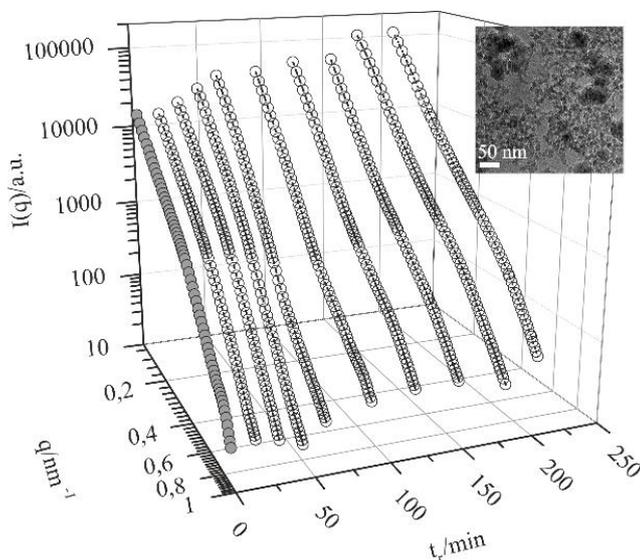


Abbildung 6.17: Gemessene Streukurven $I(q)$ bei unterschiedlichen Reaktionszeiten t_r für $c_{\text{NH}_3} = 0,06 \text{ mol/L}$ und TEM-Aufnahme des Endprodukts (Gutsche *et al.*, 2014)

Neben der Ammoniakkonzentration stellt die Reaktionstemperatur T_r einen weiteren wichtigen Prozessparameter dar, da er u. a. die Kinetik der ablaufenden Teilschritte wie Diffusion und Schalenwachstum stark beeinflusst. Um den Effekt der Reaktionstemperatur zu erforschen, erfolgte eine weitere Beschichtung von Magnetit-Partikeln bei einer Temperatur von $T_r = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabelle 6.1, Versuch T043N13-40). Die dazugehörigen Streukurven sind in Abbildung 6.18a als Funktion der Reaktionszeit t_r aufgezeigt. Wie zu erkennen ist, zeigen die Streukurven nach Initiierung der Beschichtungsreaktion ein Intensitätsmaximum auf. Mit fortschreitender Reaktion verliert die Streukurve jedoch an Struktur, so dass das Intensitätsmaximum am Ende des Beschichtungsprozesses kaum zu erkennen ist.

Das Modell kugelförmiger Kern-Schale-Komposite diene hierbei wieder zur Anpassung der Streudaten und liefert die Parameter \bar{T}_s und σ_s , die in Abbildung 6.18b gegen t_r aufgetragen sind. Wie zu erkennen ist, nimmt \bar{T}_s mit fortschreitender Reaktion zu bis der Endwert erreicht ist ($\bar{T}_s \approx 14,7 \text{ nm}$). Im Gegensatz zu den Versuchen bei Umgebungstemperatur (Abbildung 6.15) resultiert aus dem Strukturverlust der Streukurven bei $T_r = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 6.18a) eine deutliche Zunahme der Standardabweichung σ_s mit zunehmender Reaktionszeit t_r . Ähnlich wie bei der Beschichtung bei niedrigen c_{NH_3} (siehe Abbildung 6.17), deuten die TEM-Aufnahme in Abbildung 6.18b auch in diesem Fall darauf, dass die Beschichtungsreaktion durch eine homogene Keimbildung überlagert war, da Komposite

und reine Silica-Partikel nebeneinander vorliegen. Es ist anzumerken, dass die Silica-Partikel in diesem Fall nicht in Form von Aggregaten, sondern als kolloidal stabile Sol-Partikel vorliegen, was auf die stabilisierende Wirkung des Ammoniaks zurückzuführen ist.

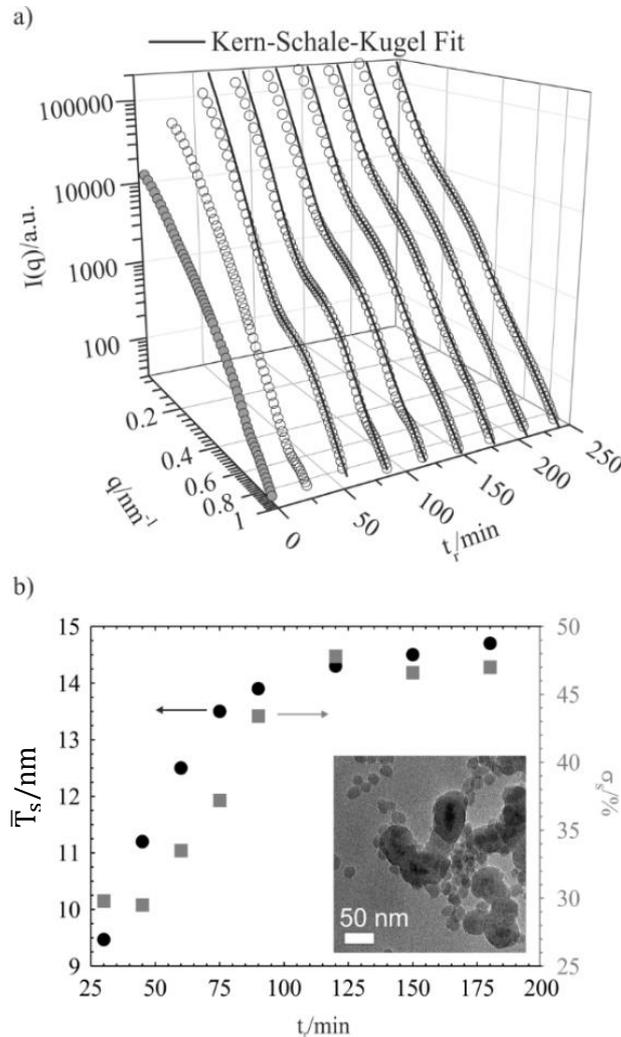


Abbildung 6.18: a) Gemessene Streukurven $I(q)$ bei einer Reaktionstemperatur $T_r = 40\text{ °C}$; b) Die resultierende mittlere Schalendicke (schwarze Punkte) \bar{T}_s und Standardabweichung σ_s (graue Quadrate) aufgetragen gegen die Reaktionszeit t_r sowie die TEM-Aufnahme des Endprodukts (Gutsche *et al.*, 2014)

6.3.4. Erzeugung geordneter Mesoporen und deren Charakterisierung

Wie eingangs erwähnt, erfüllt die kompakte Silica-Schale der hergestellten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite in diversen Anwendungen unterschiedliche Funktionen, wie z. B. die kolloidale und chemische Stabilisierung der Magnetit-Kerne. Des Weiteren ermöglicht die hohe Hydroxyl-Oberflächengruppendichte der Silica-Schale eine einfache Funktionalisierung, die bspw. das Aufbringen einer weiteren Silica-Schale mit geordneten Mesoporen definierten Durchmessers erlaubt. Im Rahmen dieses Teilkapitels wird anhand einer beispielhaften Synthese gezeigt, dass die hergestellten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite als Grundlage für die Erzeugung einer mesoporösen Schale genutzt werden können.

Die Herstellung der zusätzlichen mesoporösen Schale wurde mit Hilfe des Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) realisiert. Das templatbasierte Verfahren ist bereits in unterschiedlichen Artikeln beschrieben (Deng *et al.*, 2005, Zhao *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2011, Rosenholm *et al.*, 2011, Caruana *et al.*, 2012). In dieser Arbeit erfolgte die Aufbringung der zusätzlichen, mesoporösen Schale in einem Dreihalskolben, in den 142 g Ethanol, 240 g Reinstwasser, 2,72 g Ammoniak (25 %-ig) und 0,5 g CTAB vorgelegt und 10 min gerührt wurden. Nach der Zugabe von 4 mL des Ferrofluids (Probe T017N13-20, siehe Tabelle 6.1), wurde die Suspension für ca. 1 h gerührt, um die Anknüpfung der CTAB-Molekülköpfe an die Silica-Oberfläche der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite zu gewährleisten. Die Synthese der mesoporösen Schale wurde anschließend durch die tropfenweise Zugabe von 0,28 g TEOS in das Reaktionsgefäß initiiert. Um lokale Konzentrationsüberhöhungen und damit unerwünschte homogene Keimbildung zu vermeiden, erfolgte das Zutropfen des TEOS bei einer relativ geringen Zutropfgeschwindigkeit (Zutropfdauer > 120 s).

Die an die Silica-Oberfläche aufgebrauchten CTAB-Moleküle fungieren als Strukturbildner, wobei sich nach Zugabe von TEOS eine Silica-Matrix um die kettenartigen CTAB-Molekülschwänze bildet. Nach Entfernen des Strukturbildners am Ende der Reaktion (bspw. durch Ätzen oder Kalzinieren) verbleiben Hohlräume in Form definierter zylindrischer, regelmäßig angeordneter Poren. Die Art des Strukturbildners (hier CTAB) beeinflusst die Dicke der porösen Silica-Schale sowie die Porengröße (Yoon *et al.*, 2007). Die Verwendung von CTAB als Strukturbildner resultiert in senkrecht zur Oberfläche, in regelmäßigen Abständen angeordneten Mesoporen (Sing *et al.*, 1985). Für Anwendungen wie z. B. in der Separationstechnik oder zum Wirkstofftransport spielt dies eine wichtige Rolle, da auf diese Weise ein ungehinderter und definierter Zugang zum Poreninnern gewährleistet werden kann.

Dass die SAXS-Kamera sich als nützlich zur Charakterisierung der Porengröße der mesoporösen Komposite ($\text{mpFe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) erweist, zeigt Abbildung 6.19a. In diesem ist die Streukurve der Komposite vor (leere Kreise) und nach (gefüllte Kreise) der Aufbringung einer mesoporösen Schale dargestellt. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 6.19b zeigt ein typisches Bild der hergestellten $\text{mpFe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite. Im Innern der Partikel sind die $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite zu erkennen, während die äußere Schicht deutlich die zusätzliche Silica-Schale mit den geordneten Mesoporen darstellt. Während die TEM-Aufnahmen qualitative Rückschlüsse hinsichtlich der Partikeleigenschaften erlauben, lassen sich quantitative Informationen aus den SAXS-Streukurven in Abbildung 6.19a ermitteln. Wie ersichtlich ist, zeigt die Streukurve der Partikel vor Aufbringung der zusätzlichen mesoporösen Schale das typische Intensitätsmaximum (Nebenmaximum), das bereits in Kap. 6.3.2 diskutiert wurde. Die Anpassung der Streukurve mit Gl. (6.8) bzw. die graphische Analyse der TEM-Aufnahmen resultiert in einer mittleren Schalendicke \bar{T}_s zwischen

13 und 14 nm (siehe Abbildung 6.13, Probe T017N13-20). Nach Aufbringen der zusätzlichen mesoporösen Schale ist das Intensitätsmaximum nur noch andeutungsweise zu erkennen. Der Strukturverlust ist dadurch zu erklären, dass die durch die Mesoporen eingebrachte Oberfläche gemäß dem Porod-Gesetz nach Gl. (2.23) signifikant zur Streuung beiträgt und das Intensitätsmaximum überlagert.

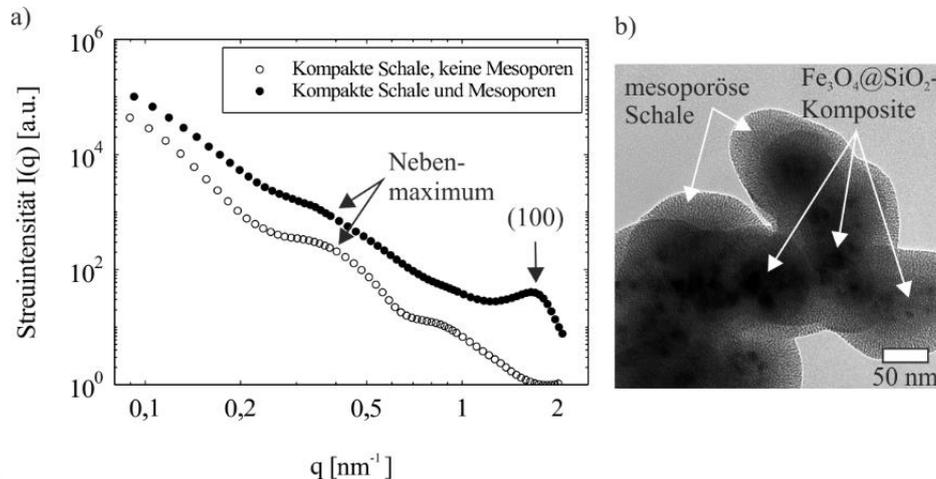


Abbildung 6.19: a) Streukurve von Kern-Schale-Komposite vor und nach Aufbringen einer zusätzlichen Silica-Schale mit geordneten Mesoporen sowie b) eine TEM-Aufnahme der mesoporösen Komposite

Des Weiteren ist im Bereich großer q ein zusätzliches Maximum zu erkennen, was auf Interferenzeffekte durch die hoch-geordneten Mesoporen zurückzuführen ist. Ein Vergleich mit Röntgenkleinwinkel-Diffraktogrammen des Materials MCM-41, das ebenfalls CTAB als Strukturbildner nützt, zeigt, dass das Maximum aus der parallelen Anordnung der zylindrischen Mesoporen herrührt (Li *et al.*, 2003). Aus der Position des Maximums ($q \approx 1,7 \text{ nm}^{-1}$) resultiert nach der Bragg-Gleichung (Gl. (2.3)) eine Strukturgröße von 3,7 nm, was der (100)-Ebene der zylindrischen Poren zugeordnet werden kann (Selvam *et al.*, 2001). Die (100)-Ebene resultiert im Falle der $\text{mpFe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Komposite aus dem Abstand zweier benachbarter Porenzentren und hängt damit mit dem Porendurchmesser zusammen.

6.4. Zusammenfassung - Magnetit-Silica-Komposite

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der Erforschung des Beschichtungsprozesses von Magnetit-Partikeln mit Silica, wobei die zeitlich aufgelöste SAXS-Analyse zur Bestimmung der mittleren Schalendicke als Funktion der Reaktionszeit im Vordergrund stand. Das angewandte Beschichtungsverfahren beruht auf dem klassischen Sol-Gel-Prozess nach Stöber *et al.* (1968).

Bisherige Untersuchungen der Schalendicken von $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Kompositen basieren meist auf der off-line Analyse von TEM-Aufnahmen bzw. auf der indirekten Korrela-

tion der Reaktionsparameter mit anwendungsspezifischen Größen, wie z. B. der resultierenden Magnetisierbarkeit (siehe z. B. die Arbeit von Caruana *et al.* (2012)). Im Rahmen dieses Kapitels wurde gezeigt, dass die SAXS-Messtechnik in der Lage ist, die mittlere Schalendicke während der Synthese zu verfolgen. Basierend auf den SAXS-Analysen lassen sich zum einen Aussagen über die Partikelwachstumskinetik treffen (erste Ordnung in c_{TEOS} , diffusionslimitiert). Zum anderen wurde demonstriert, dass die Schalendicke in einem weiten Bereich über die TEOS-Konzentration gezielt einstellbar ist.

Neben der Bestimmung der Schalendicke aus SAXS-Kurven, erlaubt die SAXS-Kamera außerdem eine Prozesskontrolle. Wie in Kap. 6.2 mit Hilfe von Simulationen theoretischer Streukurven von Kern-Schale-Kompositen, deren Eigenschaften vom idealisierten Modell kugelförmiger Komposite abweichen, hergeleitet wurde, stellt insbesondere die Standardabweichung der Schalendickenverteilung eine sensitive Größe dar und ermöglicht die Beurteilung der Partikelhomogenität. Die Betrachtung der zeitlichen Abhängigkeit der Standardabweichung während des Beschichtungsvorgangs ermöglichte tatsächlich die Feststellung von Inhomogenitäten (unerwünschte Silica-Partikel) im Falle nicht optimaler Reaktionsbedingungen (z. B. zu hohe Temperatur).

Des Weiteren wurde gezeigt, dass synthetisierten Fe_3O_4 -Komposite zur weiteren Funktionalisierung im Hinblick auf spezifische Anwendungen (z. B. in der Bioseparation) geeignet sind. Anhand des templatbasierten Verfahrens wurde eine zusätzliche mesoporöse Silica-Schale hergestellt. Der mittels der SAXS-Kamera bestimmte Porenabstand ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die SAXS-Kamera ein geeignetes Instrument zur Erforschung von Partikelwachstum darstellt. Neben der Untersuchung des Wachstums von Silica-Multipletten durch Goertz *et al.* (2012) konnte hiermit ein weiteres Anwendungsfeld, das der Kern-Schale-Komposite, zeitlich aufgelöst erforscht werden (Gutsche *et al.*, 2014).

7. Erfassung absoluter Streuintensität

Neben der Erforschung des Partikelwachstums in nass-chemischen Syntheseprozessen mit Hilfe der SAXS-Methode, liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Weiterentwicklung der SAXS-Kamera. Die bisher durgeführten SAXS-Studien von nanostrukturierten Partikelsystemen durch Goertz (2011) sowie die gezeigten Untersuchungen in Kap. 5 und 6 erfolgten auf der Basis von relativen Streuintensitäten, die bspw. eine Aussage über die Größenverteilung der untersuchten Partikel erlauben (Goertz *et al.*, 2009, Goertz *et al.*, 2012, Tarasov *et al.*, 2013, Gutsche *et al.*, 2014, Gutsche *et al.*, 2015). Dass die Bestimmung der sog. absoluten Streuintensitäten (siehe Kap. 2.6) oftmals einen tiefergehenden Einblick in komplexe, messtechnisch nur bedingt zugängliche Prozesse, wie die Partikelbildung und das Partikelwachstum, ermöglicht, zeigen zahlreiche Studien (Shieh *et al.*, 2002, Caetano *et al.*, 2014, Pontoni *et al.*, 2002). Die Weiterentwicklung der SAXS-Kamera umfasst daher die Realisierung der quantitativen Erfassung von absoluten Streuintensitäten und ist Bestandteil dieses Kapitels.

Im Rahmen dieses Kapitels wird zum einen die Kalibriermethode erarbeitet, die für die quantitative Erfassung absoluter Streuintensitäten mittels der SAXS-Kamera erforderlich ist (Kap. 7.1). Die Problemstellungen, die bei der Erfassung absoluter Streuintensitäten mittels des IP-Detektors funktionsbedingt gegeben sind, die Vorgehensweise bei der Datenauswertung sowie die eigentliche Kalibrierung des IP-Detektors sind Bestandteil der nachfolgenden Kap. 7.1.2 bis 7.1.4. Zum anderen beinhaltet dieses Kapitel die Erprobung der SAXS-Kamera bei der Erfassung absoluter Streuintensitäten in einem realen, nass-chemischen Syntheseprozess (Kap. 7.2). Hierzu dient das klassische Stöber-Verfahren, dessen Durchführung bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen eine Validierung der absoluten Streuintensitäten erlaubt. Die aus den SAXS-Untersuchungen auf absoluter Intensitätskala gewonnenen Erkenntnisse sind in den Kap. 7.2.1 und 7.2.2 dargestellt. In Kap. 7.3 erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse sind zu Teilen in (Gutsche *et al.*, 2016) veröffentlicht.

7.1. Kalibrierung der Imaging Plate

7.1.1. Problemstellung bei der Erfassung absoluter Streuintensitäten

Die Berechnung der absoluten Streuintensität (=differentieller Streuquerschnitt, siehe Kap. 2.6) aus experimentellen Streukurven erfordert die Kenntnis über den Zusammenhang zwischen dem detektierten Signal eines Detektorpixels und der absoluten Intensität des untersuchten Stoffsystems. Dieser Zusammenhang ist über eine Kalibrierung des Detektors zu ermitteln. Wie aus mehreren Forschungsarbeiten bekannt ist, weist der in dieser Arbeit eingesetzte IP-Detektor (BAS2500, FUJI) einen sehr großen dynamischen Sig-

nalbereich auf (Miyahara *et al.*, 1986, Bergmann *et al.*, 2000). Gerade für die Kleinwinkelstreuung ist dies von großem Vorteil, da die Intensitätsverläufe oftmals eine starke q -Abhängigkeit aufweisen, z. B. in der Form $I \sim q^{-4}$, siehe Gl. (2.23). Weitere Vorteile von IPs sind die hohe Auflösung (25 μm Pixelgröße), die praktisch unbegrenzte Zählrate sowie die Realisierbarkeit sehr großer Detektionsflächen. Letztere erlaubt die Durchführung von Studien, die die simultane Erfassung der Klein- und Weitwinkelstreuung (SWAXS) erfordern, um partikel- und kristallstrukturspezifische Parameter aus einer einzigen Streukurve zu bestimmen (Guo, Gutsche, Wagner, *et al.*, 2013, Guo, Gutsche & Nirschl, 2013, Guo, Gao, *et al.*, 2015, Guo, Wagner, *et al.*, 2015).

Zwar bietet der IP-Detektor zahlreiche Vorteile, jedoch ist der Detektionsvorgang sowie der anschließende Ausleseprozess begleitet von diversen ungewollten Nebeneffekten, wie z. B. die thermische Relaxation, die zu einer spontanen Lumineszenz und damit zur zeitlichen Abnahme des detektierten Signals führt (Mori *et al.*, 1994). Die Abnahmerate des Signals ist außerdem abhängig von der Umgebungstemperatur und der individuellen Zusammensetzung der IP. Des Weiteren ist die Reproduzierbarkeit genauer Auslesezeiten und Alterungseffekte der IP sowie des Scanners oftmals problematisch bei der akkuraten Signalerfassung. Zusätzliche Verfälschung des Messsignals resultiert außerdem durch mögliche zeitliche Schwankungen der Laserleistung sowie der Versorgungsspannung des Scanners, was zu einer mehr oder minder starken, örtlichen Abhängigkeit der Detektoreffizienz führt. Ist es das Ziel absolute Intensitäten zu bestimmen, so sind die mit den ungewollten Nebeneffekten verbundenen Fehler zu minimieren.

In der Arbeit von Cookson (1998) wird ein statistischer Ansatz beschrieben, der es ermöglicht Pixelwerte eines IP-Detektors in die absolute Intensität umzuwandeln (Cookson, 1998). Dieser Ansatz beruht auf der numerischen Berechnung eines Kalibrierfaktors (engl.: calibration factor, CF). In die Berechnung von CF fließen unterschiedliche statistische Ereignisse ein, die während der Detektion und des Auslesens stattfinden. Zu diesen Ereignissen gehören u. a. die Vorgänge wie Absorption von Photonen, Photostimulation in der IP, Emission von Photoelektronen und die Verstärkung in der Photomultiplier Tube (PMT) des Scanners. Die direkte Berechnung eines Kalibrierungsfaktors nach Cookson (1998) erfordert folglich statistische Informationen über die zahlreichen, komplexen Teilprozesse.

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung von CF bieten *sekundäre Standards* mit bekannter absoluter Streuintensität. Oftmals werden reine Flüssigkeiten oder monodisperse Proteine als Referenzmaterialien zur Kalibrierung eingesetzt (Kratky *et al.*, 1966, Pilz & Kratky, 1967, Pilz, 1969, Hendricks *et al.*, 1974, Dingenouts *et al.*, 1999, Orthaber *et al.*, 2000, Dreiss *et al.*, 2006, Mylonas & Svergun, 2007, Akiyama, 2010, Ohta *et al.*, 2014). Da solche Standards jedoch sehr schwach streuende Stoffsysteme darstellen, resultieren Ungenauigkeiten, die lediglich durch sehr lange Messzeiten oder durch den Einsatz von

intensiven, synchrotronbasierten Röntgenquellen kompensiert werden können. Eine Alternative zu reinen Flüssigkeiten oder Proteinen bieten Silica-Sole (Russell, 1983, Russell *et al.*, 1988, Dreiss *et al.*, 2006, Qiu *et al.*, 2006). Diese weisen im Vergleich zu reinen Flüssigkeiten und Proteinen eine deutlich höhere Streuintensität und daher ein deutlich höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei bereits kurzen Messzeiten auf.

Nur wenige Literaturstellen sind zu finden, in denen explizit auf die quantitative Erfassbarkeit von absoluten Streuintensitäten mittels eines IP-Detektors eingegangen wird, wie z. B. die Studien von Orthaber *et al.* (2000) oder Mylonas und Svergun (2007). In jenen Studien dienten jedoch reine Flüssigkeiten bzw. Standardproteine als Referenzmaterial zur Berechnung des Kalibrierfaktors, so dass folglich sehr lange Messzeiten bzw. der Einsatz von synchrotronbasierter Strahlung von Nöten waren. In den folgenden Teilkapiteln wird die auf unterschiedlichen Silica-Solen basierte Kalibrierung des IP-Detektors zur Erfassung absoluter Streuintensitäten behandelt. Es wird gezeigt, dass die Verwendung der Silica-Sole auch bei laborbasierten Röntgenquellen nur relativ kurze Messzeiten für eine zuverlässige Kalibrierung des IP-Detektors erfordert. Die zuverlässige Kalibrierung beinhaltet eine Normierung der Streuintensitäten auf die transmittierte Primärstrahlintensität. Diese erlaubt es, den beschriebenen Fehlerquellen (z. B. thermische Relaxation des detektierten Signals oder schwierige Reproduzierbarkeit der Auslesezeiten) vorzubeugen, so dass eine akkurate Bestimmung von absoluten Streuintensitäten mittels des IP-Detektors möglich ist (Mori *et al.*, 1994, Cookson, 1998).

7.1.2. Normierung der Streuintensität

Der Schwerpunkt von Kap. 7.1 liegt in der Herleitung des Zusammenhangs zwischen der experimentellen Streuintensität, die der IP-Detektor liefert, und der absoluten Streuintensität. Dies beinhaltet die unterschiedlichen Einzelschritte bei der dazugehörigen Datenauswertung, wie z. B. die Berechnung der Streukurve aus den Graustufenbildern, die Normierung der Streukurven auf die transmittierte Primärstrahlintensität, die Untergrundkorrektur und die Entschmierung der Streudaten. Im Folgenden wird die Normierungsprozedur im Detail behandelt, da diese eine entscheidende Voraussetzung zur akkuraten Bestimmung von absoluten Streuintensitäten mittels des IP-Detektors darstellt.

Im Allgemeinen führt die Verwendung eines strichförmigen Primärstrahlprofils zum Strukturverlust in der gemessenen Streukurve, auch bekannt als Verschmierung (siehe Kap. 4.3). In Anlehnung an die Darstellung von Dreiss *et al.* (2006) lautet der Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten, längenverschmierten Streuintensität $J_{Pr}(q)$ und dem differentiellen Streuquerschnitt $(\overline{d\Sigma/d\Omega})_{Pr}(q)$ folgendermaßen:

$$J_{Pr}(q) = \hat{I}_0 A_{Pr} d_{Pr} T_{Pr} \eta_{eff} \Delta\Omega t_m \left(\frac{\overline{d\Sigma}}{d\Omega} \right)_{Pr}(q) \quad (7.1)$$

Hierin bezeichnet \hat{I}_0 die Primärstrahlintensität in den Einheiten Photonen/s/cm², t_m die Messzeit, A_{Pr} den durch den Strahl erfassten Probenquerschnitt, η_{eff} die Detektoreffizienz, d_{Pr} die Dicke und T_{Pr} die Transmission der untersuchten Probe. Der von einem Detektorpixel, das die Fläche A_D aufweist und sich im Abstand D_{sd} zur Probe befindet, erfasste Raumwinkel $\Delta\Omega = A_D/D_{sd}^2$ spiegelt die Detektorauflösung wider. Die durch die Probe und den semi-transparenten Primärstrahlblocker (siehe Kap. 4.1) transmittierte Primärstrahlintensität beträgt

$$P_0 = \hat{I}_0 T_{Pr} T_b \eta_{eff} t_m. \quad (7.2)$$

Mit dem Parameter T_b wird in Gl. (7.2) die Transmission des semi-transparenten Primärstrahlblockers berücksichtigt.

Abbildung 7.1a zeigt ein exemplarisches Längenprofil des Primärstrahls für reines Wasser. Die Messzeit betrug hierbei $t_m = 180$ s. Das zusätzlich dargestellte Graustufenmuster zeigt das vom Scanner ausgelesene Rohbild. In diesem lässt sich der Primärstrahl (transmittierte Primärstrahlintensität) und ein Teil des Streumusters (Streuintensität) erkennen. Die horizontale Koordinate ist gekennzeichnet durch den Parameter l (Länge) und die vertikale durch den Parameter h (Höhe), wobei h nach dem Zusammenhang

$$q \approx \frac{2\pi}{\lambda D_{sd}} h \quad (7.3)$$

mit dem Streuvektor q korreliert. Der Schwerpunkt des Primärstrahls liegt definitionsgemäß bei $l = 0$ und $h = 0$. Das Primärstrahlprofil in Abbildung 7.1a stellt folglich der Intensitätsverlauf $I(l, h = 0)$ dar. Die horizontale Ausdehnung des Primärstrahl weist eine Gesamtlänge von etwa 40 mm auf, wobei der Bereich der Länge $L = 12$ mm um $l = 0$ ein annähernd konstantes Plateau aufweist. Die Integration über den konstanten Bereich ergibt den Verlauf der längenverschmierten Streukurve $J_s(h)$, der in Abbildung 7.1b aufgezeigt ist. Der transmittierte Primärstrahl bei $h = 0$ lässt sich mit guter Näherung durch eine Gauß-Funktion approximieren.

Die Fläche unter der Gauß-Funktion dient als Primärstrahlintensität P_0 nach Gl. (7.2) und schließlich der Normierung der gemessenen Streuintensität $J_{Pr}(h)$ auf die transmittierte Primärstrahlintensität gemäß der folgenden Beziehung:

$$J_{Pr,n}(q) = \frac{J_{Pr}(q)}{P_0} = \frac{A_{Pr} d_{Pr} \Delta\Omega}{T_b} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Pr}(q) \quad (7.4)$$

In Gl. (7.4) wurde $J_{Pr}(q)$ und P_0 durch die Ausdrücke in Gl. (7.1) bzw. (7.2) ersetzt. Da die Primärstrahlintensität und $J_{Pr}(q)$ simultan erfasst werden, sind die Parameter \hat{I}_0 , T_{Pr} , η_{eff} und t_m in den Gl. (7.1) und (7.2) identisch und kürzen sich durch die Normierung raus.

Hieraus folgt, dass Unsicherheiten, wie z. B. die durch thermische Relaxation des Messsignals oder durch schwierige Reproduzierbarkeit exakter Auslesezeiten, auftreten können, auf eine einfache Weise effizient vermieden werden können (Mori *et al.*, 1994, Cookson, 1998).

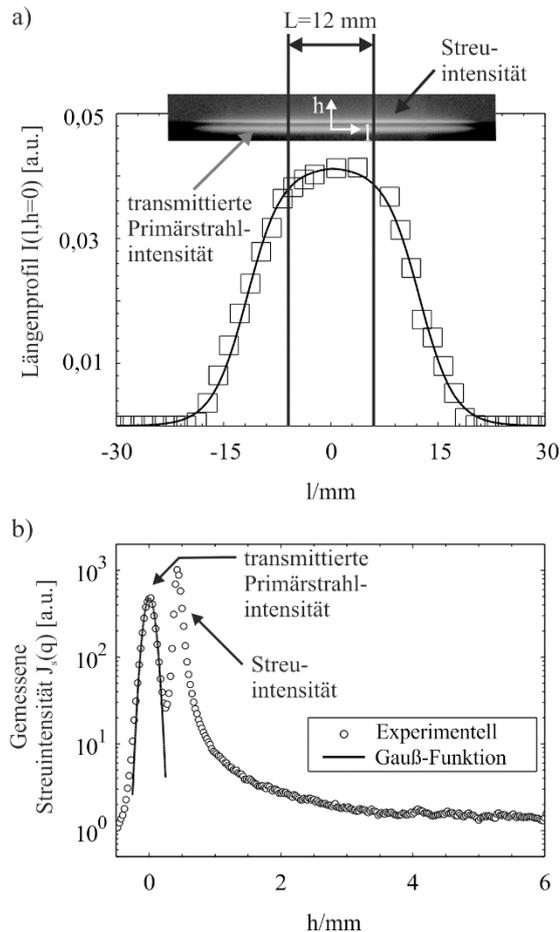


Abbildung 7.1: a) Exemplarisches Graustufenmuster, das ein ausgelesenes Rohbild vom reinen Wasser darstellt. Zu erkennen ist die transmittierte Primärstrahl- und Streuintensität. Die Parameter h und l definieren die Höhen- und Längenkoordinate des Graustufenmusters. Der Verlauf von $I(l, h = 0)$ beschreibt das Längenprofil des Primärstrahls; b) Die aus der Integration über dem annähernd konstanten Plateau der Länge $L = 12 \text{ mm}$ erhaltene Intensität $J_{Pr}(h)$ und der Gauß-Fit (schwarze Kurve) zur Ermittlung der transmittierten Primärstrahlintensität (Gutsche *et al.*, 2016) [Reproduced with permission of the International Union of Crystallography]

Zur Veranschaulichung der Normierungsprozedur dient Abbildung 7.2a. Diese zeigt exemplarisch die Streukurve des leeren Probenhalters bei unterschiedlichen Messzeiten im Bereich $30 < t_m/s < 600 \text{ s}$. Die erhaltenen Intensitätsverläufe liegen mit steigender Messzeit erwartungsgemäß bei höheren Werten. Im Fall der höchsten Messzeit (600 s) wurde die Obergrenze des IP-Detektors (Sättigung) erreicht und ist im Bereich $h \approx 0,5 \text{ mm}$ in Form eines Plateaus deutlich zu erkennen. Die untere Detektionsgrenze des IP-Detektors ist bspw. für den Fall der niedrigsten Messzeit ($t_m = 30 \text{ s}$) bei etwa $h \approx 3 \text{ mm}$ zu finden. Wie in Abbildung 7.2b zu sehen ist, zeigt das Messsignal sowohl in der

Nähe der Sättigungsgrenze als auch im Bereich der unteren Detektionsgrenze eine lineare Abhängigkeit von t_m , was den großen dynamischen linearen Bereich (fünf Dekaden) des IP-Detektors widerspiegelt. Abbildung 7.2c zeigt den Einfluss der Normierung auf die transmittierte Primärstrahlintensität. In dem in grau hervorgehobenen Intensitätsbereich liegen die normierten Streukurven praktisch übereinander. Dies entspricht dem in Gl. (7.4) vorhergesagten Trend, d. h. die normierte Streukurve zeigt in einem weiten Bereich einen von t_m unabhängigen Verlauf. Unsicherheiten, wie z. B. Messzeitschwankungen werden erwartungsgemäß durch die Normierung kompensiert und mögliche Fehlerquellen bei der Erfassung der absoluten Intensität vermieden.

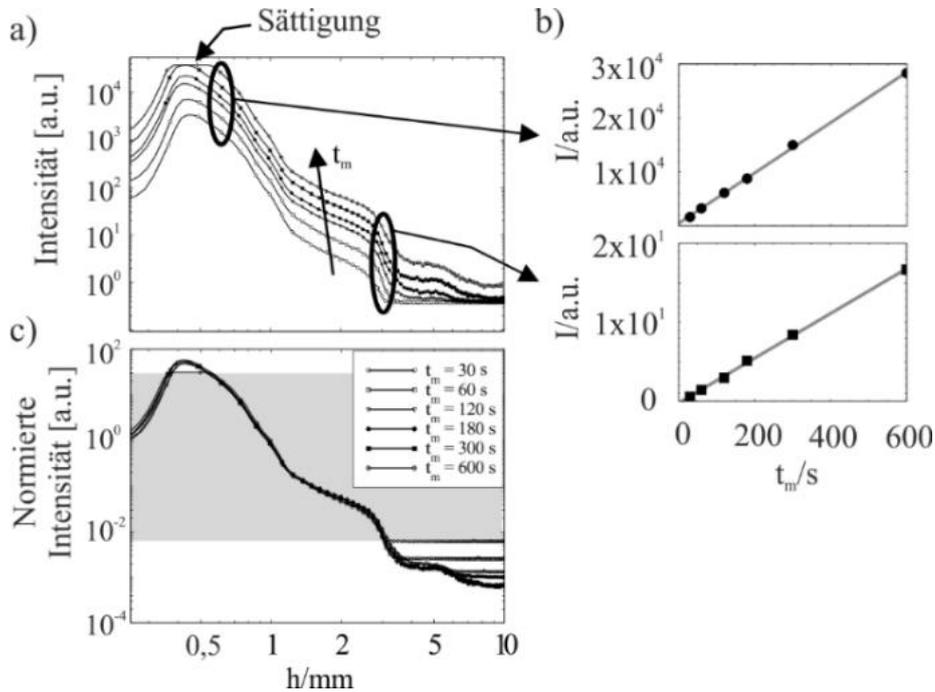


Abbildung 7.2: a) Für unterschiedliche Messzeiten t_m erhaltene Streuintensitäten des leeren Probehalters als Funktion der Koordinate h ; b) Die Abhängigkeit des Messsignals von t_m in der Nähe der Detektorsättigung bei $h = 0,5$ mm und im Bereich der unteren Detektionsgrenze bei $h = 3$ mm; c) Die resultierenden normierten Streuintensitäten als Funktion von h bei unterschiedlichen t_m . Der in grau hervorgehobene Bereich gibt den Intensitätsbereich wieder, indem die normierten Streukurven keine Abhängigkeit von t_m aufweisen (Gutsche *et al.*, 2016) [Reproduced with permission of the International Union of Crystallography]

Liegen die Partikel in einem Dispersionsmedium vor, wie z. B. Wasser, so ist eine Untergrundkorrektur durchzuführen. Mit $J_{\text{bkg+p}}(q)$ als Streuintensität der Partikel (p) in der Untergrund-Lösung (bkg) und $J_{\text{bkg}}(q)$ als Streuintensität der reinen Untergrund-Lösung, folgt für die Streuintensität der Partikel:

$$J_p(q) = J_{\text{bkg+p}}(q) - J_{\text{bkg}}(q) \quad (7.5)$$

Gl. (7.5) vernachlässigt das Partikelvolumen und ist streng genommen nur gültig für relativ geringe Partikelkonzentrationen. Mit Gl. (7.4) folgt schließlich aus Gl. (7.5) der Zusammenhang

$$J_p(q) = \frac{A_{Pr}d_{Pr}\Delta\Omega}{T_b} \left[\left(\frac{d\widetilde{\Sigma}}{d\Omega} \right)_{bkg+p}(q) - \left(\frac{d\widetilde{\Sigma}}{d\Omega} \right)_{bkg}(q) \right] = \frac{A_{Pr}d_{Pr}\Delta\Omega}{T_b} \left[\left(\frac{d\widetilde{\Sigma}}{d\Omega} \right)_p(q) \right] \quad (7.6)$$

In Gl (7.6) stehen die $(d\widetilde{\Sigma}/d\Omega)$ -Terme für die entsprechenden differentiellen Streuquerschnitte (absolute Intensitäten).

Nach Normierung und Untergrundkorrektur der Streudaten folgt schließlich die Entschmierung, d. h. die Korrektur hinsichtlich des Strukturverlustes durch den Spatllängeneffekt (siehe Kap. 4.3). Unabhängig von der Wahl der Methode zur Entschmierung der Daten ist stets sicherzustellen, dass die zur Entschmierung verwendeten Längen- (bzw. Breiten-)Profile des Primärstrahls stets auf ihre Fläche normiert sind. Ist dies nicht gewährleistet, so wird die Streukurve bei der Entschmierung in ihrer absoluten Höhe durch einen Faktor beeinflusst, so dass keine zuverlässige Kalibrierung möglich ist. Orthaber *et al.* (2000) beschreiben eine einfache und schnelle Methode, um zu prüfen, ob die Entschmierungsprozedur die Höhe der absoluten Streuintensität beeinflusst. Wird eine konstante Funktion entschmiert, so bleibt im Falle einer korrekten Normierung der Primärstrahlprofile der Wert der Konstanten unverändert. Nach der Entschmierung der Streudaten sind die längenverschmierten $J_{Pr,n}(q)$ - und $(d\widetilde{\Sigma}/d\Omega)$ -Terme in Gl. (7.4) durch die entsprechenden korrigierten $I_{Pr,n}(q)$ - und $(d\Sigma/d\Omega)$ -Terme zu ersetzen. Analog zu Gl. (7.6) gilt damit für den differentiellen Streuquerschnitt der folgende Zusammenhang:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Pr}(q) = \frac{T_b}{\Delta\Omega d_{Pr} A_{Pr}} I_{Pr,n}(q) \quad (7.7)$$

7.1.3. Berechnung des Kalibrierfaktors

Wie aus Gl. (7.7) hervorgeht, lässt sich der differentielle Streuquerschnitt aus der normierten Streuintensität $I_{Pr,n}(q)$ direkt berechnen, wenn der Kalibrierfaktor

$$CF = \frac{T_b}{\Delta\Omega d_{Pr} A_{Pr}} \quad (7.8)$$

bekannt ist. Da die in Gl. (7.7) enthaltenen Parameter nur bedingt mit hinreichender Genauigkeit experimentell zugänglich sind, ist die direkte Berechnung von CF unpraktikabel. Dieses Problem lässt sich jedoch durch die indirekte Berechnung von CF unter Verwendung eines sekundären Standards mit bekanntem differentiellen Streuquerschnitt umgehen.

Mit $I_{st,n}(q)$ und $(d\Sigma/d\Omega)_{st}(q)$ als experimentelle (normierte) Streuintensität bzw. differentieller Streuquerschnitt eines Standardmaterials folgt aus Gl. (7.7) und (7.8) der folgende Zusammenhang für den Kalibrierfaktor:

$$CF = \frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{st}(q)}{I_{st,n}(q)} \quad (7.9)$$

Die Bestimmung des differentiellen Streuquerschnitts, d. h. der absoluten Streuintensität $(d\Sigma/d\Omega)_{Pr}(q)$ einer unbekannt Probe erfolgt schließlich mit Hilfe von CF nach der folgenden Beziehung:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{Pr}(q) = CF \cdot I_{Pr,n}(q) \quad (7.10)$$

Anzumerken ist, dass der Kalibrierfaktor von den Parametern T_b , A_{Pr} , d_{Pr} und $\Delta\Omega$ abhängt (siehe Gl. (7.8)). Ändert sich einer dieser Parameter, z. B. durch Verwenden eines anderen semi-transparenten Blockers, so ist eine erneute Kalibrierung notwendig.

7.1.4. Silica-Sole als sekundäre Kalibrierstandards

Im Gegensatz zu reinen Flüssigkeiten oder Protein-Lösungen, die in der Regel als Kalibrierstandards dienen, weisen Silica-Sole eine deutlich höhere Streuintensität auf, so dass auch bei Verwendung laborbasierter Röntgenquellen die Realisierung ausreichend hoher Signal-zu-Rausch-Verhältnisse bei relativ kurzen Messzeiten (in dieser Arbeit typischerweise $t_m = 180$ s) realisierbar sind. Nach dem Gesetz von Porod nimmt die Streuintensität von Partikeln mit glatten Oberflächen gemäß Gl. (2.23) bei großen Streuvektoren proportional zu q^{-4} ab, wobei die Porod-Konstante

$$B = 2\pi r_e^2 \Delta\rho_e^2 S_v \Phi \quad (7.11)$$

aus der Auftragung von Iq^4 vs. q (sog. „Porod-Plot“) bei großen Streuvektoren ($q \rightarrow \infty$) bestimmbar ist, da

$$B = \lim_{q \rightarrow \infty} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q)q^4 \quad (7.12)$$

gilt (Porod, 1951). Mit S_v als volumenspezifische Partikeloberfläche und Φ als Partikelvolumenanteil ist Gl. (7.11) ein äquivalenter Ausdruck für die Porod-Konstante nach Gl. (2.24).

Wie von Dreiss *et al.* (2006) gezeigt, lässt sich die Porod-Konstante von Silica-Partikeln als Bezugsparameter zur Bestimmung von CF verwenden. Analog zu Gl. (7.9) resultiert CF aus dem Verhältnis zwischen der theoretischen und der experimentellen Porod-Konstante B bzw. $B_{st,n}$ eines Silica-Sols:

$$CF = \frac{B}{B_{st,n}} \quad (7.13)$$

Die Berechnung der theoretischen Porod-Konstanten B erfolgt nach Gl. (7.11), d. h. die Parameter $\Delta\rho_e$, S_v und Φ müssen bekannt sein. Die experimentelle Porod-Konstante des Silica-Sols $B_{st,n}$ lässt sich aus dem Porod-Plot der normierten Streuintensität bei großen q bestimmen nach der Beziehung

$$B_{st,n} = \lim_{q \rightarrow \infty} I_{st,n}(q)q^4. \quad (7.14)$$

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Kalibrierung anhand von zwei verschiedenen Silica-Solen (Silica-Nanopartikel in Wasser, Typ IDISIL®, Evonik Industries AG), die im Folgenden mit „S1“ und „S2“ gekennzeichnet sind. Um die beiden Kalibrierstandards S1 und S2 zu quantifizieren, erfolgte im Vorfeld eine graphische Auswertung von TEM-Aufnahmen. Hierbei wurden jeweils mindestens 500 Partikel der graphischen Analyse unterzogen, so dass eine zuverlässige Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen möglich war. Abbildung 7.3a zeigt die ermittelten anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilungen q_0 als Funktion des Durchmessers d_{TEM} . Des Weiteren ist zusätzlich je eine exemplarische TEM-Aufnahme beider Kalibrierstandards aufgezeigt.

Aus den TEM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass die Silica-Partikel beider Standards eine annähernd sphärische Geometrie aufweisen. Die Berechnung der theoretischen Porod-Konstanten B nach Gl. (7.11) erforderliche volumenspezifische Oberfläche S_v erfolgte mit Hilfe der ermittelten Partikelgrößenverteilungen. Die Exzesselektronendichte $\Delta\rho_e$, die sich aus der Differenz der Elektronendichten von Silica ρ_{e,SiO_2} und Wasser ρ_{e,H_2O} ergibt, wurde aus den dazugehörigen Massendichten ρ_{SiO_2} und ρ_{H_2O} nach

$$\rho_{e,SiO_2} = \frac{N_A N_{e,SiO_2}}{\tilde{M}_{SiO_2}} \rho_{SiO_2} \quad (7.15)$$

bzw.

$$\rho_{e,H_2O} = \frac{N_A N_{e,H_2O}}{\tilde{M}_{H_2O}} \rho_{H_2O} \quad (7.16)$$

bestimmt. In Gl. (7.15) und (7.16) steht $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ für die Avogadro-Konstante, N_{e,SiO_2} und $N_{e,\text{H}_2\text{O}}$ für die Anzahl der Elektronen pro SiO_2 - bzw. H_2O -Molekül und \tilde{M}_{SiO_2} bzw. $\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ für die jeweiligen molaren Massen.

Die Analyse der Kalibrierstandards erfolgte bei mehreren (definierten) Partikelvolumenanteilen Φ . Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht der Parameter, die zur Berechnung der Porod-Konstanten nach Gl. (7.11) verwendet wurden sowie den untersuchten Bereich von Φ beider Kalibrierstandards.

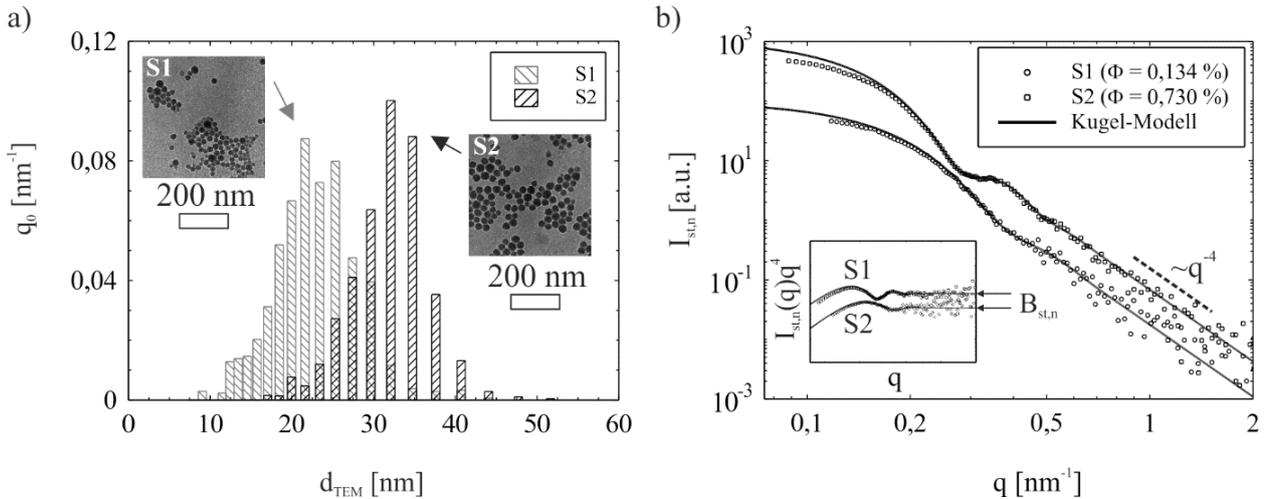


Abbildung 7.3: a) Partikelgrößenverteilungen aus graphischen Analysen von TEM-Aufnahmen sowie exemplarische TEM-Aufnahmen der Kalibrierstandards S1 und S2; b) Die experimentelle, normierte Streuintensität $I_{\text{st},n}(q)$ der Kalibrierstandards S1 und S2 bei einem Partikelvolumenanteil von $\Phi = 0,134 \%$ bzw. $\Phi = 0,730 \%$. Das zusätzlich eingefügte Diagramm zeigt die dazugehörigen Porod-Plots zur Bestimmung der experimentellen Porod-Konstanten $B_{\text{st},n}$ bei großen q (Gutsche *et al.*, 2016) [Reproduced with permission of the International Union of Crystallography]

Tabelle 7.1: Eigenschaften der Silica-Partikel der Kalibrierstandards S1 und S2 sowie der Bereich der untersuchten Partikelvolumenanteile Φ (Gutsche *et al.*, 2016) [Reproduced with permission of the International Union of Crystallography]

Standard	S_v [nm ⁻¹]*	ρ_{SiO_2} [g/cm ³]**	$\Delta\rho_e$ [nm ⁻³]	Bereich von Φ
S1	0,242	$2,12 \pm 0,02$	304	0,045 ... 0,268
S2	0,186	$2,07 \pm 0,02$	289	0,048 ... 0,730

*Ermittelt aus Partikelgrößenverteilungen; **Bestimmt durch Gaspyknometrie

Die Graphen in Abbildung 7.3b zeigen exemplarisch den Verlauf der gemessenen und normierten Streuintensität $I_{\text{st},n}(q)$ der Standards bei $\Phi = 0,134 \%$ (S1) und $\Phi = 0,730 \%$ (S2). Die Anpassung der Streudaten erfolgte anhand des Kugel-Modells (durchgezogene Kurven), deren Durchmesser als Gauß-verteilt angenommen wurden. Die

aus dem Kugel-Modell erhaltenen mittleren Partikeldurchmesser d_{SAXS} und relative Standardabweichungen σ_{SAXS} sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Zum Vergleich zeigt Tabelle 7.2 zusätzlich die aus TEM-Analysen resultierten Parameter d_{TEM} und σ_{TEM} .

Wie ersichtlich ist, zeigen die SAXS- und TEM-Ergebnisse eine gute Übereinstimmung. Die die Bestimmung von S_v zur Berechnung von B hätte folglich alternativ auch direkt aus dem Kugel-Modell erfolgen können. Aus Abbildung 7.3b ist außerdem zu erkennen, dass die Streukurven im Bereich großer q proportional zu q^{-4} abnehmen, d. h. dem Porod-Gesetz nach Gl. (2.23) unterliegen. Das zusätzlich eingefügte Diagramm in Abbildung 7.3b zeigt die dazugehörigen Porod-Plots ($I_{\text{st},n}(q)q^4$ vs. q) zur Bestimmung der experimentellen Porod-Konstanten $B_{\text{st},n}$ im Bereich großer q .

Tabelle 7.2: Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser und Standardabweichungen aus TEM- und SAXS-Analysen (Gutsche *et al.*, 2016) [Reproduced with permission of the International Union of Crystallography]

Standard	$d_{\text{TEM}}[\text{nm}]$	$\sigma_{\text{TEM}}[\%]$	$d_{\text{SAXS}}[\text{nm}]$	$\sigma_{\text{SAXS}}[\%]$
S1	23,3	22,7	21,8	22,1
S2	32,2	14,3	30,2	15,8

Wie oben erwähnt, erfolgte die Analyse der Kalibrierstandards bei unterschiedlichen Φ . Demzufolge wurde für jedes Φ ein Wert für B und $B_{\text{st},n}$ mit Hilfe von Gl. (7.11) berechnet bzw. aus den experimentellen Streudaten bestimmt. Im Diagramm in Abbildung 7.4a sind die experimentellen Porod-Konstanten $B_{\text{st},n}$ der beiden Standards über Φ aufgetragen. Wie durch Gl. (7.11) vorhergesagt, nimmt der aus den Streukurven erhaltene Wert für $B_{\text{st},n}$ für den jeweiligen Kalibrierstandard linear mit Φ zu. Ähnlich wie bei der Variation der Messzeit (siehe Abbildung 7.2b), spiegelt dies das lineare Verhalten des IP-Detektors wider.

Die bei den unterschiedlichen Φ erhaltenen Kalibrierfaktoren CF sind in Tabelle 7.3 für die beiden Kalibrierstandards S1 und S2 aufgelistet. Der arithmetische Mittelwert über alle erhaltenen Werte für CF liefert schließlich den mittleren Kalibrierfaktor

$$CF = 0,861 \text{ cm}^{-1}/\text{a. u.} (\pm 4,3\%). \quad (7.17)$$

Die Bestimmung des differentiellen Streuquerschnitts einer unbekannt Probe, d. h. absoluten Streuintensität in der Einheit cm^{-1} , aus normierten Streuintensitäten in willkürlicher Einheit a. u., hat daher nach der folgenden Beziehung zu erfolgen:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Pr}}(q) = 0,861 \text{ cm}^{-1}/\text{a. u.} \cdot I_{\text{Pr},n}(q) \quad (7.18)$$

Um den Effekt der Korrektur nach Gl. (7.18) zu verdeutlichen, erfolgte eine Umrechnung der in Abbildung 7.4a aufgetragenen Porod-Konstanten der Kalibrierstandards

Erfassung absoluter Streuintensität

in ihre absoluten Werte. Wie in Abbildung 7.4b dargestellt ist, stimmen die korrigierten Werte $CF \cdot B_{st,n}$ sehr gut mit den vorhergesagten theoretischen Werten B überein.

Tabelle 7.3: Kalibrierfaktoren CF der Standards S1 und S2 für unterschiedliche Partikelvolumenanteile Φ (Gutsche *et al.*, 2016) [Reproduced with permission of the International Union of Crystallography]

S1		S2	
Φ [%]	CF [$\text{cm}^{-1}/\text{a. u.}$]	Φ [%]	CF [$\text{cm}^{-1}/\text{a. u.}$]
0,045	0,907	0,048	0,853
0,089	0,864	0,121	0,804
0,134	0,853	0,242	0,823
0,179	0,912	0,364	0,838
0,224	0,925	0,486	0,853
0,268	0,897	0,608	0,836
—	—	0,730	0,825

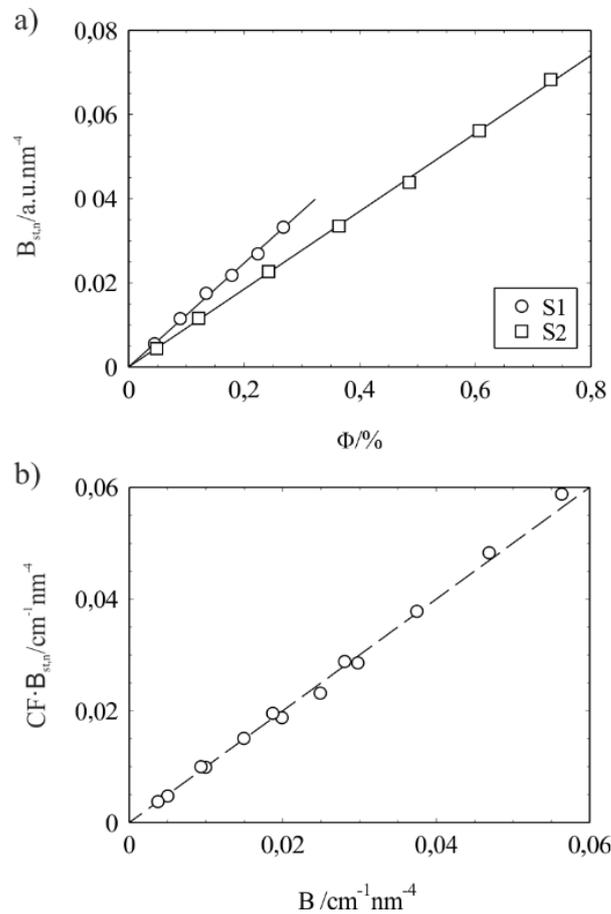


Abbildung 7.4: a) Experimentelle Porod-Konstanten $B_{st,n}$ der beiden Kalibrierstandards S1 und S2 über dem Partikelvolumenanteil Φ ; b) Korrigierte Porod-Konstanten $CF \cdot B_{st,n}$ über die theoretische Porod-Konstanten B (Gutsche *et al.*, 2016) [Reproduced with permission of the International Union of Crystallography]

7.2. Absolute Streuintensität im Stöber-Prozesses

Im Rahmen dieses Teilkapitels wird die Erprobung des IP-Detektors zur Erfassung von absoluten Streuintensitäten in einem realen Synthese-Verfahren beschrieben. Der Stöber-Prozess eignet sich hierfür besonders gut, da dieser bereits durch zahlreiche Untersuchungen sehr detailliert erforscht wurde und damit die Validierung der erhaltenen Ergebnisse ermöglicht.

Die Stöber-Synthese erfolgte anhand eines Semi-Batch-Reaktors. Hierfür diente ein 1l-Dreihalskolben. In diesem wurden zunächst 360 g Ethanol sowie definierte Massen an Wasser und Ammoniak-Lösung (25 %-ig) vorgelegt und mit Hilfe eines Magnetrührers kontinuierlich gerührt. Mit Hilfe eines Wasserbads erfolgte die Temperierung der Vorlage auf die Reaktionstemperatur T_r . Eine konstante Reaktionstemperatur während der gesamten Synthese wurde durch den Einsatz eines in der Heizplatte integrierten Thermostats gewährleistet. Die isotherme Prozessführung ist insofern wichtig, da die kritische Übersättigung (siehe Abbildung 3.2) eine thermodynamische und damit temperaturabhängige Größe darstellt. Um ein Verdampfen flüchtiger Komponenten zu unterbinden, diente zusätzlich ein Intensivkühler. Die Initiierung der Synthese erfolgte über die Zugabe von TEOS, welches über eine Membranpumpe tropfenweise mit einem Massenstrom von 2,6 g/min zudosiert wurde. Nach Beginn der Synthese erfolgte in regelmäßigen Zeitabständen eine Probenahme mit anschließender SAXS-Analyse. Nach Abschluss der Synthese fand eine weitere Probenahme für eine spätere TEM-Analyse statt.

Die Reaktionstemperatur lag bei allen Versuchen bei $T_r = 50 \text{ °C}$ und die Anfangskonzentrationen von TEOS und Wasser betragen $c_{\text{TEOS}} = 0,22 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol/L}$, wobei die Ammoniakkonzentration c_{NH_3} zwischen 0,1 und 0,5 mol/L variiert wurde. Da die Ausgangskonzentration von TEOS immer 0,22 mol/L betrug, gleicht der maximal erreichbare Partikelvolumenanteil am Ende des Syntheseprozesses bei allen Versuchen demselben, theoretischen Wert von

$$\Phi_{\text{theo}} = \frac{c_{\text{TEOS}} \tilde{M}_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} = 0,63 \text{ \%}. \quad (7.19)$$

Gleichung (7.19) basiert auf der Annahme, dass die Löslichkeit von Silica im Reaktionsmedium vernachlässigbar ist. Der Wert von $\Phi_{\text{theo}} = 0,63 \text{ \%}$ ergibt sich durch Einsetzen der Konzentration $c_{\text{TEOS}} = 0,22 \text{ mol/L}$, der molaren Masse $\tilde{M}_{\text{SiO}_2} = 60,1 \text{ g/mol}$ und der Massendichte $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,1 \text{ g/cm}^3$. Mit dem mittleren Partikeldurchmesser \bar{d} der Stöber-Partikel am Ende der Synthese und dem mittleren Partikelvolumen $\bar{V}_p = \pi/6\bar{d}^3$, gilt außerdem für die Partikelanzahlkonzentration am Ende des Syntheseprozesses annähernd der Ausdruck

$$\left(\frac{N}{V_{Pr}}\right)_{\text{theo}} = \frac{\Phi_{\text{theo}}}{\bar{V}_p} = \frac{0,63\%}{\bar{V}_p} \quad (7.20)$$

Wie aus der Literatur bekannt ist, führt eine Erhöhung von c_{NH_3} zu größeren Partikeln (Bogush *et al.*, 1988, Razink & Schlotter, 2007). Während der Partikelvolumenanteil am Ende der Reaktion gemäß Gl. (7.19) bei allen Versuchen annähernd konstant ist ($\Phi_{\text{theo}} = 0,63\%$), sinkt die Partikelanzahlkonzentration $(N/V_{Pr})_{\text{theo}}$ nach Gl. (7.20) mit zunehmender Endpartikelgröße ($\bar{V}_p \sim \bar{d}^3$). Die Variation von c_{NH_3} ermöglicht daher einen systematischen Vergleich der theoretischen Erwartungswerte Φ_{theo} und $(N/V_{Pr})_{\text{theo}}$ mit den experimentell ermittelten Werten für Φ und N/V_{Pr} aus absoluten Intensitäten und somit ihre Validierung.

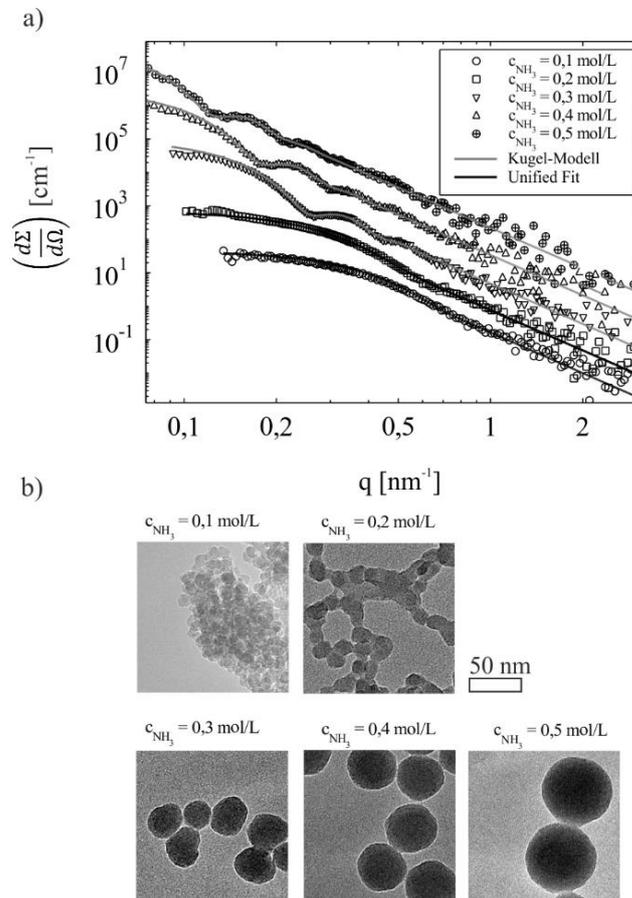


Abbildung 7.5: a) Differentieller Streuquerschnitt der synthetisierten Stöber-Partikel am Ende der Reaktion bei unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen. Die Streudaten wurden mit dem Kugel-Modell (graue Kurven) nach Gl. (2.14) bzw. mit dem „Unified Fit“ (schwarze Kurven) nach Beaucage (1995) gemäß Gl. (2.25) mit $n_1 = 1$ angepasst. Zweck Übersichtlichkeit wurden die Streukurven für $c_{\text{NH}_3} = 0,2$ mol/L mit dem Faktor 10, für $c_{\text{NH}_3} = 0,3$ mol/L mit dem Faktor 100, für $c_{\text{NH}_3} = 0,4$ mol/L mit dem Faktor 1000 und für $c_{\text{NH}_3} = 0,5$ mol/L mit Faktor 10000 multipliziert. b) TEM-Aufnahmen der Stöber-Partikel am Ende der Reaktion bei unterschiedlichen c_{NH_3} [Reproduced with permission of the International of Crystallography]

Die im Verlauf der Synthese gemessenen, normierten Streukurven wurden mit Hilfe von Gl. (7.18) in absolute Einheiten umgerechnet. Abbildung 7.5a zeigt die resultierenden differentiellen Streuquerschnitte (absolute Intensitäten) als Funktion von q am Ende der Reaktion ($t_r > 180$ min) für unterschiedliche Werte von c_{NH_3} . Für $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ und $0,2$ mol/L weisen die Streukurven keine ausgeprägten Intensitätsmaxima auf, was auf inhomogene Partikelstrukturen deutet. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 7.5b belegen die inhomogene Erscheinung der Partikel, die in Form von Agglomeraten vorliegen. Für die Versuche bei $c_{\text{NH}_3} = 0,3, 0,4$ und $0,5$ mol/L zeigen die Streukurven deutliche Oszillationen, was wiederum auf einheitliche nicht-agglomerierte, kugelförmige Partikel deutet und ebenfalls durch die dazugehörigen TEM-Aufnahmen in Abbildung 7.5b bestätigt wird. Die Anpassung der Streudaten bei $c_{\text{NH}_3} = 0,3, 0,4$ und $0,5$ mol/L erfolgte mit Hilfe des Kugel-Modells mit Gauß-verteilter Partikelgrößen nach Gl. (2.14). Zur Anpassung der Streukurven bei $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ und $0,2$ mol/L diente hingegen der „Unified Fit“ nach Beaucage (1995), d. h. Gl. (2.25) mit einer Strukturebene ($n_1 = 1$). Der „Unified Fit“ hat den Vorteil, dass die Anpassung der Streudaten ohne die Notwendigkeit von Annahmen hinsichtlich der Partikelgröße oder -form Informationen liefert. Die zeitlich aufgelösten SAXS-Analysen sowie die daraus ermittelten zeitlichen Verläufe der aus dem Kugel-Modell und dem „Unified Fit“ erhaltenen Parameter sind in den folgenden beiden Teilkapiteln separat dargestellt.

7.2.1. Absolute Streuintensitäten bei hohen Ammoniakkonzentrationen

Abbildung 7.6 zeigt die zeitliche Entwicklung der absoluten Streuintensität exemplarisch für die Synthese bei $c_{\text{NH}_3} = 0,4$ mol/L (die Streukurven der restlichen Versuche zeigen analoge Trends und sind in Abbildung (Anhang) 5 dargestellt). Die durchgezogenen Kurven repräsentieren die Anpassungskurven nach dem Kugel-Modell (Gl. (2.14)). Der aus dem Kugel-Modell erhaltene mittlere Partikeldurchmesser und die relative Standardabweichung für $c_{\text{NH}_3} = 0,3, 0,4$ und $0,5$ mol/L sind in Abbildung 7.7a bzw. b jeweils über die Reaktionszeit t_r aufgetragen. Zusätzlich zeigt Abbildung 7.7a die Enddurchmesser aus graphischer Auswertung von TEM-Aufnahmen sowie die theoretischen zeitlichen Verläufe des Partikeldurchmessers, der mit Hilfe des Ansatzes von Chen *et al.* (1996) berechnet wurde. Die gute Übereinstimmung zwischen den SAXS- und TEM-Ergebnissen sowie den theoretischen Verläufen bestätigen die Gültigkeit des Kugel-Modells zur Anpassung der Streudaten. Neben der Zunahme der Partikelgröße mit steigendem c_{NH_3} ist außerdem eine zunehmende Partikelwachstumsgeschwindigkeit zu verzeichnen, was auf die katalytische Funktion des Ammoniaks zurückzuführen ist.

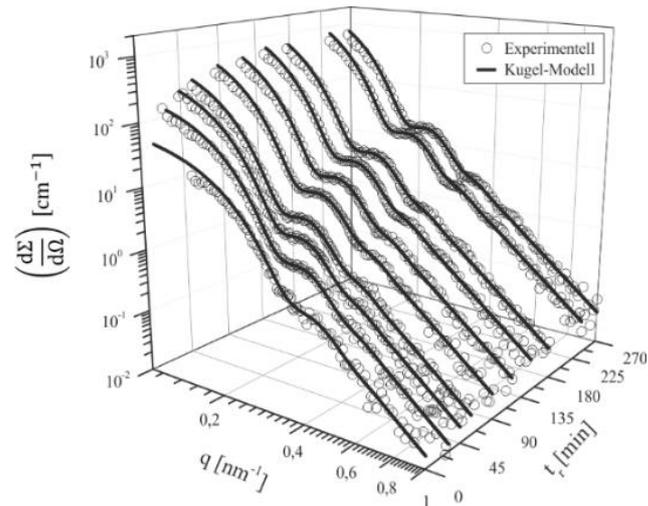


Abbildung 7.6: Differentieller Streuquerschnitt (absolute Streuintensität) als Funktion vom Streuvektor q bei unterschiedlichen Reaktionszeiten t_r exemplarisch für $c_{\text{NH}_3} = 0,4 \text{ mol/L}$.

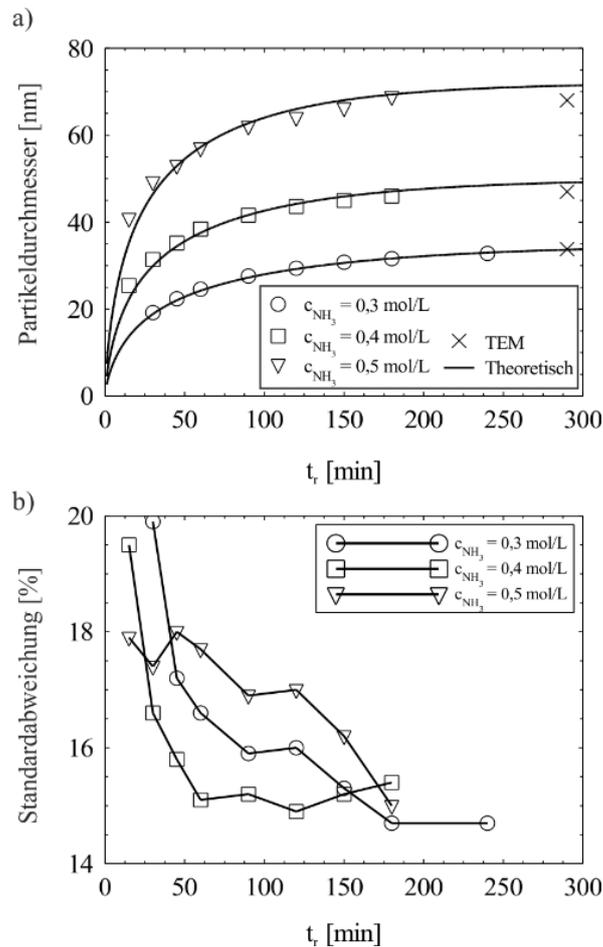


Abbildung 7.7: a) Aus dem Kugel-Modell erhaltene mittlere Durchmesser als Funktion der Reaktionszeit t_r und die Enddurchmesser aus TEM-Aufnahmen (Kreuze) sowie b) aus dem Kugel-Modell erhaltene Standardabweichungen als Funktion von t_r für $c_{\text{NH}_3} = 0,3, 0,4$ und $0,5 \text{ mol/L}$.

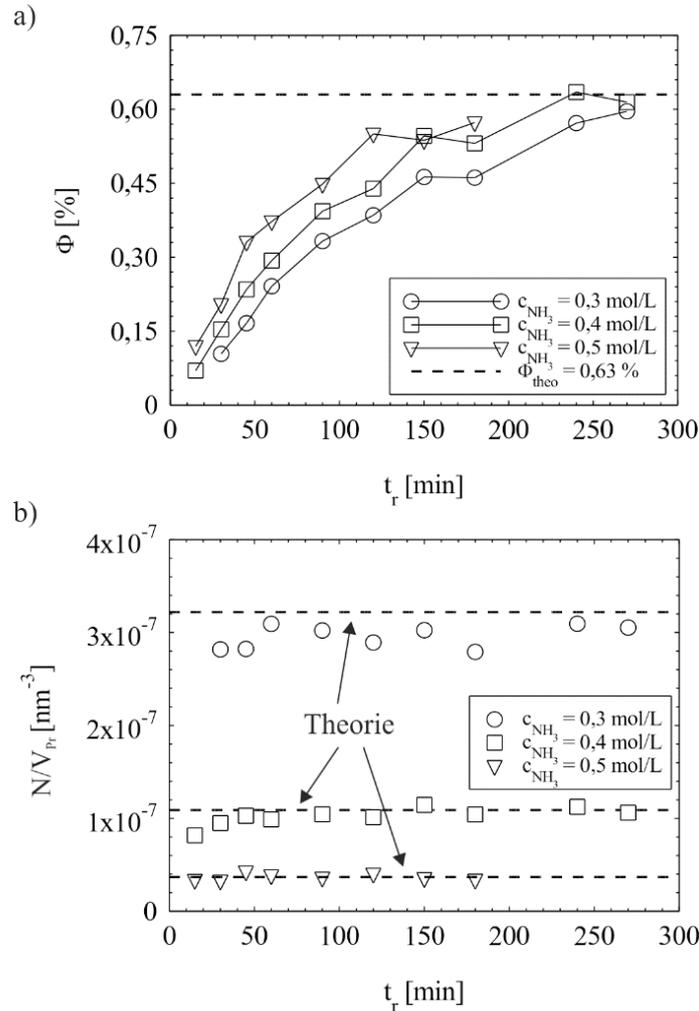


Abbildung 7.8: a) Partikelvolumenanteil Φ und b) Partikelanzahlkonzentration N/V_{Pr} für $c_{\text{NH}_3} = 0,3, 0,4$ und $0,5$ mol/L. Die gestrichelten Linien stellen die theoretischen Erwartungswerte nach Gl. (7.19) bzw. (7.20) dar.

Des Weiteren ist Abbildung 7.7b zu entnehmen, dass die Standardabweichung mit fortschreitendem Partikelwachstum abnimmt. Dieses Phänomen ist bekannt als der bereits in Kap. 3.3 und 6.3.2 erwähnte Selbstschärfungsmechanismus. Dieser ergibt sich aus der zeitlichen Abhängigkeit der Partikelwachstumsgeschwindigkeit, wobei diffusionslimitiertes Wachstum erster Ordnung in Monomerkonzentration vorausgesetzt wird (Sugimoto, 1987, Boukari *et al.*, 1997b, Goertz *et al.*, 2012, Gutsche *et al.*, 2014).

Die Bestimmung der Partikelgröße und der Standardabweichung anhand des Kugel-Modells erfordert keine Kenntnis über die absolute Streuintensität, sondern resultiert lediglich aus der Struktur der Streukurve. Im Gegensatz dazu hängen die konzentrationsabhängigen Parameter Φ und N/V_{Pr} mit der absoluten Höhe der Streukurve zusammen. Die aus den absoluten Intensitäten erhaltenen zeitlichen Verläufe von Φ und N/V_{Pr} sind in Abbildung 7.8a und b dargestellt. Die theoretischen Erwartungswerte nach Gl. (7.19) bzw. (7.20) sind als gestrichelte Linie zusätzlich in den Diagrammen geplottet. Wie aus Abbil-

dung 7.8a ersichtlich ist, steigt der Partikelvolumenanteil Φ für alle drei Ammoniakkonzentrationen kontinuierlich mit t_r an und nähert sich dem theoretischen Endwert von $\Phi_{\text{theo}} = 0,63 \%$.

Ähnlich wie beim Verlauf der Partikelgröße in Abbildung 7.7a, wirkt sich eine steigende Ammoniakkonzentration beschleunigend auf die Zunahme von Φ . Im Allgemeinen lässt sich die Zunahme von Φ auf die Bildung und/oder auf das Wachstum der Stöber-Partikel zurückführen. Wie jedoch aus den Graphen in Abbildung 7.8b zu erkennen ist, bleibt die Partikelanzahlkonzentration bei allen drei Ammoniakkonzentrationen nahezu konstant und entspricht jeweils in etwa den theoretischen Erwartungswerten. Hieraus folgt, dass die Partikelbildung bereits im frühen Reaktionsstadium ($t_r < 15$ min) abgeschlossen sein muss, d. h. die beobachtete Zunahme von Φ resultiert aus dem zunehmenden Partikeldurchmesser.

Die aus den absoluten Streuintensitäten erhaltenen Parameter Φ und N/V_{Pr} in Abbildung 7.8a und b zeigen offensichtlich eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungswerten. Dies bestätigt die zuverlässige Berechnung der absoluten Streuintensitäten aus den normierten Streukurven anhand des Kalibrierfaktors nach Gl. (7.18). Die geringe Unterschätzung von Φ und N/V_{Pr} im Falle von $c_{\text{NH}_3} = 0,3$ mol/L in Vergleich zu den theoretischen Erwartungswerten in Abbildung 7.8a und b könnte aus mehreren Faktoren resultieren, wie z. B. einer geringfügigen Abweichung der realen Feststoffdichte, deren Wert a priori zu $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,1$ g/cm³ festgelegt wurde. Weitere Unsicherheiten könnten außerdem durch Abweichungen vom angewandten Kugel-Modell stammen (bspw. Abweichung von der idealen Kugelgeometrie oder der Gauß-Verteilung der Partikeldurchmesser).

7.2.2. Absolute Streuintensitäten bei niedrigen Ammoniakkonzentrationen

Der Anpassung der Streukurven (siehe Abbildung (Anhang) 6) für die Synthesen bei $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ und $0,2$ mol/L mit Hilfe des „Unified Fits“ liegt ein lokales Guinier-Gesetz im Bereich kleiner Streuvektoren zugrunde und liefert den Gyrationradius der Partikel R_g . Im Bereich großer Streuvektoren wird im „Unified Fit“ ein lokales Porod-Gesetz (Gl. (2.23)) angewandt. Hieraus resultiert die Porod-Konstante B (in der Einheit $\text{cm}^{-1}\text{nm}^{-4}$).

Die Betrachtung des Gyrationradius R_g als Funktion der Reaktionszeit ermöglicht es, das Partikelwachstum zu verfolgen, wie in Abbildung 7.9a aufgezeigt ist. Wie zu erkennen ist, liegt R_g zu Beginn der Reaktion für beide Ammoniakkonzentrationen im Bereich $< 4,5$ nm und nimmt mit zunehmender Reaktionszeit kontinuierlich zu. Die Bestimmung der Parameter Φ und N/V_{Pr} ließe sich theoretisch direkt aus der Porod-Konstante bewerkstelligen.

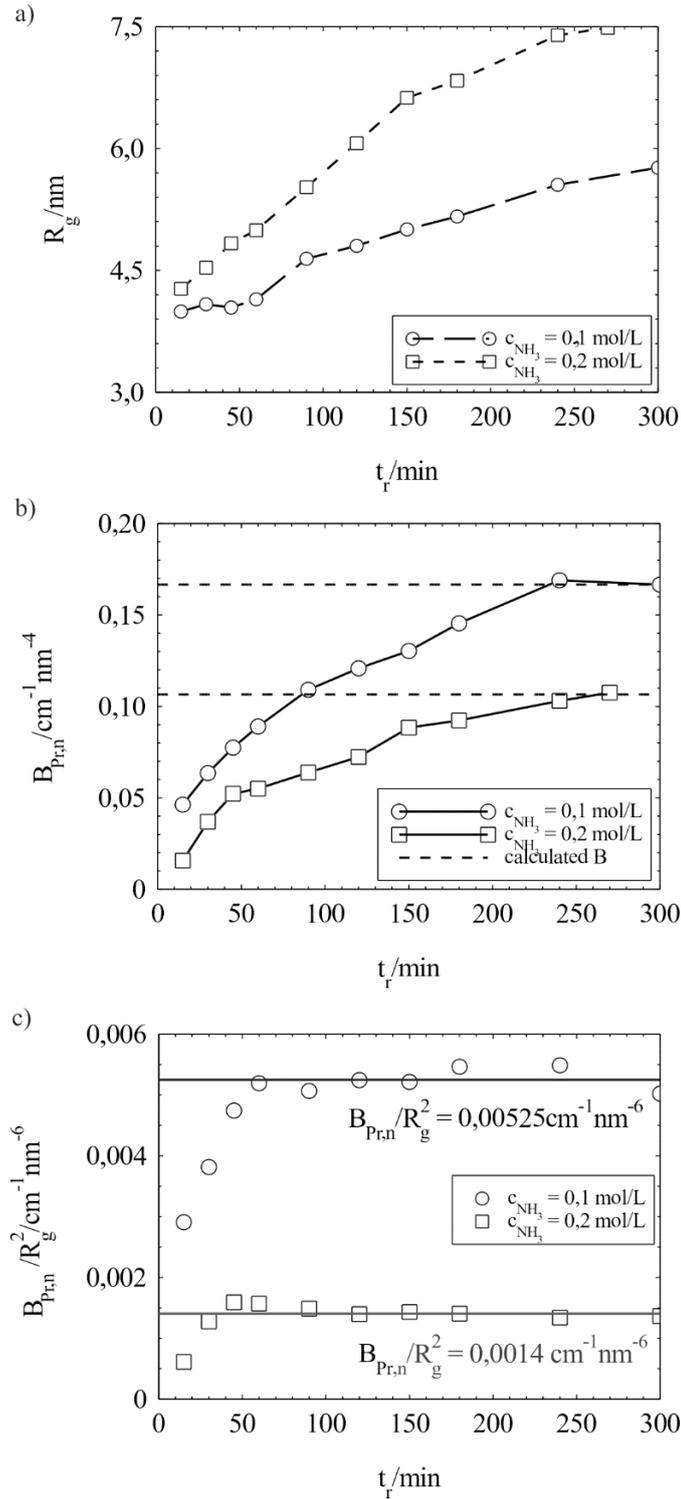


Abbildung 7.9: a) Gyrationradius R_g , b) Porod-Konstante $B_{s,n}$ und c) das Verhältnis $B_{s,n}/R_g^2 \sim N/V$ (siehe Gl. (7.21)) für $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ und $c_{\text{NH}_3} = 0,2 \text{ mol/L}$. Die Bestimmung der Parameter erfolgte durch Anpassung des Unified Fits an die absoluten Streuintensitäten und sind daher in absoluten Einheiten gegen die Reaktionszeit t_r aufgetragen. Die gestrichelten Linien in b) und c) repräsentieren die theoretischen Erwartungswerte am Ende der Stöber-Reaktion

Jedoch ist für diesen Zweck die Kenntnis über die spezifische Partikeloberfläche S_v bzw. über die Partikelgröße \bar{d} ($S_v \approx 6/\bar{d}$) erforderlich (siehe Gl. (7.11)). Die Bestimmung von \bar{d} ist im Falle kugelförmiger Partikel direkt aus R_g nach Gl. (2.16) möglich. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Streuintensität vom Durchmesser ($I \sim V_p^2$), würde \bar{d} jedoch vor allem die größeren Partikelfractionen des untersuchten Partikelkollektivs repräsentieren. Dieser Effekt ist in der Regel umso stärker ausgeprägt, je breiter die Partikelgrößenverteilung ist. Gerade im Falle der Stöber-Synthesen bei $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ und $0,2$ mol/L weisen die Partikel deutliche Inhomogenitäten in Form einer breiten Partikelgrößenverteilung und einer relativen starken Abweichung von der Kugelform auf (siehe TEM-Aufnahmen in Abbildung 7.5b). Die Berechnung des mittleren Durchmessers aus R_g ist daher nicht zielführend.

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs von Φ ergibt sich aus der direkten Betrachtung der Porod-Konstante, die nach Gl. (7.11) proportional zu Φ ist. Des Weiteren lässt sich Gl. (2.24) umformen, so dass der Zusammenhang

$$\frac{N}{V_{\text{Pr}}} \sim \frac{B_{\text{Pr},n}}{R_g^2} \quad (7.21)$$

resultiert. Gleichung (7.21) basiert auf der Annahme, dass die mittlere Partikeloberfläche \bar{S}_p proportional ist zu R_g^2 . Unter dieser Annahme ermöglicht Gl. (7.21) die indirekte Erfassung der zeitlichen Änderung von N/V_{Pr} im Verlauf des Stöber-Prozesses.

Der Verlauf der Porod-Konstante $B_{\text{Pr},n}$ in absoluten Einheiten ($\text{cm}^{-1}\text{nm}^{-4}$) ist in Abbildung 7.9b über t_r für $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ und $0,2$ mol/L aufgetragen. Des Weiteren zeigt Abbildung 7.9c den zeitlichen Verlauf des Verhältnisses $B_{\text{Pr},n}/R_g^2$. Wie zu erkennen ist, nahmen $B_{\text{Pr},n}$ und $B_{\text{Pr},n}/R_g^2$ im ersten Reaktionsabschnitt mit t_r zu. Die Zunahme von $B_{\text{Pr},n}$ resultiert aus einer Vergrößerung der zur Streuung beitragenden Gesamtoberfläche. Eine zunehmende Gesamtoberfläche ergibt sich wiederum aus einer zunehmenden Partikelgröße und/oder Partikelanzahlkonzentration. Im Gegensatz dazu spiegelt die Zunahme des Verhältnisses $B_{\text{Pr},n}/R_g^2$ lediglich die Änderung von N/V_{Pr} , d. h. die *Partikelbildungsphase*, wider. Wie Abbildung 7.9c zu entnehmen ist, war diese bei $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ mol/L nach einer Periode von etwa 60 min und im Falle von $c_{\text{NH}_3} = 0,2$ mol/L nach einer Periode von etwa 45 min abgeschlossen. Die kürzere Dauer der Partikelbildungsphase bei $c_{\text{NH}_3} = 0,2$ mol/L ist dem Einfluss des Ammoniaks auf die Reaktionskinetik zuzuschreiben. Weiterhin ist anzumerken, dass bei $c_{\text{NH}_3} = 0,1$ mol/L der Gyrationradius R_g in den ersten 60 min keinen deutlichen Trend zeigte (siehe Abbildung 7.9a). Dieses Reaktionsstadium stellt gerade die Phase der Partikelbildung dar. Der invariante Wert von R_g in

dieser Phase deutet darauf hin, dass unter den Reaktionsbedingungen in der frühen Phase des Stöber-Prozesses die Partikelbildung dominierte.

Wie bereits erwähnt, setzt die Betrachtung des Verhältnisses $B_{Pr,n}/R_g^2$ zur Abschätzung des zeitlichen Verlaufs von N/V_{Pr} gemäß Gl. (7.21) voraus, dass die mittlere Partikeloberfläche \bar{S}_p proportional zu R_g^2 ist. Um die Gültigkeit dieser Annahme zu überprüfen, ist es zweckmäßig die Werte von $B_{Pr,n}/R_g^2$ am Ende der Reaktionen bei $c_{NH_3} = 0,1$ und $0,2$ mol/L miteinander ins Verhältnis zu setzen. Wie durch die gestrichelten Linien in Abbildung 7.9c angedeutet ist, resultiert am Ende der Reaktion für $c_{NH_3} = 0,1$ mol/L ein Wert von $B_{Pr,n}/R_g^2 \approx 0,0525 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-6}$ und für $c_{NH_3} = 0,2$ mol/L ein Wert von $B_{Pr,n}/R_g^2 \approx 0,0014 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-6}$. Für das Verhältnis dieser beiden Werte ergibt sich ein 3,75. Ist die Beziehung in Gl. (7.21) gültig, so sollte dieser Wert annähernd gleich dem Verhältnis der Partikelanzahlkonzentrationen am Ende der beiden Reaktionen sein. Die theoretischen Werte für $(N/V_{Pr})_{theo}$ lassen sich mit Hilfe von Gl. (7.20) berechnen, wobei das mittlere Partikelvolumen $\bar{V}_p = \pi/6\bar{d}^3$ mit Hilfe der Endpartikelgröße aus TEM-Aufnahmen (Abbildung 7.5b) abzuschätzen ist. Der Quotient der auf diese Weise berechneten theoretischen Partikelanzahlkonzentrationen ergibt sich zu einem Wert von etwa 3,83 und ist offensichtlich in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von 3,75. Die gute Übereinstimmung unterstützt daher die Annahme $\bar{S}_p \sim R_g^2$ und spricht damit für die Gültigkeit der Beziehung in Gl. (7.21).

Des Weiteren lassen sich die aus dem Kalibrierfaktor in Gl. (7.17) ermittelten absoluten Streuintensitäten auf ihre Richtigkeit durch einen Vergleich der experimentellen Porod-Konstanten $B_{Pr,n}$ am Ende der Reaktion mit theoretischen Erwartungswerten überprüfen. Die theoretischen Porod-Konstanten lassen sich mit Hilfe von Gl. (2.24) berechnen. Die erforderlichen Werte für $(N/V_{Pr})_{theo}$ und \bar{S}_p können aus Gl. (7.20) bzw. mit Hilfe des mittleren Durchmessers \bar{d} aus TEM-Aufnahmen abgeschätzt werden. Die berechneten theoretischen Porod-Konstanten sind als gestrichelte Linien in Abbildung 7.9b dargestellt. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werte für $B_{Pr,n}$ und bestätigen die zuverlässige Kalibrierung des IP-Detektors zur Erfassung absoluter Streuintensitäten.

7.3. Zusammenfassung und Fazit - Absolute Streuintensität

Zur Erfassung absoluter Streuintensitäten mittels der SAXS-Kamera wurde ein Kalibrierfaktor mit Hilfe von sekundären Standards bestimmt. Als sekundäre Standards dienten insgesamt 13 Silica-Sole mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen und/oder Partikelvolumenanteilen. Der aus dem Mittel über die 13 Proben bestimmte Kalibrierfaktor $CF = 0,861 \text{ a. u./cm}^{-1}$ weist eine relativ geringe Unsicherheit von $\pm 4,3 \%$ auf

(siehe Gl. (7.17)). Die geringe Unsicherheit lässt sich auf der einen Seite auf die streuintensiven Silica-Sole zurückzuführen. Diese erlauben selbst bei Verwendung laborbasierter Röntgenquellen die Realisierung hoher Signal-zu-Rausch-Verhältnisse in relativ kurzen Messzeiten ($t_m = 180$ s) und somit die akkurate Messung der absoluten Streuintensität. Auf der anderen Seite wurde gezeigt, dass durch die Normierung der Streudaten auf die Primärstrahlintensität zahlreiche Störeffekte (z. B. Messzeitschwankungen) einfach und effizient vermieden werden können. Die Ursache für die verbleibende Unsicherheit des Kalibrierfaktors von $\pm 4,3$ % liegt in unterschiedlichen Faktoren, die durch die Normierung nicht kompensierbar sind, wie z. B. lokale Schwankungen in der Zusammensetzung der aktiven Fläche des IP-Detektors oder die Ungenauigkeit bei der Einwaage zur Realisierung exakter Partikelvolumenanteile.

Die praktische Anwendung des IP-Detektors zur Erfassung absoluter Streuintensitäten wurde anhand der Stöber-Synthese bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erprobt. Mit Hilfe des Kalibrierfaktors wurden die absoluten Streuintensitäten als Funktion der Reaktionszeit ermittelt. Die erhaltenen zeitlichen Verläufe der „absoluten Größen“, wie Partikelvolumenanteil und Partikelanzahlkonzentration, wurden mit theoretischen Erwartungswerten verglichen. Die gute Übereinstimmung experimenteller und theoretischer Parameter belegt das hohe Potential des IP-Detektors zur quantitativen Erfassung absoluter Streuintensitäten. Diese Erkenntnis ist insofern nicht trivial, da die Signalerfassung mittels der IP durch zahlreiche Störprozesse begleitet wird, wie z. B. die thermische Relaxation des Messsignals oder die schwierige Reproduzierbarkeit genauer Auslesezeiten.

Zusammenfassend lässt sich als Fazit festhalten, dass die Verwendung von Silica-Solen sowie die vorgestellte Normierung der Streudaten auf die Primärstrahlintensität eine schnelle und zuverlässige Kalibrierung des IP-Detektors erlauben. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen mit Hilfe der SAXS-Kamera, erlaubt die Kalibrierung des IP-Detektors die quantitative Erfassung von absoluten Streuintensitäten und damit bspw. die Unterscheidung zwischen der Partikelbildungs- und Partikelwachstumsphase in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen im Stöber-Prozess sowie die Untersuchung des Einflusses der Reaktionsparameter auf die Kinetik der beiden Teilprozesse Partikelbildung und Partikelwachstum.

8. Erweiterung des Streuwinkelbereichs

Neben der Erfassung absoluter Streuintensitäten ist die Vergrößerung des experimentell zugänglichen Streuwinkelbereichs ein weiteres Teilziel der vorliegenden Arbeit bei der Weiterentwicklung der SAXS-Kamera. Hierzu gehört auf der einen Seite die zusätzliche Erfassung der *Weitwinkelstreuung* (wide angle X-ray scattering, WAXS). Die simultane Bestimmung der Klein- und Weitwinkelstreuung (engl. simultaneous small and wide angle X-ray scattering, SWAXS) hat zum Ziel, Informationen auf der Partikel- und Kristallebene simultan, d. h. aus einer einzigen Streukurve bereitzustellen. Auf der anderen Seite dient die Weiterentwicklung der SAXS-Kamera zur *Auflösung ultrakleiner Streuwinkel* (sog. ultra-small angle X-ray scattering, USAXS), um den auflösbaren Strukturgrößenbereich der SAXS-Kamera signifikant zu erweitern. Die Realisierung der USAXS-Analyse zielt darauf ab, die SAXS-Kamera in ihrer Funktion auf die Analyse neuer partikulärer Systeme zu erweitern.

Kapitel 8.1 beschreibt den Aufbau des WAXS-Moduls sowie die Erprobung der SWAXS-Analyse anhand eines exemplarischen Partikelsystems, bestehend aus ultrafeinen Pt-Nanopartikeln. In Kap. 8.2 wird der erweiterte Aufbau zur Realisierung der USAXS-Messungen vorgestellt. Zur Realisierung des USAXS-Moduls gehört die Auswahl und Inbetriebnahme einer neuen Röntgenoptik sowie eines neuen Photonen-zählenden Röntgendetektors und ist Bestandteil von Kap. 8.2.1 bzw. 8.2.2. In Kap. 8.2.3 erfolgt die Erprobung der USAXS-Kamera anhand von ausgewählten Partikelsystemen. Eine kompakte Zusammenfassung dieses Kapitels ist in Kap. 8.3 zu finden.

8.1. Erfassung der Weitwinkelstreuung

Die Erfassung der Streuintensitäten im Kleinwinkelbereich ermöglicht die Bestimmung von Größen- und Strukturparametern im Nanometerbereich, wie z. B. die Partikelgrößenverteilung. Handelt es sich bei der untersuchten Probe um teilkristalline bzw. kristalline Partikel, so enthält die Streukurve im Bereich großer Streuwinkel zusätzliche Informationen hinsichtlich der Kristalleigenschaften. Besonders nützlich ist es, wenn die Streuintensitätsverläufe im Klein- und Weitwinkelbereich (SWAXS) simultan erfassbar sind. Dies erlaubt die gleichzeitige Bestimmung von partikel- und kristallstrukturbezogenen Parametern anhand einer einzigen Messung, d. h. die Erfassung von Informationen über mehrere Größenordnungen der untersuchten Strukturen (Guo, Gutsche, Wagner, *et al.*, 2013, Guo, Gutsche & Nirschl, 2013, Guo, Gao, *et al.*, 2015, Guo, Wagner, *et al.*, 2015).

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Entwicklung, die Inbetriebnahme sowie Erprobung eines neuen Kamera-Moduls, das die Detektion der Streuintensität bis zu einem Winkel von $2\theta = 90^\circ$ ermöglicht. Dank der modularen Bauweise blieb der grundlegende

Erweiterung des Streuwinkelbereichs

Aufbau der SAXS-Kamera unverändert, d. h. lediglich das „Detektor-Modul“ wurde durch das neue WAXS-Modul ersetzt. Abbildung 8.1 zeigt den schematischen Aufbau der SWAXS-Kamera. Wie im Schema angedeutet ist, zählen zu den Hauptkomponenten der SWAXS-Kamera die Röntgenquelle, der fokussierende Göbel-Spiegel, der Blockkollimator, der semi-transparente Primärstrahlblocker sowie der IP-Detektor. Letzterer erweist sich besonders nützlich zur Detektion der Streuintensitäten im Winkelbereich, da extrem große Detektionsflächen realisierbar sind.

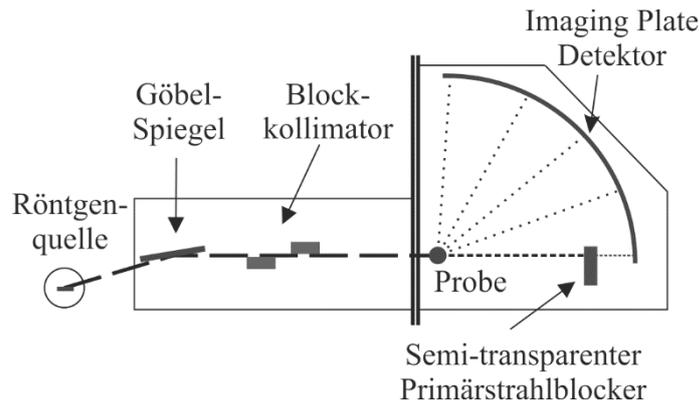


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der SWAXS-Kamera

Nach Inbetriebnahme des SWAXS-Moduls erfolgte die Erprobung der SWAXS-Kamera anhand der Analyse von nanoskaligen Pt-Partikeln. Die untersuchten Pt-Nanopartikel wurden mit Hilfe eines sog. Funkenerosionsgenerators (FG) bei einer Kapazität von 24 nF durch das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal bereitgestellt. Die Analyse der Pt-Nanopartikel erfolgte in Form von Pulver, das in Form einer dünnen Schicht auf einen Tesa-Film aufgetragen wurde. Der gemessene Verlauf der Streuintensität im Bereich $0 < 2\theta/^\circ < 90$ des Tesa-Films (Untergrund) sowie der Probe auf dem Tesa-Film ist in Abbildung 8.2a dargestellt. Wie ersichtlich ist, weist der Verlauf sowohl im Kleinwinkelbereich ($2\theta < 5^\circ$) als auch im Weitwinkelbereich ($5 < 2\theta/^\circ < 90^\circ$) ein deutlich sichtbares Streusignal auf.

Abbildung 8.2b zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme der untersuchten Partikel, die ebenfalls durch das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal bereitgestellt wurde. Wie zu erkennen ist, bestehen die Pt-Nanopartikel aus sehr feinen Primärpartikeln, die in Form von Aggregaten vorliegen. Die Auswertung der Streukurve im Kleinwinkelbereich erfolgte nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise, d. h. unter Berücksichtigung des Untergrunds und des Verschmierungseffekts. Die nach Untergrundkorrektur und Längenentschmierung erhaltene Streukurve ist in Abbildung 8.2c im doppel-logarithmischen Netz dargestellt. Die Anpassung der Streudaten erfolgte anhand des „Unified Fits“ nach Beaucage (1995) mit Hilfe von Gl. (2.25). Aus der Steigung im Bereich $q < 0,5 \text{ nm}^{-1}$ geht eine fraktale Dimension der Aggregate von $D_{\text{fm}} = 1,67$ hervor, die sich aus der lockeren Struktur der in Abbildung 8.2b gezeigten

Aggregate ergibt. Des Weiteren resultiert für den Gyrationradius der Primärpartikel ein Wert von $R_g = 1,63$ nm. Mit Hilfe von Gl. (2.16) lässt sich hieraus der Durchmesser zu einem Wert von 4,2 nm berechnen. Dieser Wert repräsentiert offensichtlich in guter Näherung die Dimensionen der ultrafeinen Pt-Nanopartikel, die typischerweise aus der Herstellung im Funkengenerator resultieren. Ein qualitativer Vergleich mit der TEM-Aufnahme in Abbildung 8.2b zeigt eine gute Übereinstimmung für die Größe der Primärpartikel.

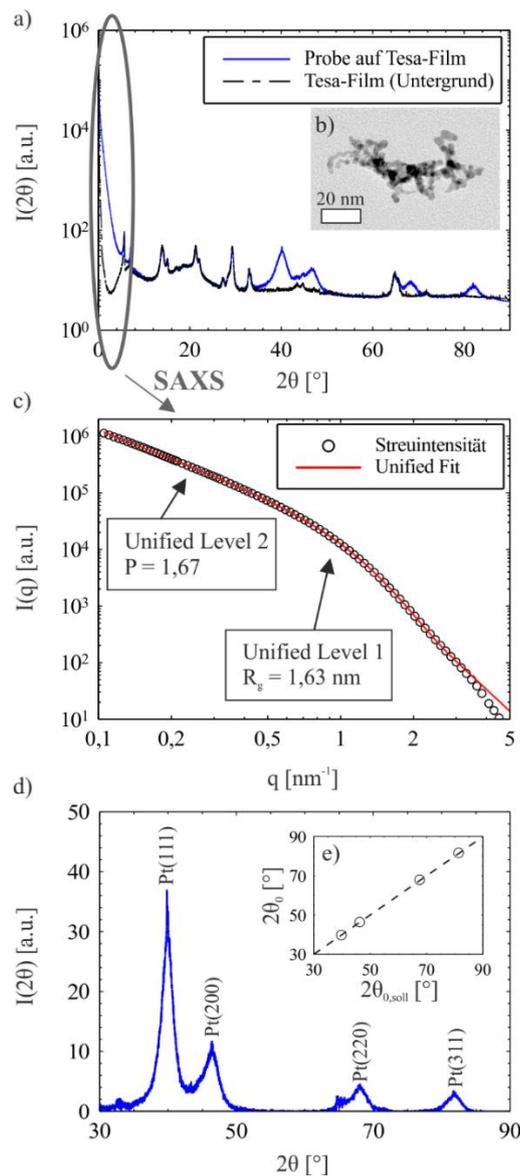


Abbildung 8.2: a) SWAXS-Kurve von Pt-Nanopartikeln aus dem Funkenerosionsgenerator; b) TEM-Aufnahme der erzeugten Pt-Nanopartikel; c) Doppel-logarithmischer Plot der SAXS-Kurve $I(q)$ sowie der „Unified Fit“ nach Beaucage (1995); d) Untergrundkorrigierte Streuintensität im Bereich großer Streuwinkel (WAXS) e) Streuwinkel der Beugungsreflexe im WAXS-Bereich $2\theta_0$ aufgetragen gegen Referenzwerte $2\theta_{0,\text{soll}}$ nach Armbruster und Danisi (2015).

Die Intensitätspeaks im Weitwinkelbereich, die im Diagramm in Abbildung 8.2a für $2\theta > 5^\circ$ zu erkennen sind, lassen sich auf unterschiedliche Beugungsreflexe des Untergrunds (schwarze Kurve), die z. B. aus der Streuung an Tesa-Film, Kameragehäuse, Blocker, Blenden, Fenster etc. herrühren, sowie auf Beugungsreflexe unterschiedlicher Netzebenen des Pt-Kristallgitters (blaue Kurve) zurückführen. Nach Korrektur der Untergrundstreuung ergibt sich das Diagramm in Abbildung 8.2d, das die vier Intensitätsmaxima der Pt-Nanopartikel aufzeigt. Durch den Vergleich mit der RRUFF-Datenbank, lassen sich die vier Peaks unterschiedlichen Netzebenen (sog. „d-spacings“) zuordnen, die durch ihre Miller'schen Indizes im Diagramm gekennzeichnet sind (Armbruster & Danisi, 2015). Der Vergleich der Streuwinkel $2\theta_0$, bei denen die Intensitätsmaxima vorzufinden sind, mit den Referenzwerten aus der RRUFF-Datenbank $2\theta_{0,soll}$, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, wie aus dem Diagramm in Abbildung 8.2f zu erkennen ist. Wie ersichtlich liegen die mittels der SWAXS-Kamera bestimmten Beugungswinkel in sehr guter Näherung auf der Winkelhalbierenden im $2\theta_0-2\theta_{0,soll}$ -Plot.

Tabelle 8.1: Parameter zur Berechnung der Kristallitgröße

Netzebene	Netzebenenabstand [nm]*	$2\theta_{0,soll} [^\circ]^*$	$2\theta_0 [^\circ]^*$	FWHM [rad]	L_k [nm]
111	0,2265	39,8	39,8	0,0383	4,3
200	0,1962	46,3	46,4	0,0456	3,7
220	0,1387	67,5	68,0	0,0433	4,3
311	0,1183	81,4	81,7	0,0420	4,8

*Aus der RRUFF-Datenbank entnommen (Armbruster & Danisi, 2015)

Neben der Identifikation unterschiedlicher Netzebenen ist eine Bestimmung der Kristallitgröße (Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu den Netzebenen L_k) anhand der Gleichung von Scherrer möglich (Scherrer, 1918):

$$L_k = \frac{k_s \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta_0)} \quad (8.1)$$

Hierin stellt $k_s \approx 1$ den sog. Scherrer-Formfaktor dar, $\lambda = 0,154$ nm die Wellenlänge, θ_0 den halben Beugungswinkel und FWHM die Halbwertsbreite des Intensitätsmaximums in den Einheiten rad. Aus den vier Beugungsreflexen ergibt sich damit für die Kristallitgröße ein Mittelwert von $\bar{L}_k = (4,27 \pm 0,41)$ nm. Die aus den Beugungsreflexen erhaltenen Parameter zur Berechnung der Werte L_k sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Aus dem Vergleich der Kristallitgröße mit dem Durchmesser der Primärpartikel (4,2 nm, siehe oben), der aus dem Gyrationradius ermittelt wurde, lässt sich folglich schließen, dass die Primärpartikel der untersuchten Pt-Probe Einkristalle darstellen.

8.2. Die Erfassung ultrakleiner Streuwinkel

Der erfassbare Größenbereich von konventionellen SAXS-Kameras liegt in der Regel im Bereich kleiner 100 nm. Ist es das Ziel, interpartikuläre Abstände - wie sie z. B. bei Agglomerationsprozessen von Bedeutung sind - zu untersuchen, so sind oftmals deutlich größere Strukturdimensionen von Interesse. Die maximale, experimentell zugängliche Strukturgröße ist jedoch über den minimalen auflösbaren Streuvektor der SAXS-Kamera limitiert (siehe Gl. (2.3)), so dass eine Erfassung ultrakleiner Streuvektoren notwendig ist. Eine mögliche Konfiguration zur USAXS-Analyse bietet die Anordnung nach Bonse und Hart (1966). Bei der sog. Bonse-Hart-Kamera wird die Auflösung ultrakleiner Winkel mit Hilfe von Kristall-Kollimatoren realisiert, wobei in der Regel der Einsatz synchrotronbasierter Röntgenquellen erforderlich ist (Narayanan *et al.*, 2001, Roth *et al.*, 2006, Freelon *et al.*, 2013). Eine erst kürzlich erschienene Publikation beschreibt eine laborbasierte Konfiguration zur SAXS-Analyse im Ultrakleinwinkelbereich (Zheng *et al.*, 2015). Bei ihrer USAXS-Kamera werden die ultrakleinen Streuwinkel über einen großen Probe-zu-Detektor Abstand (10 m) aufgelöst, kombiniert mit einer Feinfokusröhre sowie mit einem parallelisierenden Göbel-Spiegel.

Durch die Auflösung ultrakleiner Streuwinkel lassen sich aus den Streukurven Informationen zu Partikel-Partikel-Wechselwirkungen extrahieren, wie z. B. in der Arbeit von Ustarroz *et al.* (2014) beschrieben ist. Mittels in situ USAXS-Analysen konnten sie zeigen, dass die elektrochemische Abscheidung von Platin auf Kohlenstoffsubstraten von Sekundärprozessen, wie z. B. der Aggregation und der Koaleszenz, bestimmt ist. Ein weiteres Beispiel stellt die Arbeit von Martin *et al.* (2014) dar. Die in situ Erfassung struktureller Parameter über einen Größenbereich zwischen wenigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich ermöglichte die Beurteilung der kolloidalen Stabilität von Silber-Nanopartikeln nach Zugabe von Proteinen.

Ein Teilziel dieser Arbeit lag in der Realisierung von USAXS-Analysen, d. h. in der weiteren Modifikation der SWAXS-Kamera (siehe Kap. 8.1), um die Obergrenze der maximal erfassbaren Strukturgrößen zu erweitern. Hierzu erfolgte die Entwicklung und Inbetriebnahme eines neuen USAXS-Kameramoduls. Der Einsatz des USAXS-Moduls erforderte die Verwendung einer neuen Röntgenoptik, deren Eigenschaften sowie das Vorgehen bei ihrer Auswahl im Rahmen von Kap. 8.2.1 beschrieben sind. Des Weiteren diente ein neuer, Photonen-zählender on-line Detektor zur Detektion der Streuintensität bei ultrakleinen Streuwinkeln. Dessen Inbetriebnahme und Erprobung ist Bestandteil von Kap. 8.2.2. Die Validierung der USAXS-Messungen erfolgte mit Hilfe von Referenzmaterialien, deren strukturelle Eigenschaften bekannt sind. Die Diskussion der aus den USAXS-Streukurven bestimmten Strukturparameter der unterschiedlichen Referenzmaterialien gibt Kap. 8.2.3 wieder.

8.2.1. Auswahl des Göbel-Spiegels

Zur Realisierung der USAXS-Analysen wurde die in Kap. 8.1 beschriebene SWAXS-Kamera um ein zusätzliches USAXS-Modul erweitert. Dieses erlaubt die Realisierung eines größeren Probe-zu-Detektor-Abstands D_{sd} und damit einer höheren Auflösung des minimalen erfassbaren Streuvektors q . Da bisher ein fokussierender (elliptisch geformter) Göbel-Spiegel im Einsatz war, erfordert die verlängerte Bauweise die Verwendung eines neuen Göbel-Spiegels mit entsprechenden geometrischen Eigenschaften. In Zusammenarbeit mit der Firma AXO DRESDEN GmbH, die ihre Expertise im Bereich der Entwicklung und Herstellung spezifischer Röntgenoptiken aufweist, erfolgten sog. „Raytracing“-Simulationen. Ausgehend von einer Cu- K_{α} -Röntgenquelle, die einen Primärstrahl mit den nominellen, effektiven Abmessungen $12 \times 0,04 \text{ mm}^2$ liefert, wird hierbei der Strahlengang simuliert und das am Detektor resultierende Breitenprofil berechnet. Auf diese Weise lässt sich bereits im Vorfeld das zu erwartende Breitenprofil des Primärstrahls in Abhängigkeit unterschiedlicher Spiegelgeometrien und Herstellverfahren beurteilen.

Die „Raytracing“-Simulationen fanden für drei unterschiedliche Spiegelgeometrien mit den Bezeichnungen E0, E1 und P1 statt. Die geometrischen Parameter sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Beim Spiegel mit der Bezeichnung E0 handelt es sich um den bisher eingesetzten, elliptisch gekrümmten Göbel-Spiegel, dessen fokale Längen $f_{1,E0} = 110 \text{ mm}$ und $f_{2,E0} = 530 \text{ mm}$ betragen. Die Variante E1 stellt ebenfalls eine elliptisch gekrümmte Optik dar, wobei für die fokalen Längen $f_{1,E1} = 400 \text{ mm}$ und $f_{2,E1} = 1600 \text{ mm}$ gilt. Neben der elliptischen Bauweise wurden außerdem „Raytracing“-Simulationen für einen parabolisch gekrümmten Spiegel durchgeführt. Die parabolische Variante (P1), deren fokale Länge $f_{1,P1} = 400 \text{ mm}$ beträgt, ermöglicht die Parallelisierung des Primärstrahls, der durch die Röntgenquelle erzeugt wird. Der Vorteil der parabolischen Ausführung P1 liegt im frei wählbaren Abstand des Spiegels zum Detektor, da keine sekundäre Fokusebene vorgegeben ist. Anzumerken ist, dass die bisherige Variante E0 eine Spiegelänge von 60 mm aufweist. Da die größeren fokalen Längen der Spiegel E1 und P1 aufgrund des geringeren Akzeptanzwinkels mit einem Intensitätsverlust einhergehen, wurde die Länge der Spiegel E1 und P1 auf 100 mm erhöht. Auf diese Weise lässt sich der Akzeptanzwinkel vergrößern und der Intensitätsverlust kompensieren.

Abbildung 8.3 dient der Veranschaulichung der geometrischen Eigenschaften der drei Spiegelvarianten. Wie ersichtlich ist, stellt die primäre fokale Länge bei allen drei Varianten die Position der Röntgenquelle dar. Im Falle der fokussierenden Optiken E0 und E1 ist die Detektorebene durch die sekundäre fokale Länge $f_{2,E0} = 530 \text{ mm}$ bzw. $f_{2,E1} = 1600 \text{ mm}$ bestimmt. Die Position der Probe ist baulich festgelegt, so dass sich für die bisherige Variante E0 ein Probe-zu-Detektor-Abstand von $D_{sd,E0} = 230 \text{ mm}$ und für

den Fall E1 $D_{sd,E1} = 1280$ mm ergibt. Um eine Vergleichbarkeit der „Raytracing“-Simulationen der beiden Varianten E1 und P1 zu gewährleisten, erfolgte die Simulation des Strahlbreitenprofils für P1 ebenfalls bei einem Spiegel-Detektor-Abstand von 1600 mm.

Tabelle 8.2: Übersicht der geometrischen Parameter bei den „Raytracing“-Simulationen

Spiegel-Bezeichnung	E0	E1	P1
Form	elliptisch	elliptisch	parabolisch
Primäre Fokuslänge f_1 in mm	110	400	400
Sekundäre Fokuslänge f_2 in mm	530	1600	-
Spiegellänge in mm	60	100	100

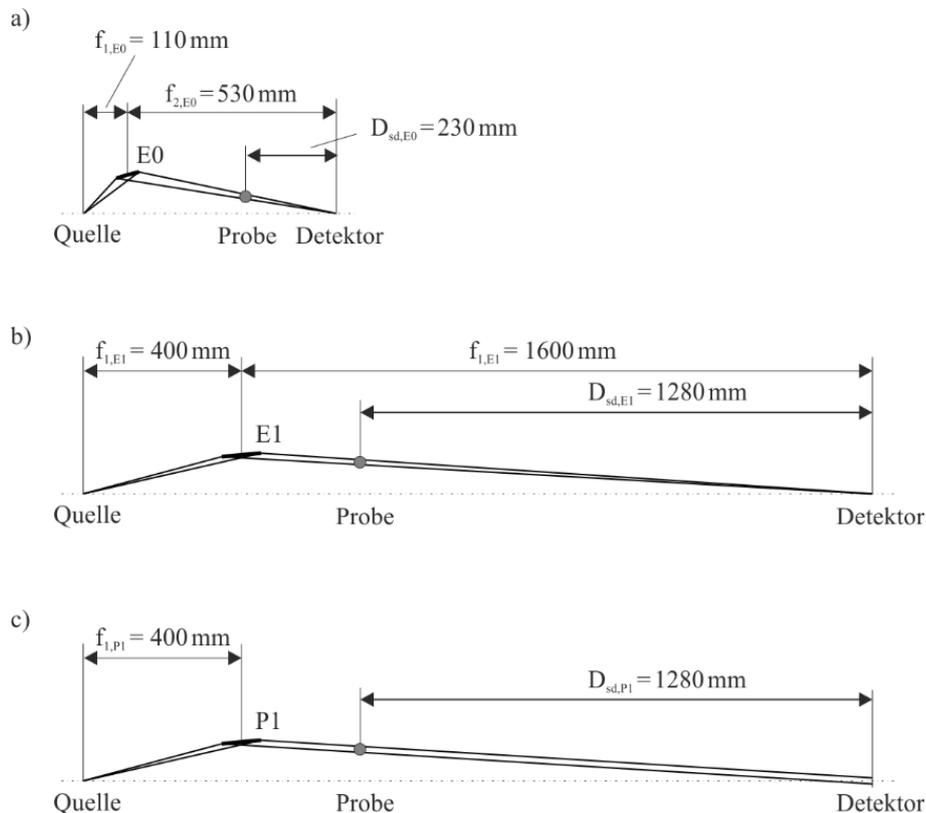


Abbildung 8.3: Schema des Strahlengangs beim a) bisherigen fokussierenden Spiegels E0 sowie b) des fokussierenden Spiegels E1 und c) des parallelisierenden Spiegels P1

Da im Praktischen die Fertigungstoleranz der zu realisierenden Krümmung (sog. „slope error“) entscheidend für die Strahlbreite am Detektor ist, wurden bei der Simulation des Strahlengangs zwei unterschiedliche Herstellvarianten (mit unterschiedlichen Fertigungstoleranzen) berücksichtigt. Bei Methode „a“ wird die Krümmung des Spiegels durch eine definierte Biegung des Substrats realisiert (E1a, P1a). Bei Methode „b“ dienen vorgeschliffene Substrate zur Realisierung der Krümmung (E1b, P1b). Zwar ist das Vorschleifen des Substrats mit einem signifikanten Mehraufwand verbunden. Jedoch ermöglicht die Verwendung vorgeschliffener Substrate die Einhaltung deutlich engerer Fertigungstoleranzen und damit die Minimierung möglicher optischer Fehler.

Abbildung 8.4 zeigt die aus den „Raytracing“-Simulationen der unterschiedlichen Spiegel-Ausführungen erhaltenen Strahlbreitenprofile. Hieraus ist die Tendenz klar zu erkennen, dass die vorgeschliffenen Substrate, die einen geringeren „slope error“ aufweisen, zu einem deutlich engeren Strahlbreitenprofil führen. Außerdem ist zu erkennen, dass die Parallelisierung (P1a und P1b) im Vergleich zur bisherigen Optik (E0) zu einer deutlichen Verbreiterung des Profils führt. Die vorgeformte, fokussierende Optik E1 stellt gemäß den simulierten Verläufen die einzige Variante dar, bei der eine geringere Strahlbreite resultiert als bei der bisherigen Optik (E0).

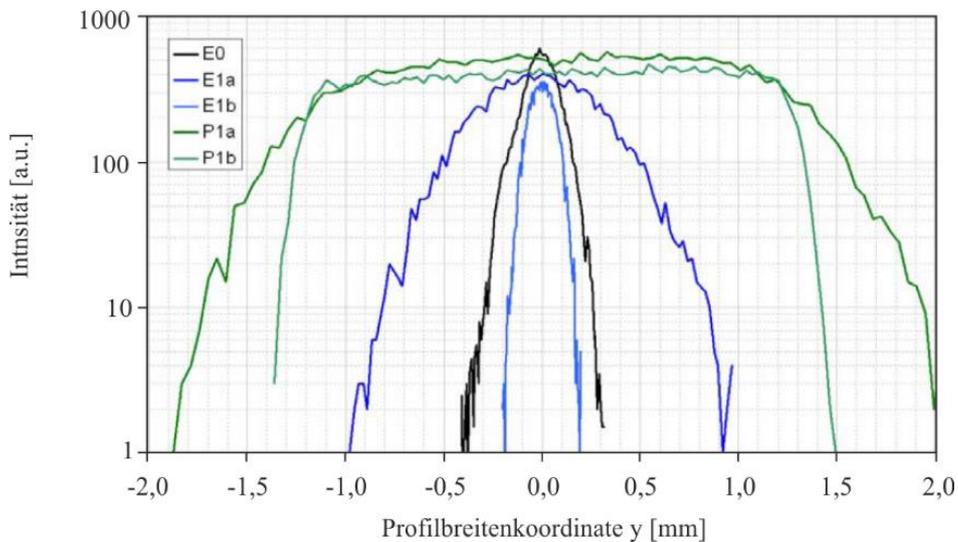


Abbildung 8.4: Mittels Raytracing simulierte Strahlbreiten-Profile für unterschiedliche Spiegel-Varianten

Tabelle 8.3: Mittels Raytracing simulierte geometrische Parameter der Strahlbreite in der Detektionsebene für die unterschiedlichen Spiegel-Varianten. Variante E1b (grau hervorgehoben) zeigt stets die geringste Profildbreite.

Spiegel-Bezeichnung	E0	E1a	E1b	P1a	P1b
FWHM in mm	0,18	0,72	0,16	2,4	2,4
Breite bei 10 % der Intensität in mm	0,41	1,3	0,27	3,1	2,7
Breite bei 1 % der Intensität in mm	0,59	1,8	0,37	3,8	2,8

Tabelle 8.3 zeigt die simulierten Strahlbreiten in der Detektionsebene bei 50 % (FWHM), 10 % und 1 % der maximalen Intensität. Wie ersichtlich ist, weist die Variante E1b (grau hervorgehoben) stets das schmalste Breitenprofil auf, so dass davon auszugehen ist, dass damit die bestmögliche Auflösung des minimalen erfassbaren Streuvektors erreichbar ist. Anzumerken ist, dass die parallelisierende Variante (P1a bzw. P1b) zwar den Vorteil bringt, dass der Probe-zu-Detektor-Abstand flexibel wählbar ist. Für die angestrebte Auflösung ultrakleiner Streuwinkel wäre in diesem Fall jedoch ein Probe-zu-Detektor-Abstand im Bereich von mehreren zehn Metern erforderlich. Die Variante E1b ermöglicht den gleichen Effekt bei einer gesamten Länge der SAXS-Kamera von etwa 2 m

($f_1 + f_2$, siehe Tabelle 8.1). Zur Realisierung der USAXS-Analysen wurde daher die Spiegel-Variante E1b (siehe Tabelle 8.2) verwendet.

8.2.2. Inbetriebnahme des Photonen-zählenden on-line Detektors

Die modulare Bauweise der SAXS-Kamera erlaubt die Vergrößerung des Probe-zu-Detektor-Abstands D_{sd} durch Anbringen eines zusätzlichen USAXS-Moduls. In Abbildung 8.5 ist der schematische Aufbau der USAXS-Kamera dargestellt. Die Röntgenquelle und das Kollimationssystem sind identisch mit denen der bisherigen SWAXS-Kamera (siehe Kap. 8.1), wohingegen der bisherige Göbel-Spiegel (siehe Tabelle 8.2, Spiegel E0) durch einen neuen Göbel-Spiegel (siehe Tabelle 8.2, Spiegel E1b) ersetzt wurde. Des Weiteren wurde das System um einen zweiten Detektor vom Typ Pilatus 100K (Dectris, Schweiz, kurz „DP“ für „Dectris Pilatus“) erweitert, so dass auch weiterhin eine simultane Erfassung von WAXS- und (U)SAXS-Streukurven gewährleistet ist (siehe Abbildung 8.5). In den folgenden beiden Teilkapiteln erfolgt die Beurteilung des DP-Detektors im Hinblick auf die Genauigkeit bei der Erfassung von Streuintensitäten. Hierbei wird auf den Einfluss der Messzeit und der Zählrate (Kap. 8.2.2.1) sowie auf die Eignung des Detektors zur Bestimmung von absoluten Streuintensitäten (Kap. 8.2.2.2) eingegangen.

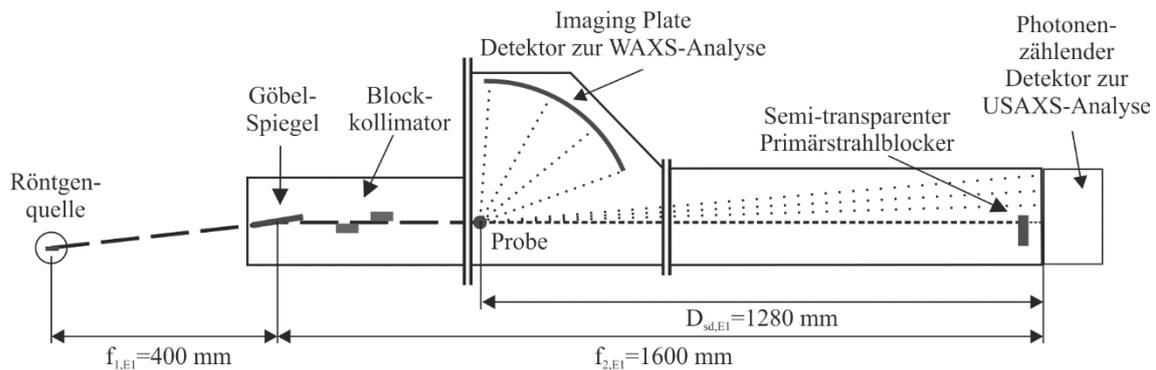


Abbildung 8.5: Schematischer Aufbau der USAXS-Kamera

8.2.2.1. Einfluss der Messzeit und Zählrate

Beim DP-Detektor handelt es sich um einen sog. hybriden Photonen-zählenden Detektor. Da im Gegensatz zum IP-Detektor die Digitalisierung ohne der Notwendigkeit eines Auslesevorgangs erfolgt, eignet sich der DP-Detektor zur on-line Analyse. Weitere Vorteile des DP-Detektors sind u. a. die Unterdrückbarkeit des Dunkelstroms (sog. „dark current“), die rauschfreie Datenerfassung, der hohe dynamische Bereich sowie die definierte Messzeit.

Abbildung 8.6a zeigt exemplarisch die gemessene integrale Streuintensität einer leeren Probenkapillare für unterschiedliche Messzeiten im Bereich $0,5 < t_m/s < 360$. Wie zu erwarten ist, resultiert eine höhere Messzeit in einer höheren Streuintensität, da

Erweiterung des Streuwinkelbereichs

diese nach Gl. (7.1) proportional zur Messzeit ist. Wird die Streuintensität auf die Primärstrahlintensität normiert, so sollte sich daher der Messzeiteinfluss wegkürzen.

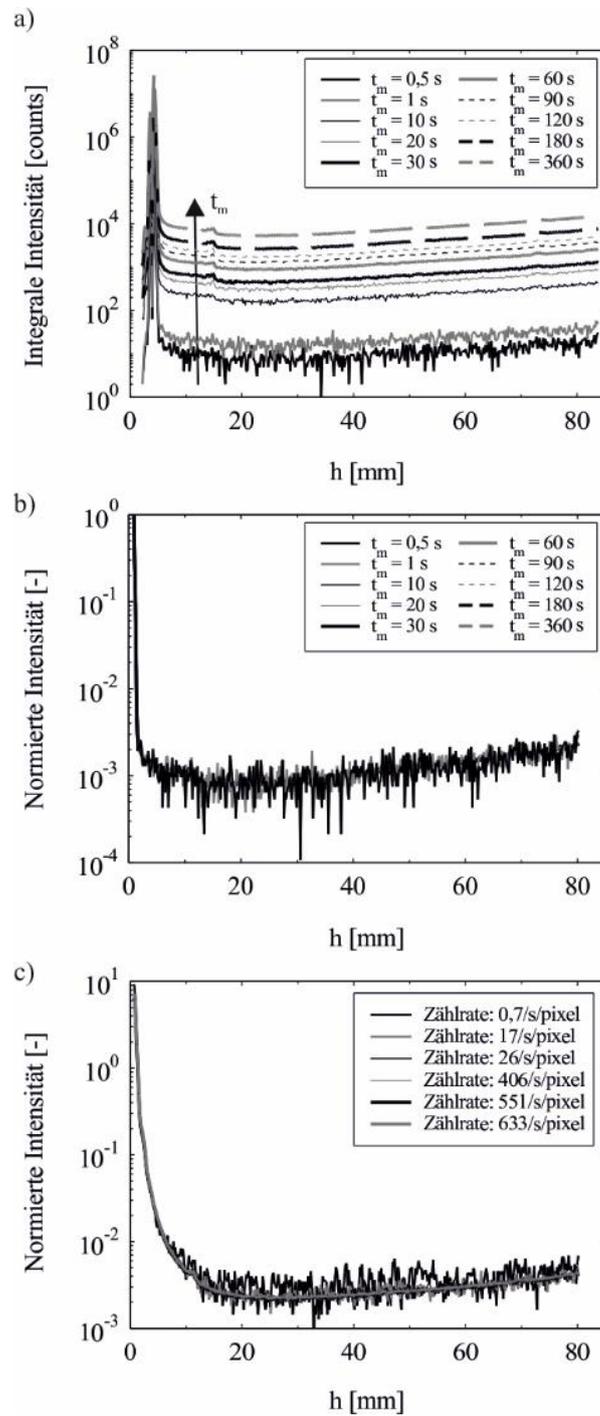


Abbildung 8.6: a) Integrale und b) normierte Streuintensitäten in Abhängigkeit der Höhenkoordinate des Detektors h für unterschiedliche Messzeiten sowie c) normierte Streuintensitäten für unterschiedliche Zählraten als Funktion von h

Wie Abbildung 8.6b belegt, liegen die normierten Streukurven unabhängig von der Messzeit aufeinander. Selbst bei den relativ kurzen Messzeiten von 0,5 und 1 s geben die Streukurven - trotz der relativ starken Fluktuationen - die Verläufe korrekt wieder, was die hohe Linearität des DP-Detektors widerspiegelt.

Analog zur Variation der Messzeit wurde der Einfluss unterschiedlicher Zählraten überprüft. Die Änderung der Zählrate erfolgte dabei mit Hilfe von Absorbern mit unterschiedlichen Transmissionen (Cu-Folie unterschiedlicher Stärke). Die Absorber wurden vor der Probenkapillare platziert und die Streuintensitätsverläufe detektiert. Die Messzeit betrug hierbei jeweils 180 s. Der Bereich der untersuchten Zählraten lag zwischen 0,7 counts / s / pixel und 633 counts / s / pixel. Wie aus Abbildung 8.6c ersichtlich ist, sind die normierten Streukurven praktisch unabhängig von der Zählrate. Ähnlich wie im Falle der Messzeitvariation (Abbildung 8.6b), resultiert eine niedrige Zählrate lediglich in ausgeprägten Fluktuationen. Die Verläufe der Streukurven zeigen jedoch den gleichen Trend.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine gute Reproduzierbarkeit der Intensitätsverläufe im weiten Bereich der Messzeiten und Zählraten zu erreichen ist. Dies reflektiert die hohe Sensitivität sowie das lineare Verhalten des DP-Detektors in einem weiten dynamischen Intensitätsbereich und ist besonders für die Bestimmung von absoluten Streuintensitäten von großer Bedeutung.

8.2.2.2. Bestimmung der absoluten Streuintensität mit Hilfe des Pilatus-Detektors

Die Erfassung der absoluten Streuintensität mit Hilfe des DP-Detektors erfordert - analog zum IP-Detektor - eine Kalibrierung anhand von Kalibrierstandards mit bekannter absoluter Streuintensität. Wie bereits in Kap. 7 beschrieben ist, lässt sich die Kalibrierung mit Hilfe unterschiedlicher Referenzmaterialien, wie z. B. reinen Flüssigkeiten, Standardproteinen oder Silica-Solen realisieren (Dreiss *et al.*, 2006, Orthaber *et al.*, 2000, Mylonas & Svergun, 2007). Silica-Sole bieten vor allem bei der Kalibrierung der IP einen großen Vorteil, da Silica eine relativ hohe Streuintensität aufweist und damit - selbst bei Verwendung laborbasierter Röntgenquellen - relativ kurze Messzeiten erforderlich sind (Gutsche *et al.*, 2016). Im Gegensatz zur IP lässt sich eine zuverlässige Kalibrierung des DP-Detektors auch mit Hilfe von relativ streuschwachen, reinen Flüssigkeiten bei bereits geringen Messzeiten realisieren, wie im Folgenden deutlich wird.

Abbildung 8.7 zeigt die nach Gl. (7.13) normierte Streuintensität einer leeren (Kreise) und mit reinem Wasser gefüllten Probenkapillare (Quadrate) sowie die Differenz beider Streukurven (Dreiecke), die die Streuung des reinen Wassers repräsentiert. Die Messzeit betrug hierbei jeweils 60 s. Wie zu erkennen ist, weist der Verlauf des reinen Wassers einen konstanten Bereich auf. Die Extrapolation auf $h = 0$ (h ist die Höhenkoordinate der Detektorfläche und lässt sich mit Hilfe von Gl. (7.3) in q umrechnen) ermöglicht

die Bestimmung der experimentellen Streuintensität, die in diesem Fall $I_{\text{H}_2\text{O}}(0) = 1,29 \cdot 10^{-3}$ a. u. beträgt. Aus der Fluktuationstheorie der Thermodynamik folgt für den differentiellen Streuquerschnitt einer reinen Flüssigkeit bei $h = 0$ bzw. $q = 0$ der Zusammenhang für Wasser:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{H}_2\text{O}}(0) = \rho_{e,\text{H}_2\text{O}}^2 r_e^2 k_B T_u \chi_T \quad (8.2)$$

Mit der die Elektronendichte des Wassers $\rho_{e,\text{H}_2\text{O}} = 334 \text{ nm}^{-3}$ (siehe Gl. (7.16)), der isothermen Kompressibilität $\chi_T = 4,59 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ bei der Umgebungstemperatur $T_u = 293 \text{ K}$ und dem Umgebungsdruck $p_u = 1 \text{ atm}$ (Kell, 1970) sowie mit der Boltzmann-Konstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ergibt sich für $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{H}_2\text{O}}(0)$ ein Wert von $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (Guinier & Fournet, 1955, Orthaber *et al.*, 2000, Dreiss *et al.*, 2006). Der Kalibrierfaktor entspricht dann nach Gl. (7.9)

$$\text{CF} = \frac{1,65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}}{1,29 \cdot 10^{-3} \text{ a. u.}} = 12,8 \text{ cm}^{-1} / \text{a. u.} \quad (8.3)$$

Die Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{Pr}}(q)$ (=absolute Streuintensität in der Einheit cm^{-1}) aus der gemessenen, auf die Primärstrahlintensität normierten Streukurve $I_{\text{Pr},n}(q)$, ergibt sich damit nach dem folgenden Zusammenhang:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Pr}}(q) = 12,8 \text{ cm}^{-1} / \text{a. u.} \cdot I_{\text{Pr},n}(q) \quad (8.4)$$

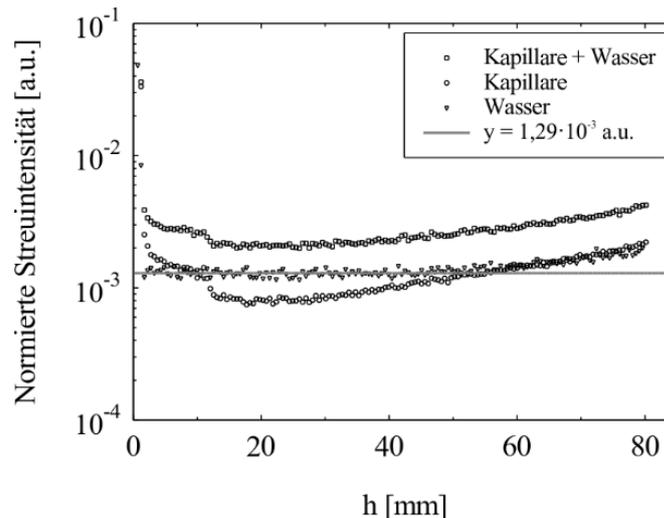


Abbildung 8.7: Normierte Streuintensität der mit Wasser gefüllten (Quadrate) und leeren Kapillare (Kreise) sowie die Differenz der beiden Streukurven (Dreiecke). Letztere stellt die Streuintensität des reinen Wassers dar.

Dass der Zusammenhang in Gl. (8.4) die Beziehung zwischen der experimentellen und absoluten Intensität korrekt wiedergibt, lässt sich durch die Bestimmung des differentiellen Streuquerschnitts bei $q = 0$ von weiteren reinen Flüssigkeiten zeigen. Abbildung 8.8 zeigt die mit Hilfe von Gl. (8.4) erhaltenen absoluten Streuintensität von reinem Ethylenglykol, Toluol und Ethanol. Durch Extrapolation wurde der differentielle Streuquerschnitt bei $q = 0$ bestimmt, welcher die Berechnung der Massendichte der untersuchten Flüssigkeit ermöglicht. Aus der Kombination von Gl. (8.2) und (7.16) folgt für die Massendichte einer Flüssigkeit der folgende Zusammenhang:

$$\rho = \frac{\tilde{M}}{N_A N_e} \sqrt{\frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q=0)}{r_e^2 k_B T_u \chi_T}} \quad (8.5)$$

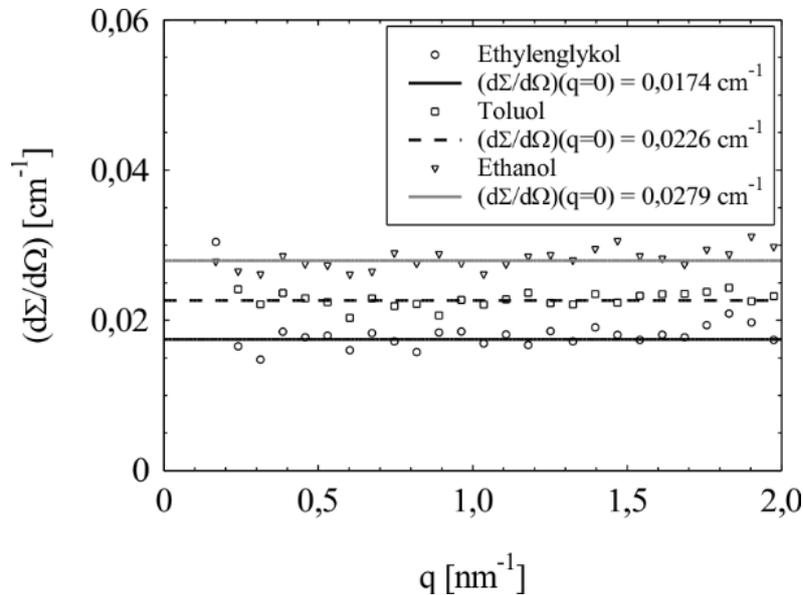


Abbildung 8.8: Aus gemessenen, normierten Streukurven des Ethylenglykols, Toluols und Ethanols bestimmte absolute Intensitäten sowie die jeweilige Extrapolation zur Bestimmung des differentiellen Streuquerschnitts bei $q = 0$

Tabelle 8.4: Übersicht der gemessenen Werte von $(d\Sigma/d\Omega)(q = 0)$ von Ethylenglykol, Toluol und Ethanol sowie der anhand von Gl. (8.5) bestimmten Massendichte ρ , der theoretischen Dichte ρ_{soll} und der prozentualen Fehler

Standard	$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q = 0) [\text{cm}^{-1}]^*$	$\rho [\text{g}/\text{cm}^3]^*$	$\rho_{\text{soll}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	Fehler [%]
Ethylenglykol	1,74E-02	1,17	1,11	5,47
Toluol	2,26E-02	0,86	0,87	-1,42
Ethanol	2,79E-02	0,82	0,79	3,89

*Experimentell bestimmt

Die aus den absoluten Streuintensitäten in Abbildung 8.8 bestimmten Werte für $(d\Sigma/d\Omega)(q = 0)$ für Ethylenglykol, Toluol und Ethanol sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst. Des Weiteren zeigt Tabelle 8.4 die nach Gl. (8.5) berechneten Werte für ρ . Die hierfür erforderlichen Daten für χ_T wurden der Literatur entnommen (Haynes, 2015). Zusätzlich ist der Erwartungswert für die Flüssigkeitsdichte ρ_{soll} sowie die prozentuale Abweichung (Fehler) der experimentellen Dichte in Tabelle 8.4 aufgezeigt. Wie hieraus ersichtlich ist, zeigen die ermittelten Massendichten nur eine geringfügige Abweichung vom Erwartungswert und belegen die Zuverlässigkeit der Beziehung in Gl. (8.4).

Dass die Kalibrierung des DP-Detektors anhand von Wasser eine gleichwertige Alternative zur Verwendung von Silica-Solen darstellt, lässt sich anhand eines bekannten Silica-Sols zeigen, dessen Streuintensität gemessen und anschließend in absolute Einheiten mittels Gl. (8.4) umgewandelt wurde. Abbildung 8.9 zeigt die bestimmte Streukurve des Silica-Sols in der Einheit cm^{-1} (absolute Streuintensität). Die Feststoffdichte der Silica-Partikel wurde mit Hilfe der Gaspyknometrie zu $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,12 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Aus TEM-Aufnahmen folgt $d = 23,3 \text{ nm}$ und $\sigma = 22,7 \%$. Aus der eingewogenen Feststoffmasse resultiert außerdem näherungsweise eine Partikelanzahlkonzentration von $(N/V_{\text{Pr}})_{\text{TEM}} \approx 1,94 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$.

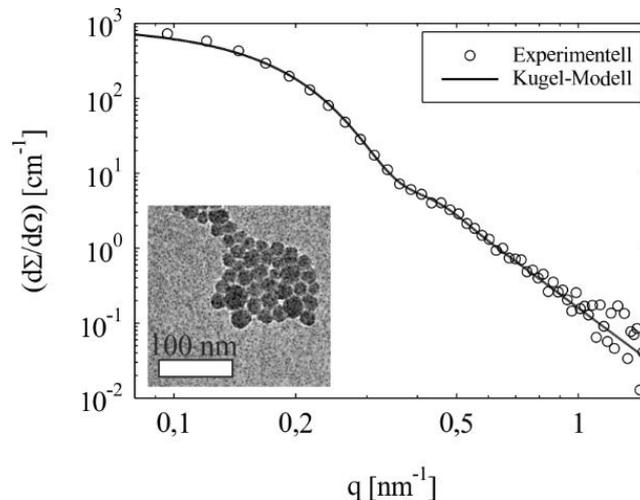


Abbildung 8.9: Absolute Streuintensität $(d\Sigma/d\Omega)$ von Silica-Partikeln als Funktion vom Streuvektor q (Kreise) sowie die Anpassungskurve nach dem Kugel-Modell (Gl. (2.14))

Die Anpassung der experimentellen Streudaten, die in Abbildung 8.9 (Kreise) gezeigt sind, erfolgte anhand des Kugel-Modells gemäß Gl. (2.14). Dieses liefert eine mittlere Partikelgröße von $21,8 \text{ nm}$, eine relative Standardabweichung von $23,1 \%$ und eine Partikelanzahlkonzentration von $2,18 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$. Neben der in Abbildung 8.9 zusätzlich aufgezeigten TEM-Aufnahme, die kugelförmige Silica-Partikel zeigt, belegt die gute Übereinstimmung der mittleren Partikelgröße und Standardabweichung aus TEM und SAXS, die Anwendbarkeit des Kugel-Modells zur Anpassung der Streudaten. Des Weiteren zeigt

die mittels SAXS bestimmte Partikelanzahlkonzentration ($2,18 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$) ebenfalls nur eine geringfügige Abweichung zum erwarteten Schätzwert aus der eingewogenen Feststoffmasse ($1,94 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$).

Als Fazit lässt sich folgern, dass der DP-Detektor für die zuverlässige Bestimmung der Partikelgröße geeignet ist. Anders als im Falle des IP-Detektors, der lediglich bei Verwendung von streuintensiven Silica-Solen eine zuverlässige Kalibrierung ohne der Notwendigkeit langer Messzeiten oder von synchrotronbasierten Röntgenquellen ermöglicht, lässt sich der DP-Detektor auch mittels der relativ streuschwachen, reinen Flüssigkeiten (hier: Wasser) bei kurzen Messzeiten zuverlässig kalibrieren. Dies ist vor allem der hohen Sensitivität im gesamten dynamischen Bereich des DP-Detektors zu verdanken.

8.2.3. Streuung ausgewählter Proben im USAXS-Bereich

Die Inbetriebnahme des USAXS-Moduls beinhaltet eine Vielzahl an Schritten, wie z. B. die Grob- und Feinjustage des Göbel-Spiegels, die Einstellung des Kollimationssystems zur Erzeugung eines schmalen Strahlprofils sowie zur Minimierung von parasitärer Streuung, die Ausrichtung der Probenkapillare und des halbtransparenten Primärstrahlblockers, der unmittelbar vor dem DP-Detektor angebracht ist (siehe Abbildung 8.5). Nach Durchführen der unterschiedlichen Justage-Schritte, erfolgte die Analyse ausgewählter Partikelsysteme mit bekannten Eigenschaften, die die Validierung der USAXS-Messungen erlauben.

Als erstes Partikelsystem zur Erprobung der USAXS-Kamera dienten Silica-Nanopartikeldispersionen, die im Vorfeld mit Hilfe von TEM-Aufnahmen charakterisiert wurden. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt hiernach $d_{\text{TEM}} = 130 \text{ nm}$ und die relative Standardabweichung $\sigma_{\text{TEM}} = 5 \%$. Abbildung 8.10a zeigt das detektierte Intensitätsmuster in Falschfarbdarstellung. Aus diesem sind der abgeschwächte Primärstrahl und das Streumuster deutlich zu erkennen. Wie angedeutet ist, wurde ein Ausschnitt von der Länge 12 mm in der Mitte des Streumusters zur Berechnung der integralen Streuintensität verwendet. Der resultierende Verlauf der integralen Streuintensität ist in Abbildung 8.10c als Funktion der Höhenkoordinate des Detektors h dargestellt, wobei der Primärstrahl mit Hilfe eines Gauß-Fits approximiert wurde. Analog zu Kap. 7.1.2 stellt auch hier die vom Gauß-Fit eingeschlossene Fläche die zur Normierung der Streudaten erforderliche Intensität des abgeschwächten Primärstrahls nach Transmission der Probe dar.

Abbildung 8.10b zeigt das Längenprofil des Primärstrahls, d. h. die Intensität bei $h = 0$ als Funktion der Längenkoordinate des Detektors l . Das Längenprofil dient zur Entschmierung der Streudaten, das nach dem Summenverfahren nach Singh *et al.* (1993) erfolgte.

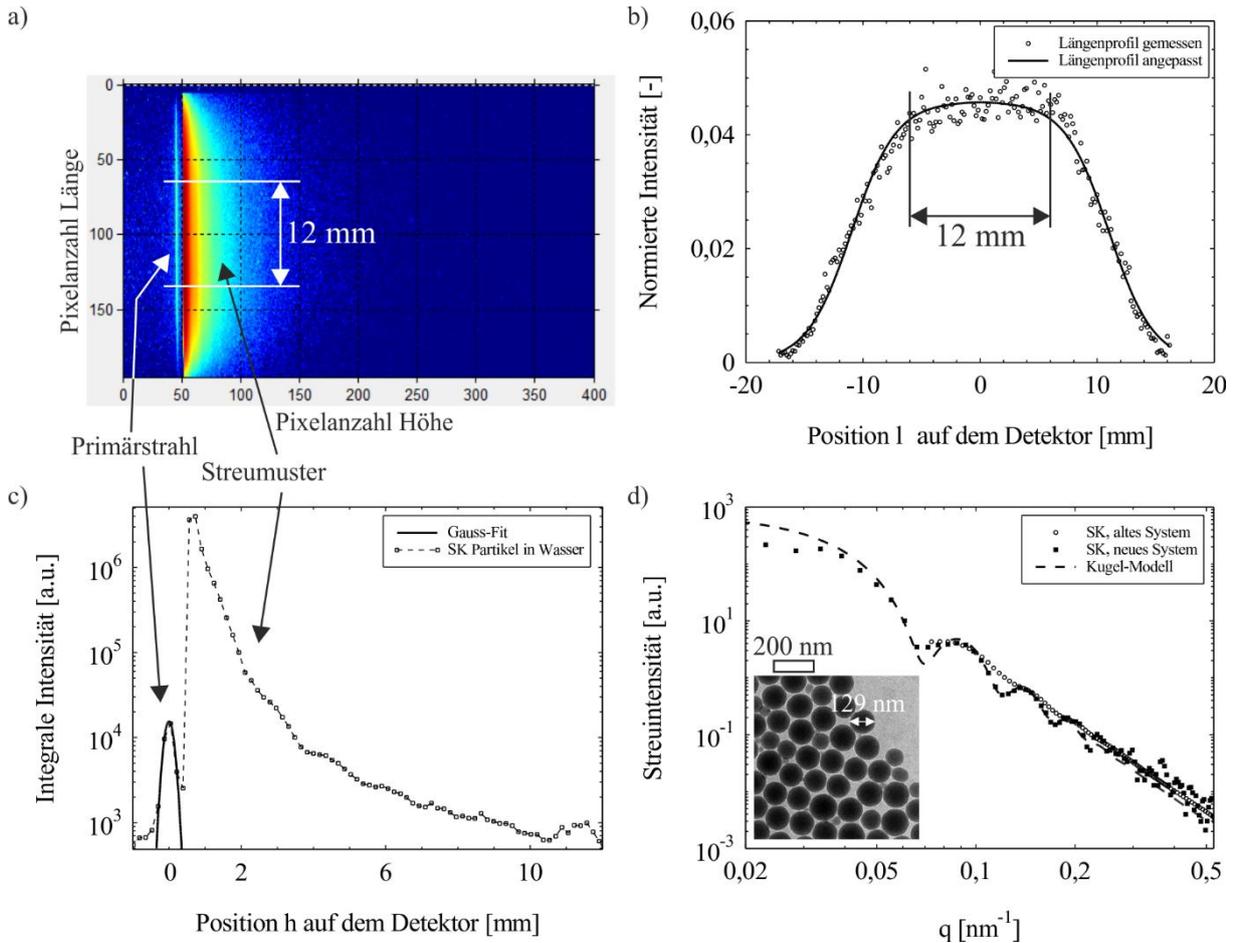


Abbildung 8.10: a) Experimentelles Intensitätsmuster in Falschfarbendarstellung, b) Intensitätsverlauf als Funktion der Längenkoordinate des Detektors l, c) Intensitätsverlauf als Funktion der Höhenkoordinate des Detektors h und d) Streukurve nach Untergrundkorrektur und Entschmierung inkl. TEM-Aufnahme der untersuchten Silica-Partikel

In Abbildung 8.10d ist die nach der Normierung und Entschmierung erhaltene Streuintensität der Silica-Nanopartikel (nach Untergrundkorrektur) als Funktion von q dargestellt (schwarze Quadrate). Zusätzlich zeigt das Diagramm die Streukurve derselben Silica-Partikel, die im Vorfeld mit der bisherigen SAXS-Kamera, d. h. vor der Inbetriebnahme des USAXS-Moduls gemessen wurde (weiße Kreise). Durch Anpassen der experimentellen Streukurve mittels des Kugel-Modells nach Gl. (2.14) resultiert ein mittlerer (anzahlgewichteter) Partikeldurchmesser von $d_{\text{SAXS}} = 128 \text{ nm}$ und eine relative Standardabweichung $\sigma_{\text{SAXS}} = 10 \%$, was mit der Abschätzung aus TEM-Aufnahmen (siehe TEM-Aufnahme im Diagramm in Abbildung 8.10d) gut übereinstimmt.

Der Vergleich der Streukurven (SK), die vor und nach der Modifikation der SAXS-Kamera gemessen wurden (Abbildung 8.10d), zeigt deutlich den Zugewinn der experimentell zugänglichen Streuvektoren. Während bei der bisherigen SAXS-Kamera, der minimale Streuvektor bei einem Wert von etwa $0,08 \text{ nm}^{-1}$ lag, beträgt dieser für den Fall des USAXS-Moduls in etwa $0,023 \text{ nm}^{-1}$. An dieser Stelle wird die hohe konstruktive Heraus-

forderung an das Messsystem deutlich. Mit Hilfe von Gl. (7.3) sowie mit dem Zusammenhang $h = 2\theta \cdot D_{sd}$ ergibt sich für kleine Streuwinkel in guter Näherung der folgende Ausdruck zur Umrechnung von q in 2θ :

$$2\theta \approx \frac{\lambda}{2\pi} q \quad (8.6)$$

Demnach ermöglicht der Einsatz des USAXS-Moduls die Auflösung eines minimalen Streuwinkels von $2\theta_{\min} \approx 0,03^\circ$ (Vergleich: bisherige Kamera $2\theta_{\min} \approx 0,11^\circ$). Neben der hierfür erforderlichen feinen Justierbarkeit des Kollimationssystems, spielt die bereits in Kap. 8.2.1 diskutierte hohe Präzision des Göbel-Spiegels zur Realisierung einer möglichst feinen Fokussierung des Strahls auf die Detektorebene eine entscheidende Rolle. Des Weiteren wird aus dem geringen Winkel $2\theta_{\min} \approx 0,03^\circ$ klar, dass hohe Anforderungen an den verwendeten Detektor (DP-Detektor) zu stellen sind, da dieser in der Lage sein muss, einen weiten dynamischen Intensitätsbereich auf einem extrem geringen Winkelbereich quantitativ aufzulösen.

Es ist zu betonen, dass die Bestimmung der mittleren Partikelgröße aus den Streudaten der bisherigen SAXS-Kamera für das in Abbildung 8.10 gezeigte Partikelsystem nicht möglich war, da die Streuintensität lediglich im Bereich $q > 0,08 \text{ nm}^{-1}$ experimentell zugänglich war. Der Einsatz des USAXS-Moduls ermöglicht folglich die Analyse deutlich größer Partikel als bisher. Die Obergrenze für den zugänglichen Durchmesser mittels der USAXS-Kamera lässt sich durch die Beziehung

$$q_{1,\max} R_g = 4,5 \quad (8.7)$$

abschätzen. Dieser Zusammenhang gilt streng genommen nur für isometrische Teilchen (Mittelbach, 1964, Boyarintseva *et al.*, 1975, Dingenouts, 1999, Goertz *et al.*, 2012). In Gl. (8.7) steht $q_{1,\max}$ für die Position des ersten Intensitätsmaximums und R_g für den Gyrationradius der untersuchten Partikel. Im experimentell zugänglichen Streuvektorbereich gilt im Grenzfall $q_{1,\max} = 0,023 \text{ nm}^{-1}$. Nach Gl. (8.7) ergibt sich ein maximaler Gyrationradius von $R_g = 195,7 \text{ nm}$. Für den Spezialfall sphärischer Partikel lässt sich daraus nach Gl. (2.16) ein maximaler Durchmesser von $504,8 \text{ nm}$ berechnen.

Anzumerken ist, dass sich aus einem Vergleich der Probe-zu-Detektor-Abstände des alten und neuen Systems, ein theoretischer Wert für den minimalen Streuvektor der USAXS-Kamera abschätzen lässt. Aus der Erhöhung des Probe-zu-Detektor-Abstands von 230 mm auf 1280 mm resultiert ein theoretischer, um den Faktor $230/1280 = 0,18$ reduzierter, minimal erfassbarer Streuvektor $0,18 \cdot 0,08 \text{ nm}^{-1} \approx 0,014 \text{ nm}^{-1}$. Der reale Wert von $q_{\min} \approx 0,023 \text{ nm}^{-1}$ liegt folglich in guter Näherung beim Erwartungswert. Eine weitere Minimierung des minimalen Streuvektors ist ggf. durch weitere Optimierung der Kollimation des Breitenprofils möglich.

Als zweites Partikelsystem zur Erprobung der USAXS-Analysen diente die von Evonik Industries AG kommerziell erhältliche pyrogene Kieselsäure Aerosil® 200. Diese ist gekennzeichnet durch feine Silica-Primärpartikel, die in Form von fraktalen Aggregaten vorliegen. Die normierte Streuintensität nach Untergrundkorrektur von Aerosil® 200, das in Form von Pulver auf einem Tesa-Film analysiert wurde, ist in Abbildung 8.11a als Funktion von q dargestellt (Kreise). Zusätzlich zeigt das Diagramm die Streukurve nach Glättung (schwarze Kurve) (zur Glättung siehe Kap. 4.3).

Abbildung 8.11b zeigt die Streukurve von Aerosil® 200, die sich aus Entschmierung der geglätteten Streukurve ergibt. Der Verlauf der Streukurve lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, in denen die Streuintensität jeweils nach einem Potenz-Gesetz mit q abnimmt. Zur Anpassung der Streukurve eignet sich der „Unified Fit“ nach Beaucage (1995). Dieser beinhaltet einen Beitrag zur Streuintensität im Bereich großer q durch die Primärpartikel, deren Gyrationradius aus dem lokalen Guinier-Fit resultiert und einen Wert von $R_g = 6,7$ nm aufweist. Unter der Annahme idealer Kugeln ergibt sich hieraus mit Hilfe von Gl. (2.16) ein Partikeldurchmesser von $d = 17,3$ nm. Mit einer Feststoffdichte von $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2$ g/cm³ ergibt sich für die theoretische, spezifische Oberfläche ein Wert von 157,6 m²/g. Die spezifische Oberfläche nach Herstellerangabe ist etwas höher und beträgt etwa 200 m²/g. Der niedrigere Wert, der aus R_g berechnet wurde, resultiert vermutlich aus der nicht idealen Kugelform der Primärpartikel. Weitere Gründe für die Unterschätzung der spez. Oberfläche liegen in der Gewichtung der größeren Primärpartikel durch R_g ($I \sim V_p^2$) sowie durch eventuelle unberücksichtigte Oberflächenrauigkeiten. Für die Existenz von Oberflächenrauigkeiten spricht die Abweichung vom Porod-Gesetz ($I \sim q^{-4}$) der Streukurve in Abbildung 8.11b im Bereich großer q .

Neben der Streuung durch Primärpartikel beinhaltet der „Unified Fit“ in Abbildung 8.11b den Streuanteil durch interpartikuläre Wechselwirkungen, d. h. die Streuung durch die Aggregate. Aus dem Exponenten des lokalen Potenz-Gesetzes bei kleinen q ist die Bestimmung der fraktalen Dimension der Aggregate möglich. Nach dem Konzept der fraktalen Dimensionen beträgt die massenfraktale Dimension der Aggregate $D_{\text{fm}} = 2,5$ (siehe Gl. (2.22)). Der erhaltene Wert stimmt bspw. sehr gut mit den Untersuchungen von Ibaseta und Biscans (2010) überein. Durch statische Lichtstreuung und graphische Auswertung von TEM-Aufnahmen ermittelten sie für Aerosil® 200 ebenfalls einen Wert von 2,5 für die fraktale Dimension der Aggregate.

Der grau hervorgehobene Streuvektorbereich im Diagramm in Abbildung 8.11b stellt den Streuvektorbereich dar, der mit der bisherigen SAXS-Kamera zugänglich war. Hieraus wird der Zugewinn der kleinen Streuvektoren durch das USAXS-Modul deutlich. Während die bisherige SAXS-Kamera die Streuung durch die Primärpartikel im Bereich großer q zuverlässig auflösen konnte, ermöglicht das USAXS-Modul zusätzlich die Be-

stimmung der Struktureigenschaften der Aggregate von Aerosil® 200. Die Charakterisierung der Aggregatstruktur ist insofern von hoher Bedeutung, da neben der Primärpartikelgröße, die Aggregatstruktur die Anwendungseigenschaften von Kieselsäuren maßgeblich bestimmen.

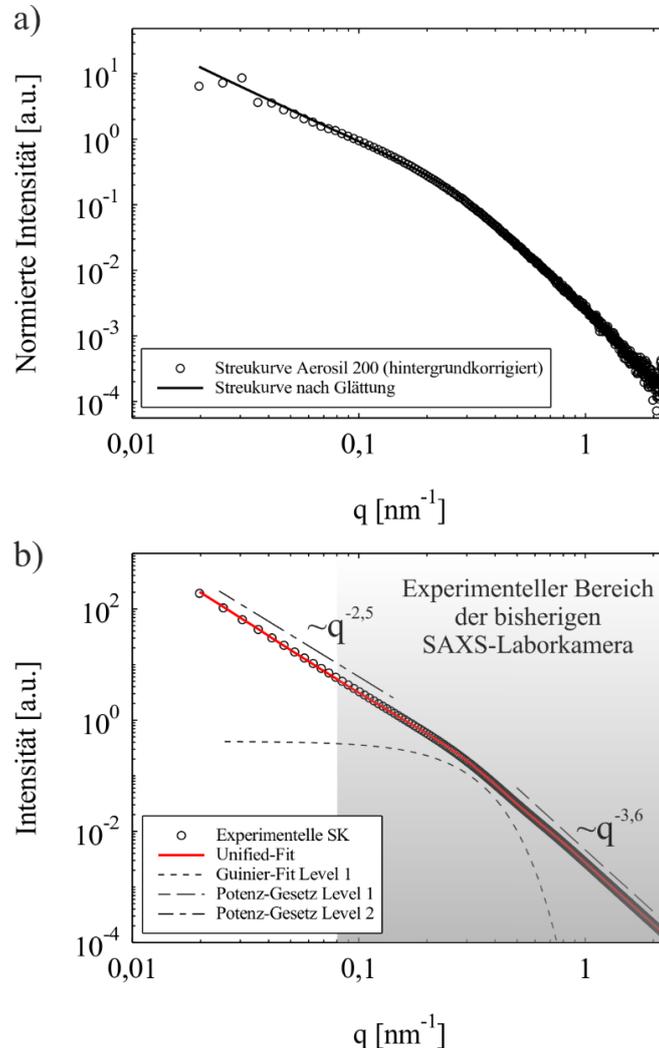


Abbildung 8.11: a) Normierte SK von Aerosil® 200 nach Untergrundkorrektur (Kreise) und Glättung (schwarze Kurve); b) Streukurve nach Entschmierung und der „Unified Fit“ nach Beaucage (1995) sowie die dazugehörigen lokalen Streugesetze

Weitere Einsatzfelder der USAXS-Kamera stellen bspw. Untersuchungen der interpartikulären Wechselwirkungen im Falle hochkonzentrierter Nanopartikeldispersionen dar. Die Detektion der Streuintensität ultrakleiner Streuvektoren ermöglicht die Bestimmung des Strukturfaktors, aus dem bspw. der mittlere Partikel-zu-Partikel-Abstand berechnet werden kann.

Ein Beispiel für den Einfluss interpartikulärer Wechselwirkungen im Bereich ultrakleiner Streuvektoren zeigt Abbildung 8.12. Das Diagramm zeigt die gemessene Streu-

kurve (nach Untergrundkorrektur und Entschmierung) einer hochkonzentrierten Partikeldispersion, die aus Silica-Partikeln besteht, welche laut TEM-Analysen einen mittleren Durchmesser von 69,8 nm und eine Standardabweichung von 12,5 % aufweisen. Während sich die Streukurve im Bereich $q > 0,1 \text{ nm}^{-1}$ durch das ideale Kugel-Modell approximieren lässt, zeigt sie im Bereich kleiner q deutliche Abweichungen, die auf den Einfluss von interpartikulären Wechselwirkungen (WW) zurückzuführen sind. Die interpartikulären Wechselwirkungen im Bereich kleiner q lassen sich mit Hilfe des Strukturfaktors $S(q)$, der auf dem Harte-Kugeln-Potential nach Percus und Yevick (1958) basiert, in der Anpassung der Streukurve berücksichtigen. Die aus der Anpassung resultierenden Parameter sind in guter Übereinstimmung mit TEM-Analysen (siehe oben) und ergeben sich zu $d_{\text{SAXS}} = 68,3 \text{ nm}$ und $\sigma_{\text{SAXS}} = 9,9 \%$. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung lässt sich außerdem der mittlere Abstand von zwei Partikelzentren $L = 2\pi/q_{\text{str}}$ abschätzen, wobei q_{str} den Streuvektor darstellt, bei dem der Beugungsreflex aufzufinden ist (siehe Abbildung 8.12). Für das gezeigte Beispiel ergibt sich hieraus Abstand von $L = 72,2 \text{ nm}$. Der geringe interpartikuläre Abstand ist durch den hohen Feststoffvolumenanteil, der in der Berechnung des Strukturfaktors in einem Wert von 0,47 resultiert, plausibel zu erklären.

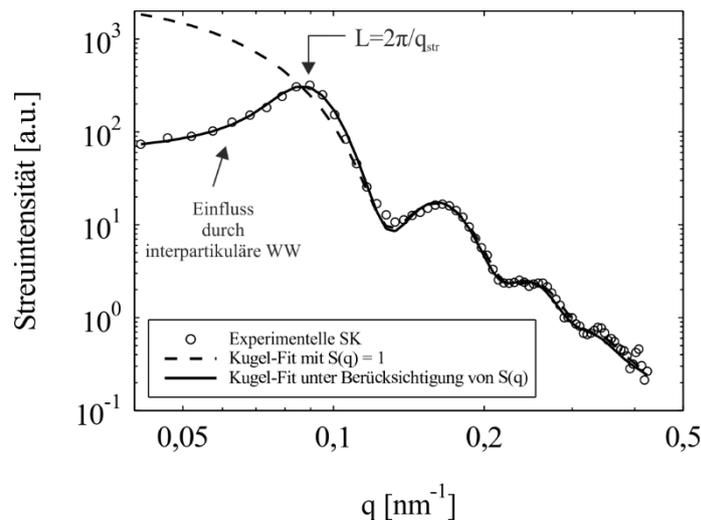


Abbildung 8.12: Streukurve (Kreise) einer Nanopartikeldispersion. Die Anpassung der Streukurve erfolgte mit Hilfe des Modells von harten Kugeln mit Gauß-verteilterm Durchmesser unter Berücksichtigung des Strukturfaktors nach dem Ansatz von Percus und Yevick (1958)

8.3. Zusammenfassung - Erweiterung des Streuwinkelbereichs

Der Streuwinkelbereich der in Kap. 4.1 beschriebenen SAXS-Kamera wurde durch den Einsatz eines neuen Weitwinkelmoduls erweitert. Die Detektion der Streuintensität erfolgt mit Hilfe einer IP. Durch die flexible Bauweise und die Realisierbarkeit einer sehr großen Detektionsfläche, ist nun eine simultane Erfassung der Klein- und Weitwinkelstreuung möglich (SWAXS). Anhand von Pt-Nanopartikeln, deren Herstellung mit Hilfe eines Funkenerosionsgenerators erfolgte, wurde gezeigt, dass die SWAXS-Analyse durch eine

einzigste Messung eine Reihe von strukturellen Parametern liefert. Im Bereich der Kleinwinkelstreuung ($2\theta = 5^\circ$) wurde die Primärpartikelgröße der Pt-Nanopartikel sowie die fraktale Dimension der Pt-Nanopartikel Aggregate ($D_{fm} = 1,67$) bestimmt. Durch die Betrachtung der Beugungsreflexe im Weitwinkelbereich $5 < 2\theta < 90^\circ$ wurden gleichzeitig kristallspezifische Parameter, wie die Kristallitgröße erfasst. Der Vergleich der Kristallit- und Primärpartikelgröße deutet auf einen einkristallinen Aufbau Pt-Nanopartikel. Die Verknüpfung der Informationen aus der Klein- und Weitwinkelstreuung erlaubt folglich zusätzliche Rückschlüsse zum strukturellen Aufbau der untersuchten Partikelsysteme.

Des Weiteren erfolgte die Modifikation der SWAXS-Kamera zur Erweiterung des minimalen auflösbaren Streuvektors. Die Detektion der ultrakleinen Streuvektoren (USAXS) dient der Erhöhung der mit Hilfe der Laborkamera erfassbaren Strukturgröße. Die Realisierung der USAXS-Messungen beinhaltet die Entwicklung eines USAXS-Moduls, das eine Vergrößerung des Probe-zu-Detektor-Abstands ermöglicht.

Die verlängerte Bauweise der USAXS-Kamera erfordert den Einsatz eines neuen Göbel-Spiegels. „Raytracing“-Simulationen unterschiedlicher Spiegelvarianten haben im Vorfeld gezeigt, dass eine hinreichend feine Fokussierung auf den neuen Probe-zu-Detektor-Abstand (1280 mm) durch die Verwendung eines fokussierenden, vorgeschliffenen Göbel-Spiegels zu erreichen ist. Des Weiteren erfolgte die Inbetriebnahme eines Photonen-zählenden on-line Detektors zur USAXS-Analyse. Es wurde gezeigt, dass dieser in einem weiten Bereich der Messzeit und Zählrate eine hohe Genauigkeit der detektierten Intensitäten gewährleistet. Insbesondere geht aus der Untersuchung von reinen Flüssigkeiten hervor, dass eine zuverlässige Bestimmung von absoluten Streuintensitäten möglich ist. Hierbei zeichnet sich die hohe Sensitivität des neuen on-line Detektors gegenüber der bisher verwendeten IP besonders aus.

Nach Inbetriebnahme des USAXS-Moduls, inkl. des neuen Göbel-Spiegels und des on-line Detektors, erfolgte die Erprobung der USAXS-Kamera anhand von ausgewählten Partikelsystemen. Die verlängerte Bauweise ermöglicht nun die Detektion der Streuintensität im Bereich ultrakleiner Streuvektoren, wobei der minimale Streuvektor $q_{min} = 0,023 \text{ nm}^{-1}$ beträgt (altes System $q_{min} = 0,08 \text{ nm}^{-1}$). Dies ermöglicht die Erforschung größerer Strukturdimensionen, so dass zusätzliche Informationen aus den Streukurven extrahiert werden können, die z. B. die Beurteilung von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auf größeren Skalen erlauben.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der strukturellen Erforschung nanoskaliger, anorganischer Partikelsysteme durch Einsatz der SAXS-Messtechnik. Hierfür stand eine am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (IMVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelte SAXS-Kamera zur Verfügung. Die SAXS-Methode liefert eine Fülle an Strukturparametern aus einer einzigen Messung. Dank der integralen Erfassung der untersuchten Probe, ist eine hohe statistische Qualität der Streudaten vorteilhaft bei der quantitativen Bestimmung von Strukturparametern, wie z. B. die mittlere Partikelgröße und Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung. Zu den weiteren Vorteilen der SAXS-Messtechnik zählt die Realisierung relativ kurzer Messzeiten, was die Durchführung zeitlich aufgelöster Studien ermöglicht (Goertz *et al.*, 2012).

Mit Hilfe von SAXS-Studien wurde in dieser Arbeit ein Ansatz zur Modifikation des klassischen Stöber-Verfahrens erarbeitet, der die *gezielte Strukturierung von Stöber-Partikeln* ermöglicht. Des Weiteren erfolgte die zeitlich aufgelöste *Erforschung von Wachstumsprozessen bei der nass-chemischen Synthese von $Fe_3O_4@SiO_2$ -Kompositen*. Zusätzlich zu den SAXS-Studien bestand das Ziel dieser Arbeit in der Realisierung der *Erfassung absoluter Streuintensitäten* mit Hilfe des Imaging Plate Detektors, sowie in der *Erweiterung des zugänglichen Streuvektorbereichs* der SAXS-Kamera. Die unterschiedlichen Fragestellungen sowie die erlangten Erkenntnisse inklusive eines möglichen Ausblicks sind im Folgenden zusammengefasst.

a) *Gezielte Erzeugung von Silica-Partikeln mit strukturierten Oberflächen*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine einfache Methode zur Erzeugung oberflächenstrukturierter, sphärischer Silica-Partikel vorgestellt. Diese basiert auf der Modifikation des klassischen Stöber-Verfahrens, bei der eine reagierende Suspensionsprobe aus dem Reaktor in einen Trockenofen überführt und bei 100 °C in Luft ausgesetzt wird. Die eintretende Verdampfung der flüssigen Lösungsmittelkomponenten resultiert in sekundären, nanoskaligen Silica-Strukturen, die sich bevorzugt an der Oberfläche der in der Suspension befindlichen primären Stöber-Partikel bilden. Es wurde gezeigt, dass der Zeitpunkt der Probenüberführung in den Reaktor, d. h. die Dauer des vorangegangenen, primären Stöber-Prozesses, einen entscheidenden, jedoch einfach zugänglichen Parameter darstellt, der die *Erzeugung sphärischer Stöber-Partikel mit definierter Oberflächenstrukturierung sowie spezifischer Oberfläche* erlaubt.

Mit Hilfe der SAXS-Kamera erfolgte sowohl die Charakterisierung der primären Stöber-Partikel vor Initiation der Verdampfung als auch der durch Wärmebehandlung erzeugten nanoskaligen Oberflächenstrukturen. Aus SAXS-Kurven bestimmte oberflächenfraktale Dimensionen sowie TEM-Aufnahmen der primären Stöber-Partikel bei unterschiedlichen Reaktionszeiten zeigten, dass das primäre Wachstum der Stöber-Partikel in

Übereinstimmung mit dem Konzept des fraktalen Wachstums zu beschreiben ist, das zur Ausbildung von eng-verteilten, sphärischen Silica-Partikeln führt (Boukari et al., 1997a, b, Boukari et al., 2000, Keefer & Schaefer, 1986). Zusätzliche Analysen der Stöber-Partikel am Ende der Reaktion mittels SAXS sowie kolloidaler Titration deuten darauf, dass die Innenstruktur der Stöber-Partikel durch Mikroporen gekennzeichnet ist, deren Gyrationradius im Bereich von 0,6 nm liegt. Die BET-Analysen zeigten jedoch relativ geringe spez. Oberflächen auf, woraus ersichtlich wird, dass die alleinige Beschreibung der Innenstruktur mittels der BET-Analyse keine Rückschlüsse hinsichtlich der Innenporosität erlaubt. Hingegen stehen die durch SAXS- und Titrationsanalyse erfassten inneren Strukturen im Einklang mit einem „fraktalen Wachstum“, resultierend in verbleibenden Innenstrukturen, die sich im Größenbereich von Mikroporen bewegen.

Die SAXS-Analysen der oberflächenstrukturierten Stöber-Partikel deuten darauf, dass die nanoskaligen Oberflächenstrukturen aus individuellen Einheiten mit einem Gyrationradius von 2 bis 4 nm bestehen, die untereinander vernetzt vorliegen. Während deren Größe unabhängig von der Reaktionszeit war, bei der die reagierende Suspensionsprobe in den Trockenofen überführt wurde, ließ sich die Anzahldichte der Oberflächenstrukturen gezielt steuern. Eine gezielte Beeinflussung der Oberflächenstrukturierung sowie der resultierenden BET-Oberfläche im Bereich von 5 bis 200 m²/g ist über die geeignete Wahl des Zeitpunkts der Probenahme realisierbar.

Die gezielte Strukturierung der Stöber-Partikel lässt sich bspw. im Bereich der Katalyse nützlich machen. In einer Vorstudie wurden in der vorliegenden Arbeit Platin-Nanodots mittels der chemischen Dampfabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) auf Stöber-Partikeln mit einer glatten sowie strukturierten Oberfläche aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von 550 °C wärmebehandelt. Abbildung 9.1a zeigt TEM-Aufnahmen von geträgerten Stöber-Partikeln, die eine glatte Oberfläche aufweisen.

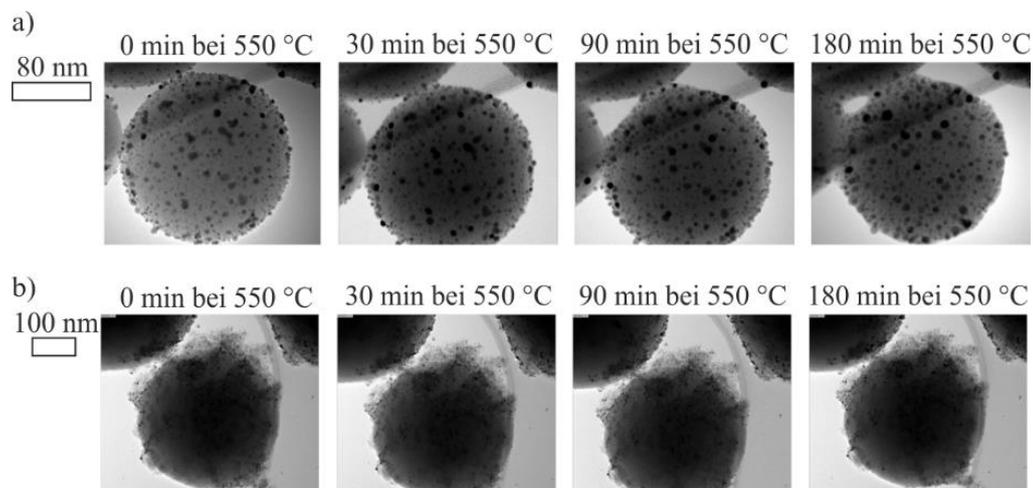


Abbildung 9.1: TEM-Aufnahmen geträgerter Silica-Partikel a) ohne Oberflächenstrukturen und b) mit Oberflächenstrukturen

Hieraus ist ersichtlich, dass die Größe der nanoskaligen Platin-Inseln mit zunehmender Zeit zunimmt. Dies ist auf eine Migration der Nanodots und anschließende Koaleszenz zurückzuführen. Im Gegensatz dazu zeigen die TEM-Aufnahmen in Abbildung 9.1b, dass bei Verwendung oberflächenstrukturierter Stöber-Partikel, die Platin-Nanodots keine ersichtlichen Veränderungen in Größe und Position aufweisen. Vielmehr sind diese in die Oberflächenstrukturen eingearbeitet und in einer thermisch induzierten Migration gehindert. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die erzeugten Oberflächenstrukturen selbst unter den gegebenen Bedingungen thermisch stabil sind. Diese qualitativen Beobachtungen geben erste Hinweise hinsichtlich einer stabilisierenden Wirkung der Oberflächenstrukturen gegen Migration der Nanodots.

Als Ausblick für eine Weiterarbeit ist daher die quantitative Analyse der Migration von Nanodots zu nennen, die weiteren Aufschluss über Ausmaß und Nutzen der Oberflächenstrukturierung von Trägerpartikeln geben könnte. Hierbei sind u. a. systematische Untersuchungen des Einflusses des Ausmaßes sowie der Verteilung der Oberflächenstrukturen auf die Stabilität gegen Migration von Nanodots und auf deren katalytische Aktivität denkbar.

b) Untersuchungen zum Wachstum von $Fe_3O_4@SiO_2$ -Kompositen

Die Herstellung von $Fe_3O_4@SiO_2$ -Kompositen wird bereits in vielen Forschungsarbeiten beschrieben (Deng *et al.*, 2005, Lee *et al.*, 2008, Zhang *et al.*, 2011, Caruana *et al.*, 2012). Meist werden die Eigenschaften der synthetisierten $Fe_3O_4@SiO_2$ -Komposite mit Hilfe indirekter Messmethoden bestimmt, wie z. B. der VSM-Magnetometrie, XRD oder UV-Vis-Spektroskopie, und anschließend mit der Schalendicke korreliert. Die Bestimmung der Schalendicke erfolgt hierbei in der Regel mit Hilfe qualitativer TEM-Analyse der Endprodukte. Eine quantitative Erforschung der zeitabhängigen Wachstumsvorgänge während der Beschichtungsreaktion wurde bisher jedoch nicht durchgeführt, da dies eine große messtechnische Herausforderung darstellt. Eines der Ziele dieser Arbeit war daher das Potential der SAXS-Kamera dafür zu nutzen, um *quantitative, zeitaufgelöste SAXS-Analysen* während der Beschichtungsreaktion durchzuführen und somit das *Schalenwachstum* zu erforschen. Zu den offenen Fragestellungen gehört hierbei u. a. der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter auf die resultierende Wachstumskinetik bzw. auf den Verlauf der Schalendicke als Funktion der Reaktionszeit.

Im Vorfeld an die Untersuchungen des Schalenwachstums, erfolgte die Charakterisierung der mit Hilfe der klassischen Co-Fällung nach Massart (1981) hergestellten, superparamagnetischen Magnetit-Partikel. Wie es für die klassische Co-Fällung zu erwarten ist, wiesen die Magnetit-Partikel einen hierarchischen Aufbau auf, bestehend aus ultrafeinen Primärpartikeln, die in Form von festen Agglomeraten (Aggregate) vorlagen, die wiederum zu größeren Clustern (lose Agglomerate) zusammengelagert waren. Wie DLS-Analy-

sen zeigten, lassen sich bzw. sind die losen Agglomerate mit Hilfe von Ultraschall zu fragmentieren, um Sedimentationseffekten vorzubeugen und die anschließende Beschichtung mit Silica zu ermöglichen. Trotz der inhomogenen Erscheinung des Magnetits, zeigte die SAXS-Analyse eine sehr gute Übereinstimmung mit komplementären Methoden, wie TEM und DLS. Zu den Parametern, die aus den SAXS-Kurven erhalten wurden, zählen u. a. die Primärpartikel- und Aggregatgröße (11,7 nm bzw. 40,5 nm), die fraktale Dimension (2,47) und die mittlere Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat (≈ 21). Der komplexe Aufbau der Magnetit-Partikel spiegelt die Komplexität des Reaktionsmechanismus der klassischen Co-Fällung nach Massart (1981) wider.

Die Beschichtung des Magnetits erfolgte bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Die Beschichtungsreaktionen wurden durch zeitlich aufgelöste SAXS-Analysen begleitet, wobei das Modell sphärischer Kern-Schale-Partikel unter Berücksichtigung der Polydispersität zur Anpassung der Streudaten herangezogen wurde. Die zeitlich aufgelösten SAXS-Analysen zeigten, dass die resultierende Schalendicke durch Variation der Reaktionsbedingungen im Bereich zwischen 13 und 21 nm kontrolliert werden kann. Für praktische Anwendungen von $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Kompositen (z. B. als Wirkstoffpositionierungssystem) ist dies von wichtiger Bedeutung, da die Schalendicke u. a. die kolloidale Stabilität sowie die verbleibende Magnetisierbarkeit der Komposite bestimmt (Caruana *et al.*, 2012). Ähnlich wie im klassischen Stöber-Verfahren lässt sich außerdem aus den SAXS-Analysen ein Schalenwachstum erster Ordnung hinsichtlich der Präkursorkonzentration sowie ein diffusionslimitierter Prozess deuten. Des Weiteren zeigten die zeitlichen Verläufe der Schalendickenverteilungen eine sog. Selbstschärfung, d. h. eine zeitliche Abnahme der Standardabweichung der Schalendickenverteilung. Dieses Phänomen resultiert aus der Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Partikelgröße, wie ebenfalls im Falle des klassischen Stöber-Prozesses zu beobachten ist (Matsoukas & Gulari, 1988, 1989, Zukoski *et al.*, 1990, Bogush & Zukoski, 1991a, b, Boukari *et al.*, 1997a, b, Sugimoto, 1987)

Weiterhin wurde mit Hilfe von theoretischen Streukurven und experimentellen Daten gezeigt, dass die zusätzliche Bestimmung der Standardabweichung der Schalendickenverteilung aus SAXS-Kurven eine effiziente on-line Kontrolle der Produkthomogenität ermöglicht. Inhomogenitäten, wie die Abweichung von der Kugelform oder die unerwünschte Co-Existenz homogener Silica-Partikel im System, lassen sich durch die Bestimmung der Standardabweichung der Schalendickenverteilung detektieren und somit vermeiden. Eine mögliche Anwendung in zukünftigen Arbeiten, könnte die in situ SAXS-Analyse bei der kontinuierlichen Herstellung der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Komposite in einem Strömungsrohrreaktor, darstellen. In Verbindung mit einem on-line Detektor ist auf diese Weise eine zeitliche Auflösung und on-line Kontrolle sehr schneller Prozesse, wie z. B. im Falle von Fällungsprozessen, realisierbar.

c) *Weiterentwicklung der SAXS-Kamera*

Neben strukturellen SAXS-Studien stand die Weiterentwicklung der SAXS-Kamera im Vordergrund dieser Arbeit. Es wurde gezeigt, dass die SAXS-Kamera, die mit einem IP-Detektor ausgestattet ist, zur *quantitativen Bestimmung absoluter Streuintensitäten* geeignet ist. Die Kalibrierdaten belegen, dass Silica-Sole als Kalibrierstandards eine zuverlässige Bestimmung des Kalibrierfaktors ermöglichen. Dieser ist definiert als das Verhältnis zwischen dem Messsignal und der absoluten Intensität und beträgt $CF = 0,861 \text{ cm}^{-1}$. Da Silica-Sole ein deutlich höheres Streuvermögen wie herkömmliche Standards (z. B. reine Flüssigkeiten oder Standardproteine) aufweisen, wurde selbst bei Verwendung einer laborbasierten Röntgenquelle eine zuverlässige Kalibrierung bereits bei sehr kurzen Messzeiten erzielt. Die geringe Unsicherheit des Kalibrierfaktors (4,3 % Standardabweichung) unterstreicht das Potential des IP-Detektors zur akkuraten Erfassung der absoluten Streuintensitäten. Besonders förderlich bzw. notwendig für die Genauigkeit der erfassten absoluten Streuintensitäten ist die aufgezeigte Normierungsprozedur der experimentellen Streudaten auf die transmittierte Primärstrahlintensität. Es wurde gezeigt, dass die Normierung eine effiziente Kompensierung möglicher Fehlerquellen durch unerwünschte Begleitprozesse beim Streuexperiment sowie Auslesevorgang, wie z. B. die thermische Relaxation, erlaubt.

Der praktische Einsatz des IP-Detektors zur Erfassung von absoluten Intensitäten wurde anhand des klassischen Stöber-Prozesses erprobt. Die Stöber-Synthese erfolgte bei unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen und ansonsten konstanten Parametern. Durch die systematische Variation der Ammoniakkonzentration wurde die Partikelanzahlkonzentration gezielt variiert, was eine Validierung der gemessenen absoluten Intensitäten ermöglichte. Die aus den zeitlich aufgelösten Verläufen der absoluten Streuintensitäten ermittelten „absoluten Größen“ zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den zu erwartenden theoretischen Werten und bestätigen somit die zuverlässige Kalibrierung des IP-Detektors mit Hilfe von Silica-Solen. Dieses Erkenntnis ist insofern nicht trivial, da die Signalerfassung mittels der IP durch zahlreiche Störprozesse begleitet wird, wie z. B. die thermische Relaxation des Messsignals oder die schwierige Reproduzierbarkeit genauer Auslesezeiten.

Bisherige Untersuchungen des Stöber-Prozesses mit Hilfe der SAXS-Kamera durch Goertz (2011), basierten stets auf der Erfassung relativer Streuintensitäten. Diese ließen zwar Rückschlüsse über zahlreiche integrale (z. B. Partikelgröße) und strukturelle Größen (z. B. fraktale Dimension) zu. Eine Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration oder Massendichte von Partikeln bzw. Flüssigkeiten war bisher jedoch nicht möglich. Die beschriebene Kalibrierung des IP-Detektors zeigt, dass eine zuverlässige Kalibrierung des IP-Detektors mit Hilfe von Silica-Solen einfach und schnell realisiert werden kann. Ver-

bunden mit diversen weiteren Vorteilen des IP-Detektors, wie z. B. dem großen dynamischen Bereich, der hohen Auflösung, der praktisch unbegrenzten Zählrate sowie der Realisierbarkeit sehr großer Detektionsflächen, bietet die IP nun ein flexibles und zuverlässiges Detektionssystem zur quantitativen Erfassung absoluter Streuintensitäten mit Hilfe der SAXS-Kamera.

Bei der Weiterentwicklungen der SAXS-Kamera stand außerdem *die Erweiterung des experimentell zugänglichen Streuvektorbereichs* im Vordergrund. Der experimentelle Streuvektorbereich der bisherigen SAXS-Kamera lag im Bereich $0,08 < q/\text{nm}^{-1} < 7$, was näherungsweise Strukturgrößen im Größenbereich zwischen 0,8 nm und 78,5 nm entspricht. Die Vergrößerung des Streuvektorbereichs hatte folglich zum Ziel, das erfassbare Größenspektrum und somit die Funktionalität der SAXS-Kamera zu erweitern.

In einem ersten Schritt erfolgte die Entwicklung und Inbetriebnahme eines sog. WAXS-Moduls, das nun die Detektion der Streuintensität im Weitwinkelbereich bis zum Streuwinkel von $2\theta = 90^\circ$ ermöglicht. Es wurde gezeigt, dass die Verwendung des flexiblen IP-Detektors eine simultane Erfassung von Streuintensitäten im SAXS- und WAXS-Bereich erlaubt. Die Erprobung des WAXS-Moduls erfolgte anhand der Analyse von ultrafeinen Pt-Nanopartikeln, die in Form von fraktalen Aggregaten vorliegen. Durch Detektion der Streuintensität im SAXS-Bereich konnte die Primärpartikelgröße (4,2 nm) sowie die fraktale Dimension (1,67) der Aggregate ermittelt werden. Zusätzliche Information zur Kristallstruktur lieferte die Streuintensität im Weitwinkelbereich. Die Detektion von Beugungsreflexen ermöglichte die Identifikation unterschiedlicher Netzebenen des Platins sowie die Bestimmung der Kristallitgröße ($\approx 4,27$ nm) mittels der Scherrer-Gleichung. Aus dem Vergleich der Primärpartikelgröße der Pt-Nanopartikel und der Kristallitgröße lässt sich folgern, dass die Primärpartikel Einkristalle darstellen.

Die Untersuchung der Pt-Nanopartikel zeigt, dass durch die Verknüpfung von SAXS- und WAXS-Analysen (SWAXS) eine umfassende Beschreibung der Partikeleigenschaften im Strukturbereich mehrerer Größenordnungen realisierbar ist. Mögliche Einsatzgebiete für die SWAXS-Analysen sind die Erforschung von metallischen und oxydischen Nanomaterialien (Guo, Gutsche, Wagner, *et al.*, 2013), die Untersuchungen diffuser Grenzflächen metallischer Nanopartikel (Guo, Gutsche & Nirschl, 2013) sowie von Nanopartikeln aus der Herstellung mittels chemischer Gasphasensynthese (CVS) und -abscheidung (CVD) (Guo, Gao, *et al.*, 2015) oder dem Funkenerosionsgenerator (Guo, Wagner, *et al.*, 2015).

Neben der Erweiterung des Streuvektorbereichs zur Weitwinkelanalyse, erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Modifikation der SAXS-Kamera zur *Auflösung ultrakleiner Streuwinkel*. Die Realisierung der sog. USAXS-Messungen basierte auf dem Einsatz eines neuen Kameramoduls (USAXS-Modul), das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und erfolgreich in Betrieb genommen wurde. Das USAXS-Modul stellt im Wesentlichen eine

Vergrößerung des Probe-zu-Detektor-Abstands im Vergleich zur bisherigen SAXS-Kamera (230 mm → 1280 mm) dar. Auf diese Weise lässt sich die Streuintensität bei einem minimalen Streuvektor von $q_{\min} = 0,023 \text{ nm}^{-1}$ erfassen, was einer Strukturgröße von $d = 273 \text{ nm}$ entspricht (vorher $< 78,5 \text{ nm}$).

Die modifizierte Bauweise erforderte den Einsatz eines neuen Göbel-Spiegels. Zur Auswahl der idealen Spiegelausführung für die Auflösung möglichst kleiner Streuwinkel erfolgten im Vorfeld in Kooperation mit dem Hersteller (AXO Dresden GmbH) „Raytracing“-Simulationen. Hierbei wurde der Strahlengang für unterschiedliche Spiegelgeometrien sowie Winkelfehlertoleranzen simuliert und das theoretische Breitenprofil ermittelt. Basierend auf den Ergebnissen der „Raytracing“-Simulationen wurde eine fokussierende Optik (sog. vorgeschliffenes Spiegelsubstrat) gewählt und in Betrieb genommen, durch die eine möglichst geringe Strahlbreite gewährleistet wird. Anzumerken ist, dass eine parallelisierende Optik zwar den Vorteil eines flexibel wählbaren Probe-zu-Detektor-Abstands mit sich bringt. Für die angestrebte Auflösung ultrakleiner Streuwinkel wäre in diesem Fall jedoch ein Probe-zu-Detektor-Abstand im Bereich von mehreren zehn Metern erforderlich. Die Verwendung der fokussierenden Optik hingegen ermöglicht die erforderliche Auflösung bereits bei einer Kameralänge von insgesamt 2 m.

Um die Streuintensität bei ultrakleinen Winkeln zu erfassen, diente ein neuer, Photonen-zählender on-line Detektor (Dectris, Pilatus 100K), der an das USAXS-Modul angebracht wurde. Durch systematische Variation der Messzeit und Zählrate wurde gezeigt, dass dieser eine zuverlässige Bestimmung der Streuintensität in einem weiten Bereich der Messzeit und Zählrate erlaubt. Insbesondere wurde ersichtlich, dass die Detektion von absoluten Streuintensitäten sehr zuverlässig funktioniert. Selbst streuschwache Systeme, wie reine Flüssigkeiten, konnten bei geringen Messzeiten (60 s) quantitativ charakterisiert werden. Hierbei erfolgte die Bestimmung der Flüssigkeitsdichte aus den Streukurven unterschiedlicher Lösungsmittel. Die Abweichung der bestimmten Dichte zum Erwartungswert lag maximal im Bereich von etwa 5 %.

Die Erprobung und Validierung der USAXS-Messungen erfolgte anhand von ausgewählten Referenzmaterialien, wie Silica-Nanopartikeldispersionen und einer pyrogenen Kieselsäure. Zum einen erlaubt die Auflösung ultrakleiner Streuvektoren die Berücksichtigung von interpartikulären Wechselwirkungen, die mit der bisherigen SAXS-Kamera nicht zugänglich waren. Hieraus lassen sich zusätzliche Parameter ermitteln, wie z. B. der interpartikuläre Abstand oder der Feststoffvolumenanteil. Zum anderen ermöglicht die USAXS eine quantitative Bestimmung der fraktalen Dimension, was im Falle der bisherigen SAXS-Kamera aufgrund der Limitierung bei kleinen Streuvektoren für das exemplarische Produkt nicht möglich war. Die erhaltenen Parameter, wie Partikelgröße, Partikel-zu-Partikel-Abstand, fraktale Dimension etc. zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit TEM-Analysen bzw. Referenzwerten aus der Literatur.

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass durch die simultane Erfassung der Streuintensität im WAXS-, SAXS- und USAXS-Bereich, die nun durch die kombinierte Bauweise der modifizierten Kamera möglich ist, Streuvektoren in weiten Bereich $0,023 < q/\text{nm}^{-1} < 63,9$ (vorher: $0,08 < q/\text{nm}^{-1} < 7$) erfassbar sind. Folglich ermöglichen die Modifikationen der Laborkamera eine quantitative Bestimmung von zahlreichen Strukturparametern, die mit Hilfe komplementärer Messtechniken (z. B. TEM) nur bedingt zugänglich sind, über einen signifikant erweiterten Strukturgrößenbereich (Ångström bis mehrere hundert Nanometer, vorher $< 78,5$ nm). Es wurde gezeigt, dass mit dem modifizierten Aufbau der SAXS-Kamera, die simultane Bestimmung von Strukturparametern auf Kristall-, Primärpartikel- und Aggregat-Ebene quantitativ möglich ist.

Der Einsatz der modifizierten SAXS-Kamera zeigt ein hohes Potential für die zukünftige Erforschung weiterer offener ingenieurwissenschaftlicher Fragestellungen in unterschiedlichen Syntheseprozessen. Als Beispiel für zukünftige Strukturanalysen dient die Herstellung von partikelbasierten Dünnschichten mit einstellbarer Funktionalität, bestehend aus Aluminium-dotierten Zinkoxyd-Nanopartikeln (AZO-Nanopartikel). Ein typisches Einsatzfeld für AZO-Schichten liegt im Bereich der druckbaren Elektronik. Durch die zahlreichen Parameter, die die modifizierte Laborkamera für unterschiedliche Strukturebenen liefert, ist die Quantifizierung der AZO-Nanopartikel im Verlauf des gesamten Herstellprozesses (Synthese \rightarrow Stabilisierung \rightarrow Beschichtung) und damit die Korrelation von funktionellen und strukturellen Eigenschaften denkbar. Zur oberflächensensitiven Strukturanalyse der partikulären AZO-Schichten ist außerdem eine weitere Modifikation der Laborkamera zur Realisierung der sog. „GISAXS“-Analyse („grazing incidence“, dt. „streifender Einfall“) anzustreben. Mögliche offene Fragestellungen, die mittels der laborbasierten SAXS-Untersuchungen zu klären sind, sind die Einflüsse

- der Reaktionsbedingungen auf die Morphologie der AZO-Nanopartikel,
- der unterschiedlichen Lösungsmittel auf die interpartikulären, strukturbestimmenden Wechselwirkungen (Aggregation) sowie
- der Strukturparameter auf die Funktionalität der Schichten (z. B. elektrische Leitfähigkeit).

Denkbar ist außerdem die zukünftige Nutzung der modifizierten SAXS-Kamera zur Durchführung von Vorstudien bzw. Machbarkeitsstudien, die tiefgehende Untersuchungen am Synchrotron oftmals voraussetzen.

A Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Streuamplitude	a. u.
A_D	Fläche eines Detektorpixels	m^2
A_{Pr}	Erfasster Probenquerschnitt	m^2
B	Porod-Konstante	$cm^{-1}nm^{-4}$
c	Konzentration	mol/L
c^*	Gleichgewichtskonzentration	mol/L
CF	Kalibrierfaktor	-
D_{fm}	massenfraktale Dimension	-
D_{fs}	oberflächenfraktale Dimension	-
D_{sd}	Probe-zu-Detektor-Abstand	mm
d	Durchmesser/Strukturgröße	nm
\bar{d}	mittlerer Durchmesser	nm
f_1	primäre Fokuslänge	mm
f_2	sekundäre Fokuslänge	mm
G	exponentieller Vorfaktor	cm^{-1}
Gr	Grauwertabstufung der Imaging Plate	-
H	Magnetfeldstärke	A/m
h	Höhenkoordinate	mm
I	Intensität	a. u.
\hat{I}	Photonenfluss pro Raumwinkeleinheit	1/s/sr
\hat{I}_0	Photonenfluss pro Flächeneinheit	1/s/cm ²
J	verschmierte Streuintensität	a. u.
K	Konstante ($= 2\pi\Delta\rho_e^2$)	nm^{-6}
k	Koeffizient für Raumauffüllung	-
\vec{k}	Wellenvektor der gestreuten Welle	nm^{-1}
\vec{k}_0	Wellenvektor einfallenden Welle	nm^{-1}
L_k	Kristallitgröße	nm
\bar{L}_k	mittlere Kristallitgröße	nm
l	Längenkoordinate	mm
Lat	Latitude der Imaging Plate	-
M	Magnetisierung	Am ² /kg

\tilde{M}	Molmasse	g/mol
m	Masse	kg
N	Partikelanzahl	-
N_e	Elektronenanzahl	-
N_m	Anzahl der Moleküle	-
n_l	Anzahl der Strukturebenen	-
n_{end}	Anzahl der Größenintervalle	-
Δn_e	Exzesselektronenanzahl	-
P_0	transmittierte Intensität	cm^{-2}
P	Formfaktor	-
\bar{P}	Polydisperser Formfaktor	-
P_{max}	Maximale Leistung	
p_u	Umgebungsdruck	Pa
\vec{q}	Streuvektor	nm^{-1}
q	Streuvektorbetrag	nm^{-1}
Δq	Schrittweite/Auflösung des Streuvektors	nm^{-1}
q_0	Anzahlgewichtete Dichteverteilung	nm^{-1}
q_3	Volumengewichtete Dichteverteilung	nm^{-1}
R_g	Gyrationsradius	nm
r	Radius/radiale Koordinate	nm
\bar{r}	Mittlerer Radius	nm
\vec{r}	Ortsvektor	m
Res	Auflösung der Imaging Plate	-
\vec{s}	Abstandvektor zum Schwerpunkt	m
S	Oberfläche	m^2
\bar{S}	mittlere Oberfläche	m^2
$S(q)$	Strukturfaktor	-
$S^M(q)$	experimenteller Strukturfaktor	-
Sen	Sensitivität der Imaging Plate	-
T	Temperatur	K bzw. °C
T_b	Transmission des Primärstrahlblockers	-
T_{Pr}	Transmission der Probe	-
T_s	Schalendicke	nm
\bar{T}_s	mittlere Schalendicke	nm
t_m	Messzeit	s

Symbolverzeichnis

t_r	Reaktionszeit	s
V	Volumen	m^3
\bar{V}	Mittleres Volumen	m^3
Δx	Gangunterschied	m
x	Massenanteil	-

Griechische Symbole

α	Exponent im Potenz-Gesetz	-
β	Exponent im Potenz-Gesetz (verschmiert)	-
ε	Aspektverhältnis	-
ζ	Anteil sphärischer Partikel	-
θ	Halber Streuwinkel	°
θ_0	Halber Streuwinkel beim Maximum	°
λ	Wellenlänge	nm
ρ	Massendichte	g/cm^3
ρ_e	Elektronendichte	nm^{-3}
$\Delta\rho_e$	Exzesselektronendichte	nm^{-3}
η_{eff}	Detektoreffizienz	-
$(d\sigma/d\Omega)$	mikroskopischer differentieller Streuquerschnitt	cm^2
$(d\Sigma/d\Omega)$	makroskopischer differentieller Streuquerschnitt	cm^{-1}
Ω	Raumwinkel	sr
σ	Oberflächenladungsdichte	$\mu C/cm^2$
σ	Relative Standardabweichung	%
φ	Phasendifferenz	rad
$\Phi(x)$	Streufunktion	-
Φ	Volumenanteil	%
χ_T	isotherme Kompressibilität	Pa^{-1}
ω	Orientierungswinkel des Rotationsellipsoids	rad

Konstanten

k_S	Scherrer-Formfaktor	≈ 1
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
N_A	Avogadro-Zahl	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
r_e	klassischer Elektronenradius	$2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$

Indices

1	Strukturebene 1
2	Strukturebene 2
1, max	Bezogen auf erstes Nebenmaximum
Agg	Agglomerat/Aggregat
BET	Bestimmt mittels BET-Methode
bkg	Background
Chen	Berechnet nach Chen et al. (1996)
c	Core/Kreuzungspunkt
c	Kreuzungspunkt
cs	Core-Shell
e	Bezogen auf Elektronen
eq	Equatorial
ε	Bezogen auf Rotationsellipsoide
ges	Gesamt
i	Laufvariable
j	Laufvariable
k	Kritisch
K	Kugel
lab	Laborbasiert
m	Umgebungsmedium
min	Minimal
max	Maximal
n	Normiert
OFS	Oberflächenstrukturen
Prim	Primärpartikel
p	Partikel

Pr	Probe
pol	Polar
r	Reaktion
rel	Relativ
s	Shell
solv	Solvent
soll	Bezogen auf Sollwerte
st	Standard
str	Bezogen auf den Beugungsreflex
SAXS	Gemessen mit SAXS
theo	Theoretisch
TEM	Gemessen mit TEM
u	Umgebung
V	Volumenspezifisch

Abkürzungen

AUZ	Analytische Ultrazentrifuge
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
BET	Methode nach Brunner, Emmet und Teller
CCD	Charge-Coupled Device
CMP	Chemisch-Mechanische Planarisierung
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CVD	Chemical Vapor Deposition
CVS	Chemical Vapor Synthesis
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DP	Dectris Pilatus
EtOH	Ethanol
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Magnetit-Silica-Kern-Schale-Komposite
FWHM	Full Width at Half Maximum
GISAXS	Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering
IEP	Isoelektrischer Punkt
IP	Imaging Plate
IFG	Institut für Funktionelle Grenzflächen

IMVM	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
LS	Lichtstreuung
mpFe ₃ O ₄ @SiO ₂	Mesoporöse Magnetit-Silica-Kern-Schale-Komposit
PMT	Photomultiplier Tube
PSL	Photostimulierte Lumineszenz
QL	Quantum Level
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SK	Streukurve
SWAXS	Simultaneous Small and Wide Angle X-ray Scattering
sync	Synchrotronbasiert
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TSC	Trisodiumcitrat
USAXS	Ultra-small Angle X-ray Scattering
VSM	Vibrational Sample Magnetometer
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
WW	Wechselwirkungen

B Literaturverzeichnis

- Aelion, R., Loebel, A. & Eirich, F. (1950). *Journal of the American Chemical Society* **72**, 5705-5712.
- Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H.-M., Lee, J. W. & Kim, J.-D. (2012). *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6069-6076.
- Akiyama, S. (2010). *Journal of Applied Crystallography* **43**, 237-243.
- Armbruster, T. & Danisi, R. M. (2015). *Highlights in Mineralogical Crystallography*, edited by B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang & N. Stone, pp. 1-30. Berlin: Verlag Walter de Gruyter.
- Ashcroft, N. W. & Lekner, J. (1966). *Physical Review* **145**, 83-90.
- Baker, R. T. K., Prestridge, E. B. & Garten, R. L. (1979). *Journal of Catalysis* **56**, 390-406.
- Baker, R. T. K., Prestridge, E. B. & McVicker, G. B. (1984). *Journal of Catalysis* **89**, 422-432.
- Baksi, A., Mitra, A., Mohanty, J. S., Lee, H., De, G. & Pradeep, T. (2015). *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 2148-2157.
- bccResearch (2015). *Nanotechnology: A Realistic Market Assessment*, <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/nanotechnology-market-assessment-report-nan031f.html>.
- Beaucage, G. (1995). *Journal of Applied Crystallography* **28**, 717-728.
- Beaucage, G., Kammler, H. K. & Pratsinis, S. E. (2004). *Journal of Applied Crystallography* **37**, 523-535.
- Bergmann, A., Orthaber, D., Scherf, G. & Glatter, O. (2000). *Journal of Applied Crystallography* **33**, 869-875.
- Beyer, D., Lebek, W., Hergeth, W. D. & Schmutzler, K. (1990). *Colloid and Polymer Science* **268**, 744-748.
- Bogush, G. H., Tracy, M. A. & Zukoski, C. F. (1988). *Journal of Non-Crystalline Solids* **104**, 95-106.
- Bogush, G. H. & Zukoski, C. F. (1991a). *Journal of Colloid and Interface Science* **142**, 1-18.
- Bogush, G. H. & Zukoski, C. F. (1991b). *Journal of Colloid and Interface Science* **142**, 19-34.
- Bonse, U. & Hart, M. (1966). *Zeitschrift für Physik* **189**, 151-162.
- Boukari, H., Lin, J. S. & Harris, M. T. (1997a). *Chemistry of Materials* **9**, 2376-2384.
- Boukari, H., Lin, J. S. & Harris, M. T. (1997b). *Journal of Colloid and Interface Science* **194**, 311-318.
- Boukari, H., Long, G. G. & Harris, M. T. (2000). *Journal of Colloid and Interface Science* **229**, 129-139.

- Boyarintseva, A. K., Dembo, A. T., Rolbin, Y. A. & Feigin, L. A. (1975). *Kristallografiya* **20**, 149-151.
- Brasil, A. M., Farias, T. L. & Carvalho, M. G. (2000). *Aerosol Science and Technology* **33**, 440-454.
- Brasil, A. M., Farias, T. L., Carvalho, M. G. & Koylu, U. O. (2001). *Journal of Aerosol Science* **32**, 489-508.
- Brinker, C. J. & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science*. Gulf Professional Publishing.
- Bruce, I. J., Taylor, J., Todd, M., Davies, M. J., Borioni, E., Sangregorio, C. & Sen, T. (2004). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **284**, 145-160.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. (1938). *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Caetano, B. L., Meneau, F., Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H., Magnani, M. & Briois, V. (2014). *Chemistry of Materials* **26**, 6777-6785.
- Cai, J., Lu, N. L. & Sorensen, C. M. (1995). *Journal of Colloid and Interface Science* **171**, 470-473.
- Camenzind, A., Schulz, H., Teleki, A., Beaucage, G., Narayanan, T. & Pratsinis, S. E. (2008). *European Journal of Inorganic Chemistry* 911-918.
- Caruana, L., Costa, A. L., Cassani, M. C., Rampazzo, E., Prodi, L. & Zaccheroni, N. (2012). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **410**, 111-118.
- Charles, S. W. (2002). *Lecture Notes in Physics*, Vol. 594. *Ferrofluids*, edited by S. Odenbach, pp. 3-18: Springer Berlin Heidelberg.
- Chen, S. L., Dong, P., Yang, G. H. & Yang, J. J. (1996). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **35**, 4487-4493.
- Conchuir, B. O., Harshe, Y. M., Lattuada, M. & Zacccone, A. (2014). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 9109-9119.
- Cookson, D. J. (1998). *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 1375-1382.
- Cornell, R. M. & Schwertmann, U. (2004). *The Iron Oxides*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Datye, A. K., Xu, Q., Kharas, K. C. & McCarty, J. M. (2006). *Catalysis Today* **111**, 59-67.
- de Keizer, A., van der Ent, E. M. & Koopal, L. K. (1998). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **142**, 303-313.
- Debye, P. (1915). *Annalen der Physik* **46**, 809.
- Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X. & Zhao, D. (2008). *Journal of the American Chemical Society* **130**, 28-29.
- Deng, Y. H., Wang, C. C., Hu, J. H., Yang, W. L. & Fu, S. K. (2005). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **262**, 87-93.
- Derjaguin, B. & Landau, L. (1941). *Acta Phys Chim U.R.S.S.* **14**, 633.

- Ding, H. L., Zhang, Y. X., Wang, S., Xu, J. M., Xu, S. C. & Li, G. H. (2012). *Chemistry of Materials* **24**, 4572-4580.
- Dingenouts, N. (1999). Dissertation thesis, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe.
- Dingenouts, N. & Ballauff, M. (1998). *Acta Polymerica* **49**, 178-183.
- Dingenouts, N., Bolze, J., Potschke, D. & Ballauff, M. (1999). *Polymer Latexes - Epoxide Resins - Polyampholytes* **144**, 1-47.
- Dreiss, C. A., Jack, K. S. & Parker, A. P. (2006). *Journal of Applied Crystallography* **39**, 32-38.
- Ehrl, L., Soos, M. & Lattuada, M. (2009). *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 10587-10599.
- Elingarami, S. & Zeng, X. (2011). *Advanced Science Letters* **4**, 3295-3300.
- Ertl, G., Knözinger, H. & Weitkamp, J. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH.
- Fairen-Jimenez, D., Carrasco-Marin, F., Djurado, D., Francoise, B., Ehrburger-Dolle, F. & Moreno-Castilla, C. (2006). *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 8681-8688.
- Feigin, L. A. & Svergun, D. I. (1987). *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. New York: Plenum Press.
- Fischer, H., de Oliveira Neto, M., Napolitano, H. B., Polikarpov, I. & Craievich, A. F. (2010). *Journal of Applied Crystallography* **43**, 101-109.
- Fouilloux, S., Desert, A., Tache, O., Spalla, O., Daillant, J. & Thill, A. (2010). *Journal of Colloid and Interface Science* **346**, 79-86.
- Freelon, B., Suthar, K. & Ilavsky, J. (2013). *Journal of Applied Crystallography* **46**, 1508-1512.
- FujiFilm (2003). *Image Format Description BAS2500 System*.
- Gerber, T. & Walter, G. (1983). *Studia Biophysica* **98**, 47-52.
- Glatter, O. (1974). *Journal of Applied Crystallography* **7**, 147-153.
- Glatter, O. & Kratky, O. (1982). *Small Angle X-Ray Scattering*. Academic Press.
- Glatter, O. & Zipper, P. (1975). *Acta Physica Austriaca* **43**, 307-310.
- Goertz, V. (2011). Dissertation thesis, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.
- Goertz, V., Dingenouts, N. & Nirschl, H. (2009). *Particle & Particle Systems Characterization* **26**, 17-24.
- Goertz, V., Gutsche, A., Dingenouts, N. & Nirschl, H. (2012). *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 26938-26946.
- Goertz, V., Weis, F., Keln, E., Nirschl, H. & Seipenbusch, M. (2011). *Aerosol Science and Technology* **45**, 1287-1293.
- Goldenberg, D. P. (2012). *A Guide to SAXS Data Processing with the Utah SAXS Tools*.
- Gravatt, C. C. & Brady, G. W. (1969). *Journal of Applied Crystallography* **2**, 289-295.
- Gregory, A. P., Clarke, R. N. & Cox, M. G. (2009). *Measurement Science & Technology* **20**.

- Guinier, A. (1963). *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*
- Guinier, A. & Fournet, G. (1955). *Small-Angle Scattering of X-Rays*. John Wiley & Sons, Inc.
- Guo, X., Gao, K., Gutsche, A., Seipenbusch, M. & Nirschl, H. (2015). *Powder Technology* **272**, 23-33.
- Guo, X., Gutsche, A. & Nirschl, H. (2013). *Journal of Nanoparticle Research* **15**.
- Guo, X., Gutsche, A., Wagner, M., Seipenbusch, M. & Nirschl, H. (2013). *Journal of Nanoparticle Research* **15**.
- Guo, X., Wagner, M., Gutsche, A., Meyer, J., Seipenbusch, M. & Nirschl, H. (2015). *Journal of Aerosol Science* **85**, 17-29.
- Gutsche, A., Daikeler, A., Guo, X., Dingenouts, N. & Nirschl, H. (2014). *Journal of Nanoparticle Research* **16**.
- Gutsche, A., Dingenouts, N., Guo, X., Meier, M. & Nirschl, H. (2016). *Journal of Applied Crystallography* **49**.
- Gutsche, A., Guo, X., Dingenouts, N. & Nirschl, H. (2015). *Powder Technology*.
- Hasany, S. F., Abdurahman, N. H., Sunarti, A. R. & Jose, R. (2013). *Current Nanoscience* **9**, 561-575.
- Hasmy, A., Vacher, R. & Jullien, R. (1994). *Physical Review B* **50**, 1305-1308.
- Haynes, W. M. (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*. CRC Press.
- Hendricks, R. W., Mardon, P. G. & Shaffer, L. B. (1974). *Journal of Chemical Physics* **61**, 319-322.
- Hornfeck, W., Menke, D., Forthaus, M., Subatzus, S., Franke, M., Schoepe, H.-J., Palberg, T., Perlich, J. & Herlach, D. (2014). *Journal of Chemical Physics* **141**.
- Hung, C. H. & Katz, J. L. (1992). *Journal of Materials Research* **7**, 1861-1869.
- Ibaseta, N. & Biscans, B. (2010). *Powder Technology* **203**, 206-210.
- Jelinek, L., Dong, P., Rojaspozos, C., Taibi, H. & Kovats, E. S. (1992). *Langmuir* **8**, 2152-2164.
- Jeong, U., Teng, X., Wang, Y., Yang, H. & Xia, Y. (2007). *Advanced Materials* **19**, 33-60.
- Keefer, K. D. & Schaefer, D. W. (1986). *Physical Review Letters* **56**, 2376-2379.
- Kell, G. S. (1970). *Journal of Chemical & Engineering Data* **15**, 119-122.
- Knoll, A. & Brugemann, L. (1996). *Journal De Physique IV* **6**, 385-391.
- Kolbe, G. (1956).
- Kratky, O. (1983). *Nova Acta Leopoldina* **55**, 256.
- Kratky, O., Pilz, I. & Schmitz, P. J. (1966). *Journal of Colloid and Interface Science* **21**, 24-34.
- Kratky, O. & Stabinger, H. (1984). *Colloid and Polymer Science* **262**, 345-360.

- Lagaly, G., Schulz, O. & Zimehl, R. (1997). *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- Lake, J. A. (1967). *Acta Crystallographica* **23**, 191-194.
- LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. (1950). *Journal of the American Chemical Society* **72**, 4847-4854.
- Lattuada, M., Wu, H. & Morbidelli, M. (2003). *Journal of Colloid and Interface Science* **268**, 106-120.
- Lee, J., Lee, Y., Youn, J. K., Bin Na, H., Yu, T., Kim, H., Lee, S.-M., Koo, Y.-M., Kwak, J. H., Park, H. G., Chang, H. N., Hwang, M., Park, J.-G., Kim, J. & Hyeon, T. (2008). *Small* **4**, 143-152.
- Li, Q. C., Brown, S. E., Broadbelt, L. J., Zheng, J. G. & Wu, N. Q. (2003). *Microporous and Mesoporous Materials* **59**, 105-111.
- Lin, H., Huang, C. P., Li, W., Ni, C., Shah, S. I. & Tseng, Y.-H. (2006). *Applied Catalysis B: Environmental* **68**, 1-11.
- Lin, J. S., Vonbasta, Cr & Schmidt, P. W. (1974). *Journal of Applied Crystallography* **7**, 439-442.
- Liu, B., Wang, D.-P., Huang, W.-H., Yao, A.-H. & Koji, I. (2008). *Journal of Inorganic Materials* **23**, 33-38.
- Lopez, N., Janssens, T. V. W., Clausen, B. S., Xu, Y., Mavrikakis, M., Bligaard, T. & Norskov, J. K. (2004). *Journal of Catalysis* **223**, 232-235.
- Mackovic, M., Niekietel, F., Wondraczek, L. & Spiecker, E. (2014). *Acta Materialia* **79**, 363-373.
- Mandelbrot, B. B. (1983). *The Fractal Geometry of Nature*. Henry Holt and Company.
- Martin, J. E. (1986). *Journal of Applied Crystallography* **19**, 25-27.
- Martin, J. E. & Ackerson, B. J. (1985). *Physical Review A* **31**, 1180-1182.
- Martin, M. N., Allen, A. J., MacCuspie, R. I. & Hackley, V. A. (2014). *Langmuir* **30**, 11442-11452.
- Massart, R. (1981). *IEEE Transactions on Magnetics* **17**, 1247-1248.
- Masthoff, I.-C., Gutsche, A., Hermann, N. & Georg, G. (2014).
- Matsoukas, T. & Gulari, E. (1988). *Journal of Colloid and Interface Science* **124**, 252-261.
- Matsoukas, T. & Gulari, E. (1989). *Journal of Colloid and Interface Science* **132**, 13-21.
- Matsuda, A., Kogure, T., Muto, H., Sakai, M., Tadanaga, K., Minami, T. & Tatsumisago, M. (2006). *Science of Engineering Ceramics iii* **317-318**, 565-568.
- Meyer, H. & Bonart, R. (1985). *Progress in Colloid and Polymer Science* **71**, 103-112.
- Mine, E., Yamada, A., Kobayashi, Y., Konno, M. & Liz-Marzan, L. M. (2003). *Journal of Colloid and Interface Science* **264**, 385-390.
- Mittelbach, P. (1964). *Acta Physica Austriaca* **19**, 53-102.

- Miyahara, J., Takahashi, K., Amemiya, Y., Kamiya, N. & Satow, Y. (1986). *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **246**, 572-578.
- Mori, C., Suzuki, T., Koido, S., Miyahara, H., Uritani, A., Aoyama, T. & Nishizawa, K. (1994). *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **353**, 371-374.
- Morrow, B. H. & Striolo, A. (2007). *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 17905-17913.
- Mylonas, E. & Svergun, D. I. (2007). *Journal of Applied Crystallography* **40**, 245-249.
- Narayanan, T., Diat, O. & Bösecke, P. (2001). *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **467**, 1005-1009.
- Ohta, N., Sekiguchi, H., Sasaki, Y. C. & Yagi, N. (2014). *Journal of Applied Crystallography* **47**, 654-658.
- Orthaber, D., Bergmann, A. & Glatter, O. (2000). *Journal of Applied Crystallography* **33**, 218-225.
- Pahl, R. & Bonse, U. (1995). *Journal of X-ray science and technology* **5**, 368-378.
- Paul, N., Brumbarov, J., Paul, A., Chen, Y., Moulin, J.-F., Mueller-Buschbaum, P., Kunze-Liebhaeuser, J. & Gilles, R. (2015). *Journal of Applied Crystallography* **48**, 444-454.
- Pauw, B. R. (2013). *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**.
- Pedersen, J. S. (1997). *Advances in Colloid and Interface Science* **70**, 171-210.
- Percus, J. K. & Yevick, G. J. (1958). *Physical Review* **110**, 1-13.
- Philipse, A. P., Vanbruggen, M. P. B. & Pathmamanoharan, C. (1994). *Langmuir* **10**, 92-99.
- Pilz, I. (1969). *Journal of Colloid and Interface Science* **30**, 140-144.
- Pilz, I. & Kratky, O. (1967). *Journal of Colloid and Interface Science* **24**, 211-218.
- Pontoni, D., Narayanan, T. & Rennie, A. R. (2002). *Langmuir* **18**, 56-59.
- Porod, G. (1951). *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere* **124**, 83-114.
- Porod, G. (1952). *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere* **125**, 108-122.
- Qiu, D., Cosgrove, T., Howe, A. M. & Dreiss, C. A. (2006). *Langmuir* **22**, 546-552.
- Rastar, A., Yazdanshenas, M. E., Rashidi, A. & Bidoki, S. M. (2013). *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **8**, 85-96.
- Razink, J. J. & Schlotter, N. E. (2007). *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 2932-2933.
- Romeis, S., Paul, J., Hanisch, M., Marthala, V. R. R., Hartmann, M., Taylor, R. N. K., Schmidt, J. & Peukert, W. (2014). *Particle & Particle Systems Characterization* **31**, 664-674.
- Rosenholm, J. M., Zhang, J., Sun, W. & Gu, H. (2011). *Microporous and Mesoporous Materials* **145**, 14-20.

- Rossi, L. M., Quach, A. D. & Rosenzweig, Z. (2004). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **380**, 606-613.
- Roth, S. V., Doehrmann, R., Dommach, M., Kuhlmann, M., Kroeger, I., Gehrke, R., Walter, H., Schroer, C., Lengeler, B. & Mueller-Buschbaum, P. (2006). *Review of Scientific Instruments* **77**.
- Roy, R. (1956). *Journal of the American Ceramic Society* **39**, 145-146.
- Ruckenstein, E. (1994). *Catalyst Deactivation 1994* **88**, 33-52.
- Ruland, W. (1971). *Journal of Applied Crystallography* **4**, 70-73.
- Ruland, W. (2001). *Carbon* **39**, 323-324.
- Russell, T. P. (1983). *Journal of Applied Crystallography* **16**, 473-478.
- Russell, T. P., Lin, J. S., Spooner, S. & Wignall, G. D. (1988). *Journal of Applied Crystallography* **21**, 629-638.
- Safarik, I. & Safarikova, M. (2002). *Monatshefte für Chemie* **133**, 737-759.
- Sakka, S. (2005). *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 2. Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products*. Kluwer Academic Publishers.
- Samson, R. J., Mulholland, G. W. & Gentry, J. W. (1987). *Langmuir* **3**, 272-281.
- Schelten, J. & Hossfeld, F. (1971). *Journal of Applied Crystallography* **4**, 210-223.
- Scherrer, P. (1918). *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98-100.
- Schmidt, P. W. (1967). *Journal of Applied Crystallography* **3**, 137-145.
- Schmidt, P. W. (1991). *Journal of Applied Crystallography* **24**, 414-435.
- Schmidt, P. W. & Fedorov, B. A. (1978). *Journal of Applied Crystallography* **11**, 411-416.
- Schuster, M. & Göbel, H. (1995). *Journal of Physics D: Applied Physics* **28**, A270-A275.
- Seipenbusch, A., Weber, A. P., Schiel, A. & Kasper, G. (2003). *Journal of Aerosol Science* **34**, 1699-1709.
- Selvam, P., Bhatia, S. K. & Sonwane, C. G. (2001). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 3237-3261.
- Shao-Horn, Y., Sheng, W. C., Chen, S., Ferreira, P. J., Holby, E. F. & Morgan, D. (2007). *Topics in Catalysis* **46**, 285-305.
- Shieh, Y. T., Lin, Y. G. & Chen, H. L. (2002). *Polymer* **43**, 3691-3698.
- Shinkai, M. (2002). *Journal of Bioscience and Bioengineering* **94**, 606-613.
- Shukla, R., Bansal, V., Chaudhary, M., Basu, A., Bhonde, R. R. & Sastry, M. (2005). *Langmuir* **21**, 10644-10654.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. & Siemieniowska, T. (1985). *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603-619.
- Singh, M. A., Ghosh, S. S. & Shannon, R. F. (1993). *Journal of Applied Crystallography* **26**, 787-794.

- Slowing, I. I., Trewyn, B. G., Giri, S. & Lin, V. S. Y. (2007). *Advanced Functional Materials* **17**, 1225-1236.
- Sorensen, C. M. (2001). *Aerosol Science and Technology* **35**, 648-687.
- Sorensen, C. M. & Roberts, G. C. (1997). *Journal of Colloid and Interface Science* **186**, 447-452.
- Souza, K. C., Mohallem, N. D. S. & Sousa, E. M. B. (2010). *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **53**, 418-427.
- Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. (1968). *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62-69.
- Stone, P., Poulston, S., Bennett, R. A. & Bowker, M. (1998). *Chemical Communications* 1369-1370.
- Strobl, G. R. (1970). *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography A* **26**, 367-375.
- Sugimoto, T. (1987). *Advances in Colloid and Interface Science* **28**, 65-108.
- Suyama, Y. & Kato, A. (1985). *Journal of the American Ceramic Society* **68**, C154-C156.
- Svergun, D. I. (1991). *Journal of Applied Crystallography* **24**, 485-492.
- Szekeres, M., Toth, J. & Dekany, I. (2002). *Langmuir* **18**, 2678-2685.
- Tadros, T. (2006). *Colloid Stability*, pp. 1-22: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Tang, F., Li, L. & Chen, D. (2012). *Advanced Materials* **24**, 1504-1534.
- Tarasov, A., Goertz, V., Goodilin, E. & Nirschl, H. (2013). *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 12800-12805.
- Tjong, S. C. (2006). *Materials Science & Engineering: R: Reports* **53**, 73-197.
- Tobler, D. J. & Benning, L. G. (2013). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **114**, 156-168.
- Tombacz, E., Majzik, A., Horvat, Z. & Eilles, E. (2006). *Romanian Reports in Physics* **58**, 281-286.
- Ustarroz, J., Altantzis, T., Hammons, J. A., Hubin, A., Bals, S. & Terryn, H. (2014). *Chemistry of Materials* **26**, 2396-2406.
- Valenzuela, R., Cecilia Fuentes, M., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S. K., Knobel, M. & Freer, J. (2009). *Journal of Alloys and Compounds* **488**, 227-231.
- van Blaaderen, A., van Geest, J. & Vrij, A. (1992). *Journal of Colloid and Interface Science* **154**, 481-501.
- Vemury, S. & Pratsinis, S. E. (1995). *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 2984-2992.
- Verwey, E. J. W. & Overbeek, J. T. G. (1948). *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. The Interaction of Sol Particles Having an Electrical Double Layer*. Amsterdam - New York: Elsevier Publishing Company.
- Verwey, E. J. W. & Overbeek, J. T. G. (1955). *Kolloid-Zeitschrift* **141**, 44-45.

- Wanke, S. E. & Flynn, P. C. (1975). *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **12**, 92-135.
- Wells, J. D., Koopal, L. K. & de Keizer, A. (2000). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **166**, 171-176.
- Wengeler, R., Wolf, F., Dingenouts, N. & Nirschl, H. (2007). *Langmuir* **23**, 4148-4154.
- Wu, M. K. & Friedlander, S. K. (1993). *Journal of Colloid and Interface Science* **159**, 246-248.
- Yang, D., Hu, J. & Fu, S. (2009). *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 7646-7651.
- Yang, J., Sliva, A., Banerjee, A., Dave, R. N. & Pfeffer, R. (2005). *Powder Technology* **158**, 21-33.
- Yoon, S. B., Kim, J.-Y., Kim, J. H., Park, Y. J., Yoon, K. R., Park, S.-K. & Yu, J.-S. (2007). *Journal of Materials Chemistry* **17**, 1758-1761.
- Zhang, X.-l., Niu, H.-y., Li, W.-h., Shi, Y.-l. & Cai, Y.-q. (2011). *Chemical Communications* **47**, 4454-4456.
- Zhao, W. R., Gu, J. L., Zhang, L. X., Chen, H. R. & Shi, J. L. (2005). *Journal of the American Chemical Society* **127**, 8916-8917.
- Zheng, N., Yi, Z., Li, Z., Chen, R., Lai, Y. & Men, Y. (2015). *Journal of Applied Crystallography* **48**, 608-612.
- Zhuravlev, L. T. (2000). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **173**, 1-38.
- Zukoski, C. F., Bogush, G. H. & Look, J. L. (1990). *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **200**, 261-COLL.

C Anhang

Herleitung der Phasenbeziehung

Abbildung (Anhang) 1 dient der Herleitung der Phasenbeziehung $\varphi = \vec{q}\vec{r}$. Der Gesamtgangunterschied Δx zwischen zwei Sekundärwellen setzt sich aus den Anteilen Δx_1 und Δx_2 zusammen.

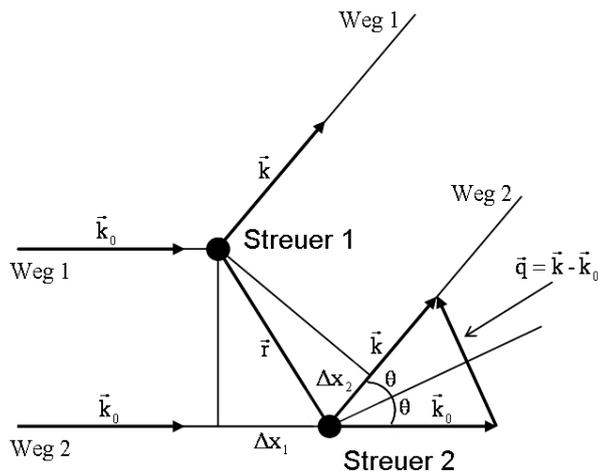


Abbildung (Anhang) 1: Geometrie zur Herleitung der Phasendifferenz

Diese lassen sich aus der Projektion von \vec{r} auf \vec{k}_0 bzw. von \vec{r} auf \vec{k} berechnen:

$$\Delta x_1 = -\frac{\vec{k}_0 \vec{r}}{|\vec{k}_0|} \quad (9.1)$$

$$\Delta x_2 = \frac{\vec{k} \vec{r}}{|\vec{k}|} \quad (9.2)$$

Mit $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ (elastische Streuung) ergibt sich damit für den Gangunterschied:

$$\Delta x = \Delta x_1 + \Delta x_2 = \frac{1}{|\vec{k}_0|} (\vec{k}\vec{r} - \vec{k}_0\vec{r}) = \frac{\lambda}{2\pi} (\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r} = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{q}\vec{r} \quad (9.3)$$

Die Umrechnung des Gangunterschieds in die Phasendifferenz in [rad], erfolgt mit Hilfe des Zusammenhangs $\varphi = 2\pi/\lambda \cdot \Delta x$. Durch Einsetzen in Gl. (9.3) folgt schließlich die Phasenbeziehung

$$\varphi = \vec{q}\vec{r}. \quad (9.4)$$

Ergänzende Streuintensitätsverläufe

Streukurven zur Veranschaulichung der Untergrundkorrektur von Suspensions- und Pulverproben

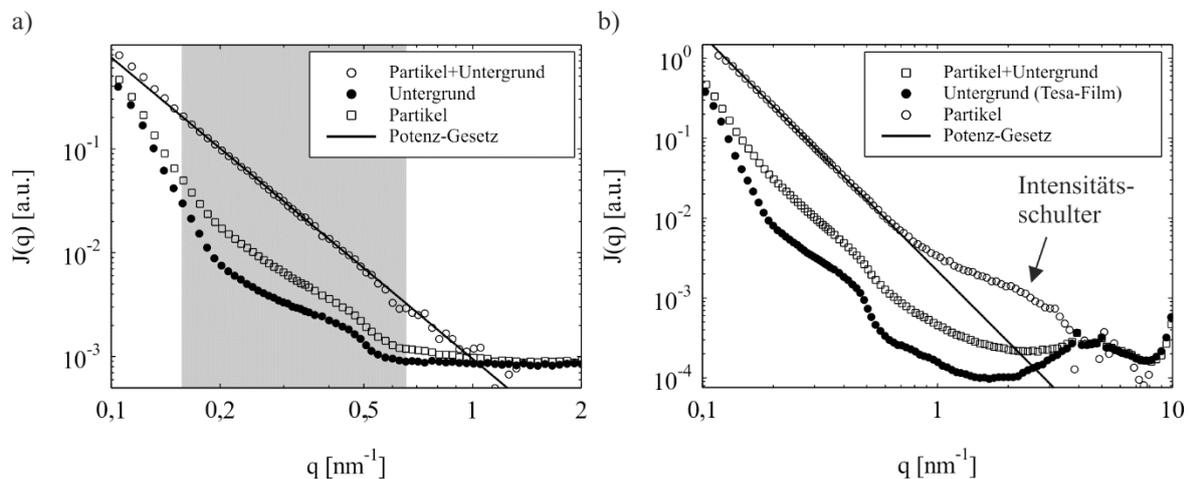


Abbildung (Anhang) 2: Beispielhafte, auf Primärstrahlintensität normierte Streukurven von Suspensionspartikeln (a) und Pulvern (b), jeweils aufgezeigt vor und nach der Untergrundkorrektur. Zum Zwecke der Anschaulichkeit wurden die untergrundkorrigierten Streukurven mit Faktor 10 multipliziert.

Die normierten Streukurven in Abbildung (Anhang) 2 stimmen bei großen q überein, was für eine korrekte Untergrundkorrektur vorauszusetzen ist. Der in Abbildung (Anhang) 2a in grau hervorgehobene Streuvektorbereich diente im Falle der Suspensionspartikel der Anpassung mit dem Potenz-Gesetz. Des Weiteren zeigt Abbildung (Anhang) 2b eine Intensitätsschulter, die auf die Streuung durch feine Unterstrukturen zurückzuführen ist.

Ergänzende Streuintensitätsverläufe im Stöber-Prozess

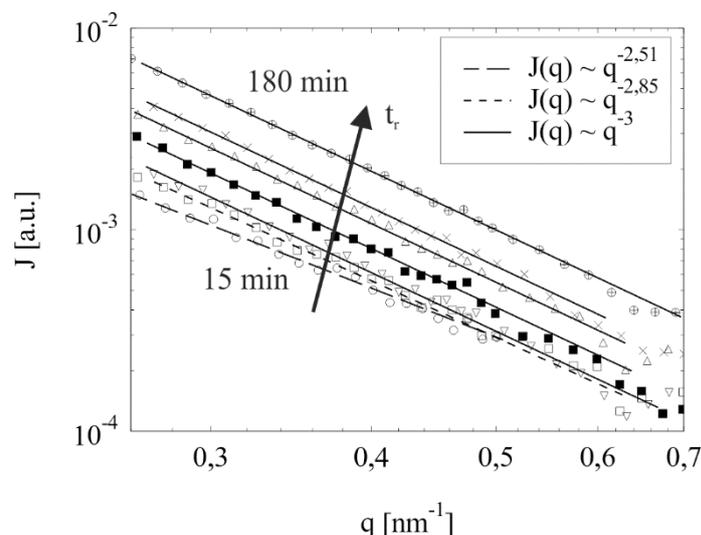


Abbildung (Anhang) 3: Verschmierte Streuintensitäten $J(q)$ für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \text{ mol/L}$ (Versuch S56, siehe Tabelle 5.1). Die Anpassung der Streudaten erfolgte mit Hilfe des Potenz-Gesetzes $J(q) \sim q^{-\beta}$.

Entschmierte Streukurve und exemplarischer „Unified Fit“

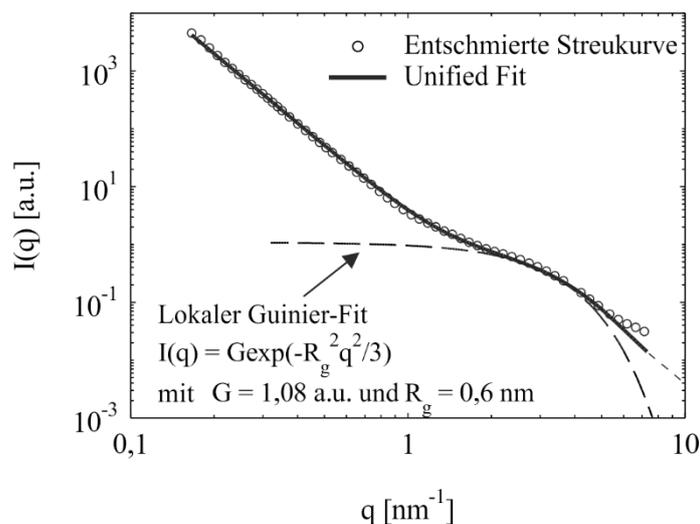


Abbildung (Anhang) 4: Entschmierte Streuintensität $I(q)$ der in Pulvern vorliegenden Endpartikel (Probe S30, siehe Tabelle 5.1). Die experimentellen Daten (Kreise) sind durch den „Unified Fit“ nach (Beaucage (1995)) angepasst.

Ergänzende Streukurven zu Kap. 7.2

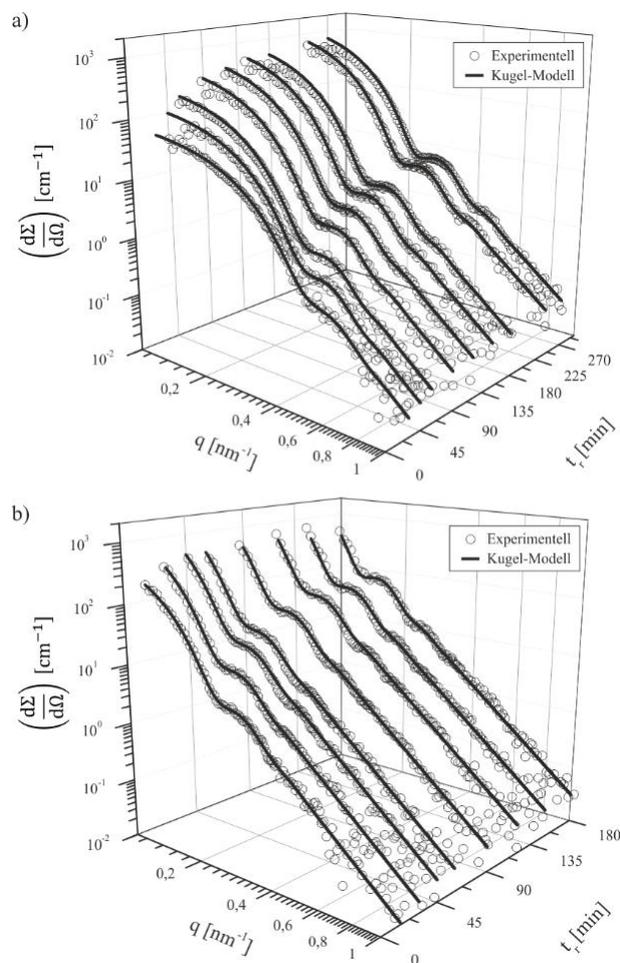


Abbildung (Anhang) 5: Absolute Streuintensitäten als Funktion von q bei unterschiedlichen Reaktionszeiten sowie die Anpassungskurven nach dem Kugel-Modell für a) $c_{\text{NH}_3} = 0,3$ mol/L und $c_{\text{NH}_3} = 0,5$ mol/L

a)

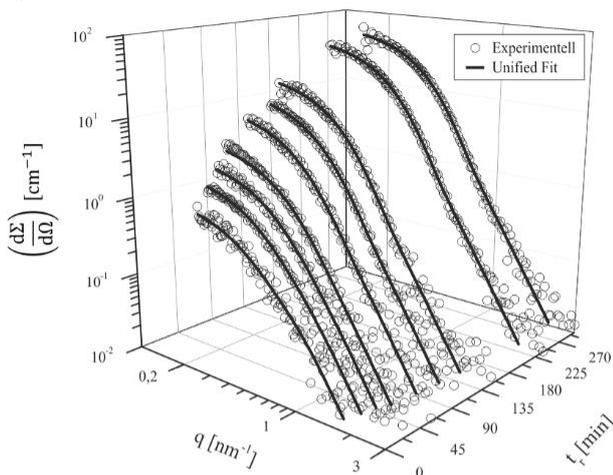
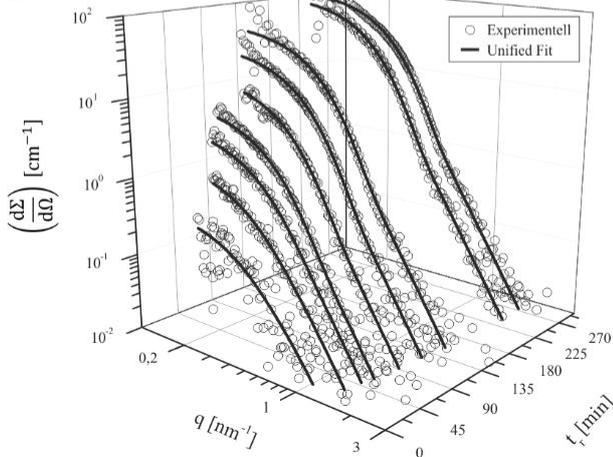


Abbildung (Anhang) 6: Absolute Streuintensitäten als Funktion von q bei unterschiedlichen Reaktionszeiten sowie die „Unified Fits“ für a) $c_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{NH}_3} = 0,2 \text{ mol/L}$

b)



Approximation der unendlichen Spaltlänge

Die in Kap. 5.2.1 diskutierten experimentellen, längenverschmierten Streukurven wurden mit Hilfe des Potenz-Gesetzes nach Gl. (5.3) angepasst. Zur Berechnung des Parameters α aus dem Exponenten β , diente der Zusammenhang $\beta = \alpha - 1$ (Gl. (5.4)). Diesem liegt die Annahme eines unendlich langen Spalts zugrunde. Um die Gültigkeit dieser Approximation abzuschätzen, wurden theoretische Streukurven, die einen Verlauf nach dem Potenz-Gesetz $I(q) \sim q^{-\alpha}$ aufweisen für $\alpha = 3,00, 3,50$ und $4,00$, berechnet und längenverschmiert. Die Längenverschmierung erfolgte für die Strahllänge der SAXS-Kamera von $L = 12 \text{ mm}$. Die theoretischen Streukurven $I(q)$ (Abbildung (Anhang) 7, leere Symbole) sowie die dazugehörigen längenverschmierten Streukurven $J(q)$ (Abbildung (Anhang) 7, gefüllte Symbole) belegen, dass die Annahme in Gl. (5.4), d. h. $\beta = \alpha - 1$, in sehr guter Näherung erfüllt ist.

Weitere Anmerkung: Der Spaltbreiteneffekt lässt sich im gegebenen Fall ebenfalls vernachlässigen, da dieser lediglich die Struktur des Streukurvenverlaufs beeinflusst. Die gemessenen Streukurven weisen jedoch einen strukturlosen Verlauf nach dem Potenz-Gesetz auf.

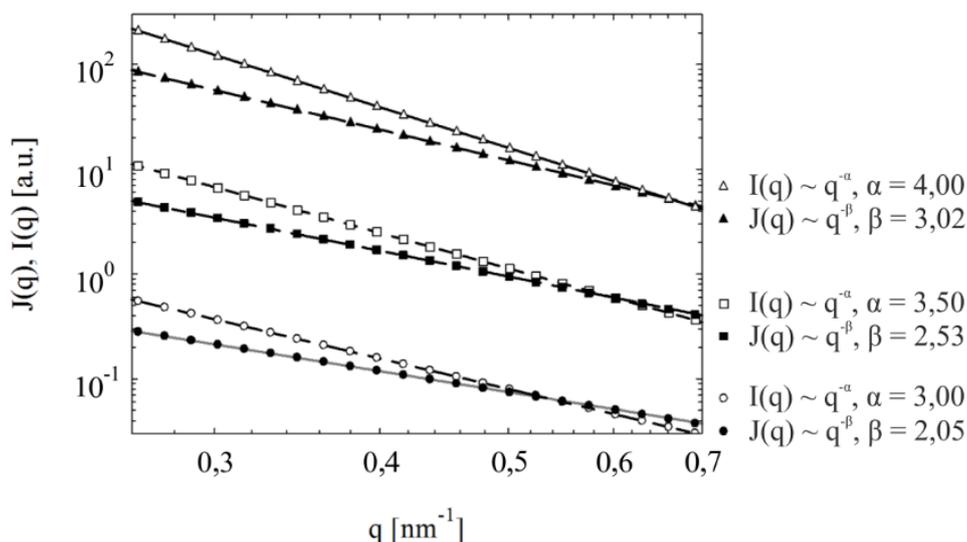


Abbildung (Anhang) 7: Theoretische Streukurven vor (nicht ausgefüllte Symbole) und (ausgefüllte Symbole) nach der Längenverschmierung

Vorgehensweise bei der kolloidalen Titration

Im ersten Schritt wird eine Lösung von 50 mL 0,01-M-KNO₃ und 0,01-M-Et₄NNO₃ mit einem pH-Wert von 3 (bei 20 °C) vorgelegt. Anschließend erfolgt eine schrittweise Titration bis zu einem pH-Wert von 9, wobei KOH bzw. Et₃NOH als Titer dient. Anschließend findet in analoger Weise die Titration der 0,01-M-KNO₃- bzw. 0,01-M-Et₄NNO₃-Lösung, die allerdings jeweils 0,3 g der Partikelprobe enthält. Aufgrund von Hydroxyl-Oberflächengruppen wird bei der Titration der Dispersionen auf einen bestimmten pH-Wert ein wesentlich höheres Titervolumen benötigt als im Falle der partikelfreien Lösungen. Die spezifische Oberflächenladung σ als Funktion von pH lässt sich nach dem folgenden Zusammenhang berechnen:

$$\sigma(\text{pH}) = \frac{\Delta V(\text{pH})c_{\text{Titer}}F_A}{S_m m_{\text{SiO}_2}} \quad (9.5)$$

Hierin bezeichnet ΔV das zusätzliche Titervolumen im Falle der Suspensionen, c_{Titer} die molare Konzentration von KOH bzw. Et₄NOH, m_{SiO_2} die Partikelmasse, S_m die geometrische, massenspezifische Partikeloberfläche (abgeschätzt aus Mikroskopie-Aufnahmen) und $F_A = 9,640 \cdot 10^4$ C/mol die Faraday-Konstante.

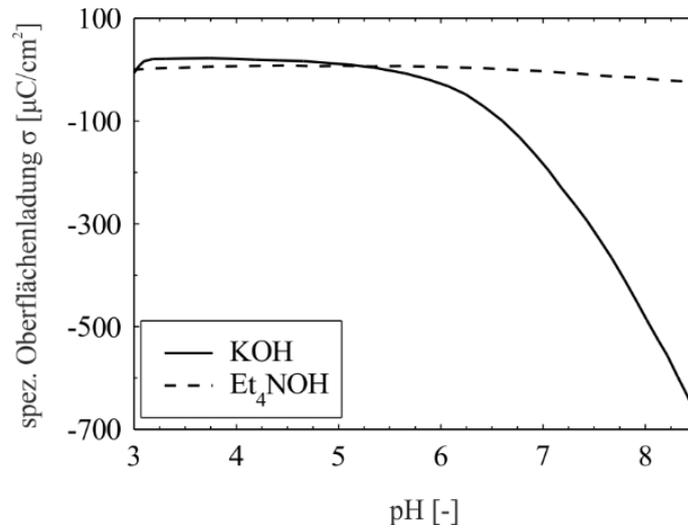


Abbildung (Anhang) 8: Spezifische Oberflächenladung σ als Funktion von pH für die Partikelprobe der Probe S100 (siehe Tabelle 5.1).

Aus Abbildung (Anhang) 8 ist ersichtlich, dass im Falle der Titration mittels Et_4NOH ein nahezu konstanter σ -pH-Verlauf zu verzeichnen ist ($\sigma = -24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei $\text{pH} = 9$). Bei der Titration mittels KOH nahm σ jedoch signifikant ab ($\sigma = -676 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei $\text{pH} = 9$), was auf eine deutliche Mikroporosität der Partikel deutet.

D Publikationsliste

Referierte Artikel

- V. Goertz, A. Gutsche, N. Dingenouts, H. Nirschl, Small-Angle X-ray Scattering Study of the Formation of Colloidal SiO₂ Stöber Multiplets, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 26938-26946.
- X. Guo, A. Gutsche, H. Nirschl, SWAXS investigations on diffuse boundary nanostructures of metallic nanoparticles synthesized by electrical discharges, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (2013).
- X. Guo, A. Gutsche, M. Wagner, M. Seipenbusch, H. Nirschl, Simultaneous SWAXS study of metallic and oxide nanostructured particles, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (2013).
- A. Gutsche, A. Daikeler, X. Guo, N. Dingenouts, H. Nirschl, Time-resolved SAXS characterization of the shell growth of silica-coated magnetite nanocomposites, *Journal of Nanoparticle Research*, 16 (2014).
- I.-C. Masthoff, A. Gutsche, N. Hermann, G. Georg, Oriented attachment of ultra-small Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles during the non-aqueous sol-gel synthesis, *CrystEngComm*, 2014.
- X. Guo, K. Gao, A. Gutsche, M. Seipenbusch, H. Nirschl, Combined small- and wide-angle X-ray scattering studies on oxide-supported Pt nanoparticles prepared by a CVS and CVD process, *Powder Technology*, 272 (2015) 23-33.
- X. Guo, M. Wagner, A. Gutsche, J. Meyer, M. Seipenbusch, H. Nirschl, Laboratory SWAXS combined with a low-pressure impactor for quasi-online analysis of nanoparticles generated by spark discharge, *Journal of Aerosol Science*, 85 (2015) 17-29.
- A. Gutsche, X. Guo, N. Dingenouts, H. Nirschl, Synthesis and small angle X-ray scattering (SAXS) characterization of silica spheres covered with gel-like particles formed by means of solvent evaporation, *Powder Technology*, (2015).
- A. Gutsche, N. Dingenouts, X. Guo, M. Meier, H. Nirschl, Probing the Absolute Scattering Intensity by means of a Lab-based SAXS Camera Using an Imaging Plate Detector, *Journal of Applied Crystallography*, 49 (2016).
- A. B. Volikov, S. A. Ponomarenko, A. Gutsche, H. Nirschl, K. Hatfield, I.V. Perminova, Targeted design of water-based humic substances-silsesquioxane soft materials for nature-inspired remedial applications, *RSC Advances*, 6 (2016) 48222.

Studien-, Diplom-, Bachelor- und Masterarbeiten

- A.-K. Rühl, Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter im Stöber-Prozess auf die Oberflächen- und Poreneigenschaften von SiO₂-Partikeln, Studienarbeit (2011)
- C. Götzmann, Untersuchungen unterschiedlicher Reaktionsparameter im Stöber-Prozess zur gezielten Beeinflussung der Mikroporosität von SiO₂-Partikeln, Studienarbeit (2013)
- M. Kizilbay, Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter im Stöber-Verfahren zur gezielten Beeinflussung der Morphologie von SiO₂-Partikeln, Studienarbeit (2013)
- S. Seeger, Einfluss der Edukt-Zuführung bei hohen TEOS-Konzentrationen bei der Synthese nanoskaliger SiO₂-Partikel, Bachelorarbeit (2013)
- S. Schuhmann, SAXS-Untersuchungen zur Beurteilung von Partikelanzahl-Konzentrationsmessungen mit Hilfe eines Imaging-Plate Detektors, Bachelorarbeit (2013)
- A. Daikeler, Erforschung der Eigenschaften mesoporöser Kern-Schale Magnetit-Silika Nanopartikel während ihrer Synthese mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Diplomarbeit (2013)
- A. Sandkühler, Synthese und Charakterisierung mesoporöser Magnetit-Silika Kern-Schale Nanopartikel, Diplomarbeit (2013)
- C. Storf, Entwicklung und Inbetriebnahme der Versuchsanordnungen zur kontinuierlichen Synthese und in situ SAXS Analyse von Nanopartikeln in der Flüssigphase, Diplomarbeit (2014)
- J. Hertel, Entwicklung eines Programms zur Auswertung von Daten aus der Röntgenkleinwinkelstreuung an Partikeln (SAXS), Bachelorarbeit (2014)
- J.-C. Höpfer, Untersuchung von Stabilisierungseffekten bei der Herstellung von nanoskaligen Oxidträgern für Platinkatalysatoren, Bachelorarbeit (2015)
- X. Lei, Kontinuierliche Synthese von SiO₂-Nanopartikeln und Untersuchung von Wachstumsmechanismen mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Diplomarbeit (2015)
- F. Altenbrand, Kalibrierung des Imaging Plate Röntgendetektors zur Erfassung der absoluten Streuintensität mittels der SAXS-Laborkamera, Studienarbeit (2016)