

## "Begegnung mit den Nanoteilchen"

Dr. Lars Börger, Dr. Rüdiger Iden, BASF AG, Ludwigshafen

Es gibt derzeit kaum ein Thema aus dem Bereich der Naturwissenschaften im Allgemeinen und der Chemie im Speziellen, dem soviel Aufmerksamkeit geschenkt wird, wie der Nanotechnologie. Und immer häufiger werden auch Nicht-Fachleute mit Bildern und Informationen unter der Überschrift "nano" konfrontiert.

Eine Frage, die dabei nur allzu häufig nicht gestellt und beantwortet wird, ist die woher wir eigentlich wissen, wie es in der Nanowelt aussieht. In diesem Beitrag wollen wir uns daher einmal dieser Frage widmen und eine kleine Auswahl der Methoden darstellen, mit denen Physikochemiker in den Bereich der Nanowelt vordringen - und beantworten, wie es also zu Begegnungen mit den Nanoteilchen kommt.

Die eben genannte Motivation fasst das BMBF in etwas andere Worte: "Der gezielte Aufbau nanoskaliger Strukturen ist ohne geeignete Analytik nicht denkbar. Die Methoden und Geräte der Nanoanalytik sind das 'Auge', um Strukturen zu sehen, und die 'Finger', um Strukturen anzufassen und zu verändern." Dieses Zitat stammt aus der Veröffentlichung "Nanotechnologie in Deutschland - Standortbestimmung" (BMBF, Mai 2002, S. 36) und zeigt eines ganz deutlich: Im Zusammenhang mit der Nanotechnologie wird die Nanoanalytik durchaus als mitentscheidender Fortschrittsfaktor gesehen.

Die Manipulation von Materie auf Nanometer-Ebene hat nicht notwendigerweise etwas mit futuristischen Nanomaschinen zu tun. Denn vielen bereits vertrauten Funktionalitäten und Wirkungen "alltäglicher" Materialien liegen Effekte zu Grunde, die auf Prinzipien der Selbstorganisation und der Strukturierung im Bereich der Nanometerskala basieren. Dies soll an verschiedenen Beispielen gezeigt werden. Das erste Beispiel aus der Zwergenwelt (nano - griechisch Zwerg) kennen wir aus dem täglichen Leben: Papier.

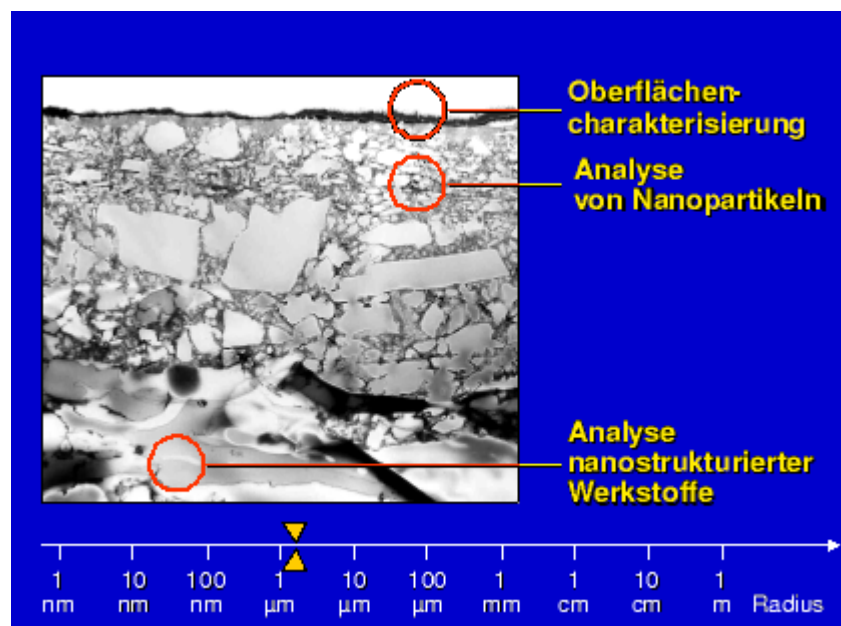


Abb. 1: Querschnittsaufnahme von gestrichenem Papier

In diesem Bild ist eine Querschnittsaufnahme mit dem Elektronenmikroskop an einem kontrastierten Ultradünnschnitt von gestrichenem Papier gezeigt. Dieses Bild stellt zugleich die Gliederung des Beitrags dar. Denn laut Definition von Mihail C. Roco (National Science Foundation der USA, Spektrum der Wissenschaft, Nanotechnologie Spezial 2/2001, S. 9) von nanotechnologischen Materialien zeichnen sich diese u. a. dadurch aus, dass sie in mindestens einer Dimension zwischen 1 und 100 Nanometer messen. Dementsprechend enthält ein so "alltägliches" Material alle drei denkbaren Nano-material-Klassen:

- Oberflächen, die nur in einer Dimension das Kriterium erfüllen
- Partikuläre Strukturen, die in allen drei Dimensionen das genannte Kriterium erfüllen
- Faserartige Strukturen, die in zwei Dimensionen zwischen 1 und 100 nm liegen

Für all diese Varianten gibt es nano-analytische Methoden der Charakterisierung. Jeweils eine sei hier dargestellt. Weitere Details und Beispiele sind unter den angegebenen Internet-Adressen aufrufbar.

### Rasterkraftmikroskopie - Berg- und Talfahrt bei den Zwergen

Zunächst also die Analytik von Oberflächen. Als Beispiel wählen wir hierbei die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM), deren Prinzip kurz in Erinnerung gerufen sei. Gemessen wird die Auslenkung und damit die Wechselwirkung einer Spitze mit der Oberfläche einer Probe. Dabei wird ein Laserstrahl an der mikroskopischen Blattfeder reflektiert und von einer Photodiode detektiert.

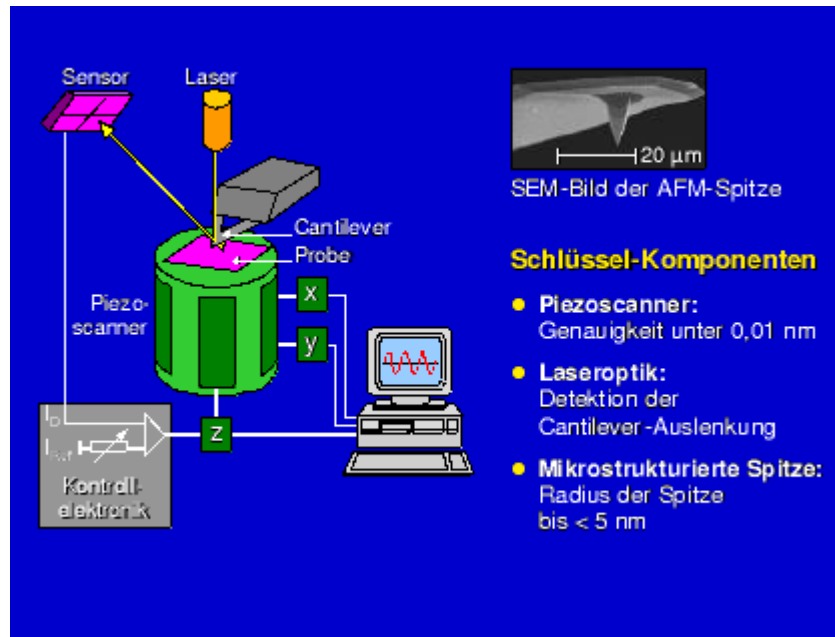


Abb. 2: Prinzip der Rasterkraftmikroskopie

Die Spitze durchläuft während der Annäherung an die Probenoberfläche deren van-der-Waals-Potenzial, was nichts anderes als die molekulare Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probenoberfläche meint. Dadurch sind sowohl Informationen über das Höhenprofil bzw. die Oberflächentopologie als auch über Phasenkontraste zugänglich. Phasenkontrast bedeutet in diesem Zusammenhang, dass mit Nanometer-Auflösung Bereiche abgebildet werden können, die Unterschiede in einer Oberflächeneigenschaft, z. B. der Klebrigkeit (Adhäsion) oder Weichheit (E-Modul), aufweisen. Die Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops gleicht also in gewisser Hinsicht der Art, wie wir Oberflächen von Gegenständen wahrnehmen, wenn wir unsere Finger tastend über sie gleiten lassen. Die laterale Auflösung dieser zerstörungsfreien Methode liegt im Bereich bis unter einem Nanometer. So ist z. B. sogar die Ablagerung von Polymermolekülen auf Latexpartikeln in einem Polymerfilm zu erkennen (Abb. 3); im übrigen handelt es sich hier um ein Produkt für die Papierretention.

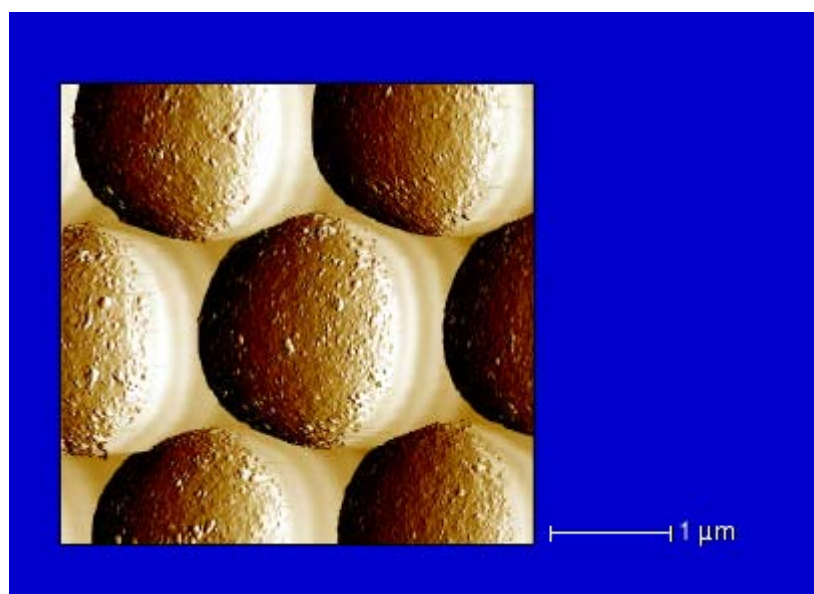


Abb. 3: Polymere auf Latexpartikeln

Als nächstes Beispiel wollen wir die Analyse von "dreidimensionalen" partikulären Systemen vorstellen. Beim Beispiel Papier betrifft das die Streichfarbe, die Dispersionspartikel ebenso wie die mineralischen Füllstoffe.

## Erkenntnisse aus der Teilchenschleuder

Hier sind häufig sehr genaue Informationen über Nanopartikelgrößen notwendig. Dazu setzen wir in der BASF eine Methode ein, die als eine unserer Spezialitäten betrachten: Die Analytische Ultrazentrifugation (AUZ, Abb. 4). Die in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts von dem Schweden *The Svedberg* entwickelte, fraktionierende Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten, Partikelgrößen und Partikeldichten (Nobelpreis für Chemie 1926) ist die über einen großen Durchmesserbereich (je nach Material von unter 1 Nanometer bis einige Mikrometer) genaueste Methode zur Bestimmung dieser Größen von wässrigen und nichtwässrigen Dispersionen. Das Prinzip beruht darauf, dass durch schnelles Drehen um eine feste Achse hohe Gravitationsfelder erzeugt werden. Dies geschieht ganz analog zu den Zentrifugen-Experimenten, welche z. B. Astronauten im Rahmen ihrer Testprogramme über sich ergehen lassen müssen.

Mit dem Unterschied, dass in Analytischen Ultrazentrifugen Messzellen, die sich in Titanrotoren befinden, mit nur 0,3 Milliliter Inhalt auf Geschwindigkeiten von bis zu 60.000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt werden und damit Gravitationsfelder bis zum 400.000fachen der Erdanziehung erzeugt werden (d. h. eine Probe von normalerweise 1 Gramm wiegt dann 400 Kilogramm). Während des Schleuderns ermitteln optische Detektoren die Reaktion der Probe auf das Gravitationsfeld. Im einfachsten Fall ist eine Sedimentation, also das Absetzen feinverteilter (dispergierter) Nanopartikel in dem Lösemittel in der Messzelle, zu beobachten. Daraus lassen sich dann Eigenschaften der dispergierten Probe, wie die Partikelgrößenverteilungen und Partikeldichten, berechnen. Denn die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel absetzen, hängt unter anderem von ihrer Größe und der Dichtedifferenz zum umgebenden Lösemittel ab.

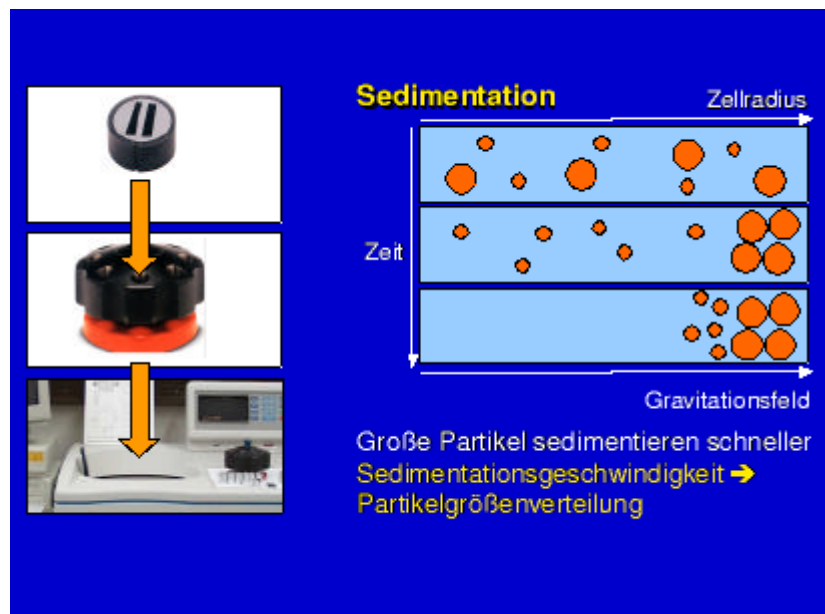


Abb.4: Prinzip der Analytischen Ultrazentrifugation

Das erste Beispiel dazu zeigt die durch ein "Fallexperiment" in einer analytischen Ultrazentrifuge erhaltene Partikelgrößenverteilung einer Mischung aus zehn unterschiedlich großen Polymerlatexmaterialien. Sie sehen, dass über einen großen Durchmesserbereich der Partikel von 1,2 Mikrometern bis 70 Nanometern getrennte Fraktionen detektiert werden (Abb. 5), d. h. echte Partikelgrößenverteilungen sind zugänglich.

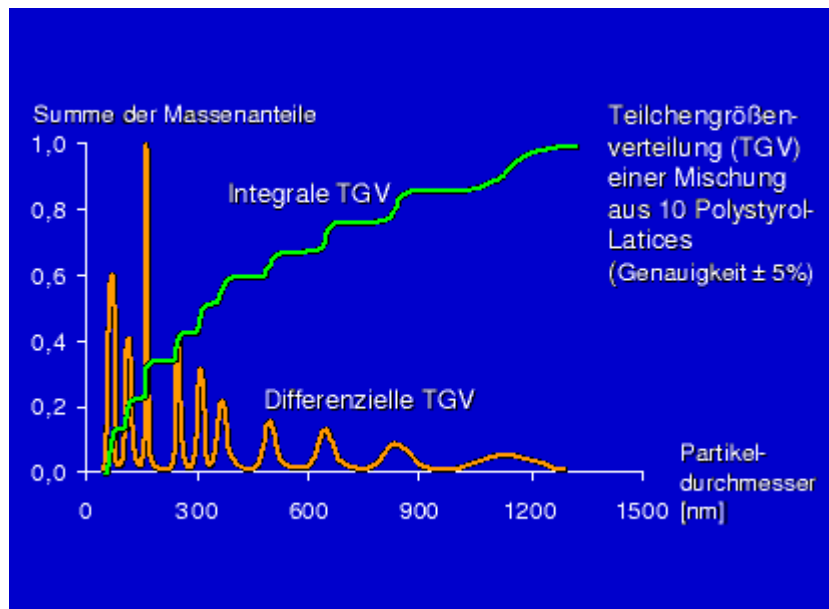


Abb.5: Partikelgrößenverteilung aus der Analytischen Ultrazentrifugation

In der Tat sind mit dieser Methode auch noch kleinere Partikeldurchmesser messbar. So wurden in Messungen an Platin-Clustern, wie sie etwa in der Katalyse zum Einsatz kommen, hoch aufgelöste Partikelgrößenverteilungen bis hinunter zu Partikeldurchmessern unter einem Nanometer gemessen. Das entspricht Clustern, die lediglich etwa 20 Atome enthalten.

## Polymerfasern: ganz anders als gedacht

Wenden wir uns nun einem Bereich der Nanoanalytik zu, der in der Regel übersehen wird: der Analyse nanostrukturierter Bulk-Materialien. Die Eigenschaften von polymeren Fasern sind ganz entscheidend von ihrer Struktur abhängig. Insbesondere bei diesen Materialien ist es aber schwierig, Informationen über ihren Zustand zu erhalten. So kann sich diese Strukturierung noch bei der Verarbeitung z. B. im Extruder stark verändern. Daher setzen wir den hier gezeigten Apparat ein, der die direkt aus dem Extruder kommenden Fasern durch Röntgenweitwinkelstreuung (Wide Angel X-Ray Scattering, WAXS) zerstörungsfrei analysiert (Abb. 6). Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materialien, die ein mehr oder weniger großes Maß an Ordnung aufweisen.

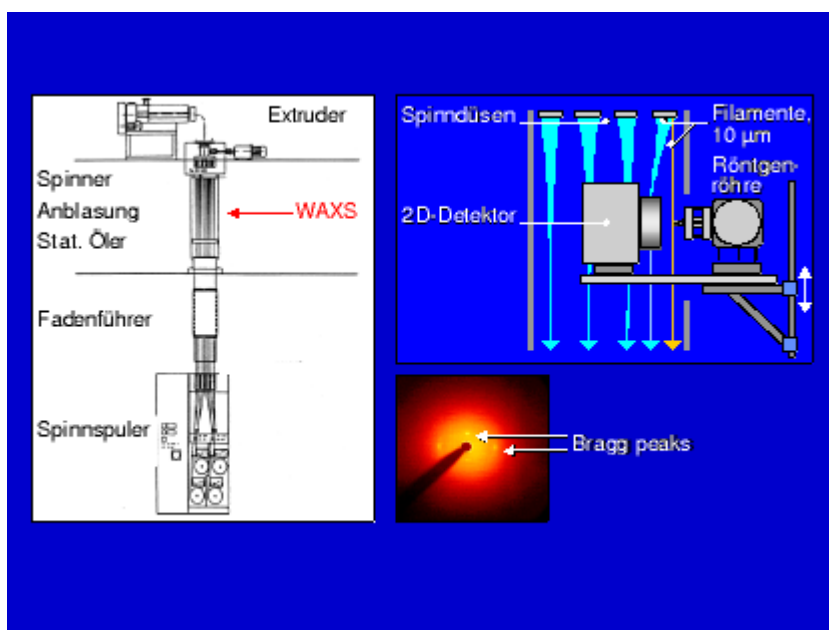


Abb. 6: Röntgenweitwinkelmessung an Polymerfasern

Das Zustandekommen von Signalen ist dabei ganz analog zum Entstehen von Beugungsmustern von sichtbarem Licht bei der Wechselwirkung mit Gittern zu verstehen (Braggsche Reflexionsbedingungen). Es

zeigt sich bei der Untersuchung, dass eine scheinbar gewöhnliche Faser wie Polyamid 6 in Wahrheit ein auf Nanometerskala komplex strukturiertes Material ist. Das Polymer wird auf Grund seiner hohen mechanischen Festigkeit, Steifigkeit und thermischen Beständigkeit im Fahrzeugbau und u. a. in Kabelummantelungen eingesetzt. Nicht weniger als vier Strukturhierarchien sind zu unterscheiden: von der makroskopischen Faser, über Fibrillenbündel zur teilkristallinen Struktur auf Nanometerskala, gefolgt von der Struktur der Polymerketten in einem kristallinen Bereich der Faser. Das Zusammenspiel starrer, fester Kristallite, die über flexible amorphe Polymerstränge miteinander verbunden sind, bewirken die spezifischen Eigenschaften des Materials und seine breite Einsetzbarkeit. Die Kenntnis dieser Struktur erlaubt es dann darüber hinaus, allein durch Änderung der Verarbeitung die Eigenschaften der Fasern in einem weiten Spektrum zu variieren (Abb.7).

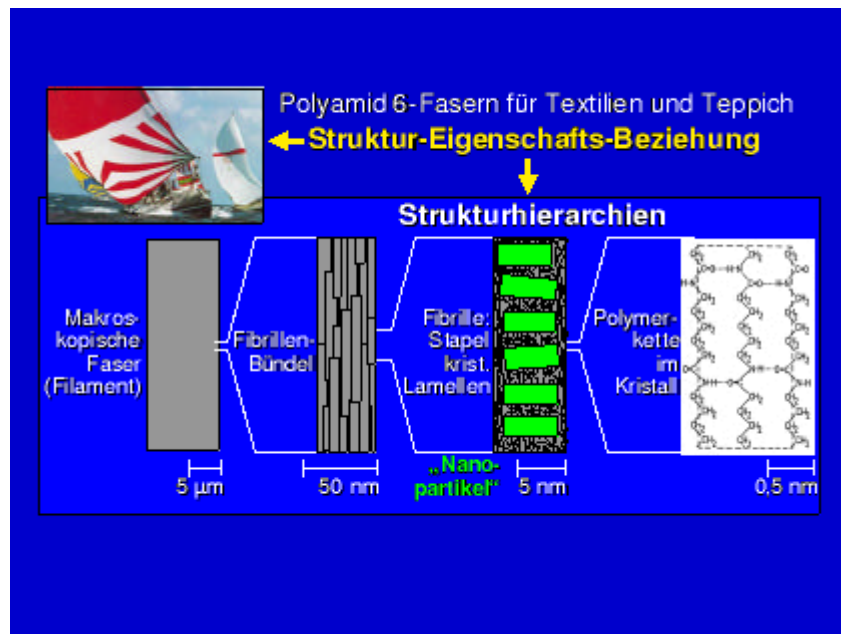


Abb. 7: Ergebnis der Röntgenweitwinkelstreuung an Polyamid

## Nanoanalytik: entscheidende Triebfeder der Zwergenchemie

Sie sehen, dass nicht nur die viel zitierten nanotechnologischen Hightech-Werkstoffe, sondern auch Materialien, mit denen wir täglich umgehen, eine mannigfaltige Sammlung struktureller Charakteristika zu bieten haben. Bei genauer Betrachtung mit den Methoden der Nanoanalytik ist auch hier viel Platz zur Verbesserung der Eigenschaften, um die berühmte Aussage Feynmans in abgewandelter Form zu bemühen. Der Fortschritt der Nanoanalytik entpuppt sich folglich tatsächlich als die entscheidende Triebfeder für die Entwicklung einer chemischen Nanotechnologie, die diesen Namen verdient.

[http://www.basf.de/de/corporate/innovationen/praesentiert/0210/?id=V00--G3KgzR\\*\\*bsf800](http://www.basf.de/de/corporate/innovationen/praesentiert/0210/?id=V00--G3KgzR**bsf800)

[http://www.basf.de/de/corporate/innovationen/visualisiert/?id=-G3KgzR\\*\\*bsf800](http://www.basf.de/de/corporate/innovationen/visualisiert/?id=-G3KgzR**bsf800)