

**Metalldrähte und
Metall-Polymer-Kompositfasern
durch Elektrospinnen**

Dissertation

**zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von**

Martin Graeser

aus Darmstadt

Marburg/Lahn 2007

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
am 18.07.2007 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung am 26.07.2007

Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1. Nanopartikel	1
1.2. Nanopartikel / Polymer - Kompositfasern	3
1.3. Nanodrähte	4
1.4. Zielsetzung	5
2. Theorie	6
2.1. Nanopartikel in der Katalyse	6
2.1.1. Katalysator Support	7
2.2. Thermoelektrizität	8
2.2.1. Seebeck-Effekt	8
2.2.2. Seebeck-Effekt in kleinen Dimensionen	10
2.3. Magnetismus in Nanopartikeln und Nanodrähten	12
2.3.1. Ferromagnetismus	13
2.3.1.1. Antiferromagnetismus	15
2.3.1.2. Ferrimagnetismus	16
2.3.1.3. Schwacher Ferromagnetismus	16
2.3.2. Superparamagnetismus – SPM, Ein-Domänen-Teilchen	17
2.3.2.1. Zeitabhängigkeit	18
2.3.2.2. Temperaturabhängigkeit	19
2.3.2.3. Formabhängigkeit	20

2.4. Herstellung von (Metall)-Nanopartikeln	21
2.4.1. top-down - Methode	21
2.4.2. bottom-up - Methode	22
2.4.3. Reduktion des Precursors bei der bottom-up - Methode	24
2.4.3.1. Variation von Größe und Morphologie der Partikel	25
2.5. Darstellung von (Metall-) Nanofasern	27
2.6. Elektrospinnen	29
2.7. TUFT-Verfahren – Tubes by Fiber Templates	31
2.8. Analytik	33
3. Ergebnisse und Diskussion	34
3.1. Katalyse	34
3.1.1. Auswahl des Precursor / Polymer Systems	35
3.1.2. Verspinnen der Fasern	36
3.1.3. Verarbeitung zu Katalysefasern	38
3.1.4. Verwendung der Fasern in der Katalyse	44
3.2. Thermoelektrika	46
3.2.1. Bismut-Nanodrähte	46
3.2.1.1. Auswahl des Systems	46
3.2.1.2. Verspinnen der Fasern	48
3.2.1.3. Verarbeitung der Fasern	51
3.2.2. Bismut Nanoröhrchen	54
3.2.2.1. Auswahl des Systems	54
3.2.2.2. Verspinnen der Fasern	54
3.2.2.3. Bismut-Beschichtung der Nylonfasern	56
3.3. Magnetische Anwendungen	59
3.3.1. Superparamagnetische Fasern und Fasern mit Hysterese	59
3.3.1.1. Auswahl des Systems	60
3.3.1.2. Faserherstellung	62
3.3.1.3. PPX Beschichtung und Umwandlung	64

3.3.1.4.	Magnetische Messungen	69
3.3.2.	Ferromagnetische Metall-Nanofasern	72
3.3.2.1.	Darstellung von Cobaltdrähten	72
3.3.2.2.	Darstellung von Nickeldrähten	94
3.3.2.3.	Darstellung von Eisendrähten	100
3.3.2.4.	Darstellung von Eisenoxidfasern	107
3.4.	Elektrische und thermische Anwendungen	115
3.4.1.	Darstellung von Kupfer-Nanodrähten	115
3.4.1.1.	Auswahl des Systems	116
3.4.1.2.	Verspinnen und Entwickeln der Drähte I	117
3.4.1.3.	Entwickeln der Drähte II	120
3.4.1.4.	Entwickeln der Drähte III	126
3.4.2.	Darstellung von Silber- und Palladium-Nanodrähten	127
3.4.2.1.	Polymer / Precursor Systeme	127
3.4.2.2.	Verspinnen und Umwandeln der Fasern	128
4.	Experimenteller Teil	131
4.1.	Materialien	131
4.1.1.	Metallsalze	131
4.1.2.	Polymere und Polymerprecursor	132
4.1.3.	Lösungsmittel	132
4.1.4.	Katalyseprodukte	132
4.1.5.	Gase	133
4.2.	Methoden	133
4.2.1.	Präparation der Metall-Nanopartikel und Metalldrähte	133
4.2.1.1.	Experimenteller Aufbau	133
4.2.2.	Faserherstellung	135
4.2.2.1.	Elektrospinnen	135
4.2.3.	Durchführung der Bismutbedampfung	138
4.2.4.	Durchführung der Katalyse	139
4.2.5.	Polyparaxylylen-Beschichtung von Fasern	140

4.3. Voruntersuchungs- und Charakterisierungsmethoden	140
4.3.1. Thermogravimetrische Analyse – TGA	140
4.3.2. Röntgendiffraktometrie – XRD	141
4.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie – TEM	141
4.3.4. Rasterelektronenmikroskopie – REM	141
4.3.5. Superconducting Quantum Interference Device – SQUID	142
5. Zusammenfassung und Ausblick	143
6. Anhang	146
6.1. Symbole und Abkürzungen	146
6.2. Danksagung	147
7. Literatur	149

1. Einleitung und Zielsetzung

Seit etwa 150 Jahren wird auf dem Gebiet der Nanotechnologie geforscht, die Fortschritte waren in den früheren Jahren jedoch langsam, da die Strukturgrößen nur indirekt nachgewiesen werden konnten. Dies änderte sich erst Mitte des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung der Elektronenmikroskopie, die die abstrakten Größen anschaulich und greifbar werden ließ.

Zu intensivem Aufschwung und starkem Forschungsinteresse gelangte die Nanotechnologie durch die stetig fortschreitende Entwicklung im Computerbereich und der dazu benötigten Miniaturisierung der Strukturgrößen von Leiterbahnen in Prozessoren sowie von Speicherbausteinen in Festplatten und optischen Datenträgern.

Auch in anderen Bereichen wie der Katalyse und der Thermoelektrik wurde erkannt, dass eine Verkleinerung der Strukturen in den Nanometerbereich zu nützlichen Effekten führt.

Im Rahmen dieser Arbeit standen sowohl die Nanostrukturierung und Untersuchung von Metall / Polymer – Kompositfasern für die Katalyse, für die Thermoelektrik und für magnetische Anwendungen im Mittelpunkt als auch die Darstellung und Untersuchung von reinen Metall-Nanodrähten und Metalloxid-Nanofasern für die Nanoelektronik und magnetische Anwendungen.

1.1. Nanopartikel^[1]

Kolloidale Metalle in Form sogenannter „gold sols“ wurden bereits im 19. Jahrhundert aufgrund ihrer intensiv roten Farbe bekannt. Diese aus Gold-Nanopartikeln bestehenden Lösungen wurden zum Färben von Gläsern und Keramiken verwendet.

Nanopartikuläre Kolloide sind im Allgemeinen definiert als isolierbare Partikel von ca. ein nm bis 50 nm Größe, wobei eine Aggregation meist durch Schutzhüllen verhindert wird. Von Interesse sind Eigenschaftenänderungen durch die Reduktion der Größe. Die Grenze für Effekte, die speziell bei Nanopartikeln auftreten, liegt meist bei einigen zehn Nanometern und, betrachtet man speziell Metall-Nanopartikel, unterhalb von 20 nm. Partikel dieser Größe bestehen aus 10 bis 10^6 Atomen. Sind die elektronischen

Eigenschaften von Bedeutung, rücken Cluster von 5 nm und weniger in den Blickpunkt, die weniger als 1000 Atome enthalten und „quantum size“-Effekten unterliegen. In diesem Bereich treten Oberflächenstruktureffekte –bzw. –defekte auf, die großen Einfluss auf absorptive Eigenschaften haben können, wie dies insbesondere in der Katalyse von Bedeutung ist. Bei weiterer Verkleinerung auf 1,2 nm bis 1,4 nm, was einer Anzahl von 200 Atomen entspricht, treten LDOS, „local density of states“, auf, hier ist der Übergang der Bänderstruktur zu lokalisierten Energiezuständen erfolgt. Aufgrund der großen spezifischen Oberflächenenergie kann eine Änderung des Kristallisationsverhaltens eintreten. Das Redoxpotenzial solch kleiner Partikel wird stark abgesenkt und dies führt auch bei Edelmetallen zu deren Oxidation unter Bedingungen, bei denen das Bulk-Material inert ist.

Der Vergrößerung der Oberflächenenergie versucht die Natur durch eine Erhöhung der Symmetrie entgegen zu wirken. Es treten Cluster mit speziellen Atomanzahlen auf. Diese „Magic Number“-Cluster bestehen aus 13, 55, 147, 309, 561 und 923 Atomen und besitzen eine optimale Oberflächen zu Volumen Struktur.

Die Anwendungen von Nanopartikeln sind weitgehend an die Eigenschaftsänderungen des Materials bei Reduzierung dessen Größe gebunden. So ist Gold als Bulk-Material gelb, in Form von Nanopartikeln jedoch intensiv rot. Die Plasmonenresonanz durch Oszillation der freien Leitungselektronen in einem Raum, der kleiner als deren mittlere freie Weglänge ist, erzeugt diesen Farbton. Der Gebrauch von Nanopartikeln als Farbpigmente ist weitgehend in den Hintergrund gerückt.

Aus physikalischer Sicht sind insbesondere die optischen, elektronischen, thermischen und magnetischen Eigenschaften von Interesse, während dies aus chemischer Sicht die katalytischen und sensorischen sind.

Für die Optik sind Untersuchungen an Halbleiterpartikeln, sogenannten Quantenpunkten, wie Cadmiumselenid CdSe von Bedeutung.

Die elektronischen und thermischen Eigenschaften sind für Thermoelektrika von großer Bedeutung. Berechnungen haben hier gezeigt, dass die Verringerung der Dimensionen bis auf 0 D zu drastischen Änderungen der Effizienz daraus aufgebauter Strukturen führen könnten (vgl. Abschnitt 2.2.2).^[2]

Von besonderem Interesse sind die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln, deren Anwendung in den unterschiedlichsten Richtungen untersucht wird.

In Form von in Lösung dispergierten Teilchen fungieren diese superparamagnetischen Partikel als Ferrofluide (vgl. Abschnitt 2.3.2).^[3] Diese Lösungen können durch

Magnetfelder gezielt bewegt und ausgerichtet werden und dienen so z.B. als flüssige Dichtungen.

In der Biomedizin wird die gezielte Freisetzung von Wirkstoffen sowie die thermisch angeregte Zerstörung von Tumorgewebe durch magnetische Partikel untersucht.^[4,5]

Basierten die besonderen Eigenschaften aus physikalischer Sicht auf dem geringen Partikelvolumen, so ist es aus chemischer Sicht die große spezifische Oberfläche, die die Partikel insbesondere für die Katalyse interessant macht.

1.2. Nanopartikel / Polymer - Kompositfasern

Für die Verwendung von Nanopartikeln in den jeweiligen Anwendungen wird häufig ein Trägermaterial benötigt. Dieses kann einerseits aus Molekülen bestehen wie im Fall von Ferrofluiden, die so am Ausfällen gehindert werden, oder andererseits vollständig starr sein, wenn die Partikel in eine Keramikmatrix eingebettet werden.

Soll die Matrix fest, jedoch zu unterschiedlichsten Strukturen formbar sein, sind Polymere als Träger interessant. Polymer-Nanofasern bieten die Eigenschaft, gut handhabbar und in zwei Dimensionen in einer Größenordnung mit den Partikeln zu sein. Das Einbringen von Nanopartikeln in Polymere kann auf zwei Arten erfolgen: Meist erfolgt die Herstellung der Partikel ex-situ, d.h. nass-chemisch und die fertigen Partikel werden in eine Polymerschmelze eingearbeitet. Die andere Möglichkeit ist, dem Polymer einen Precursor zuzusetzen, der erst in-situ zu den Nanopartikeln umgesetzt wird (Precursor-Route). Erstere Möglichkeit erlaubt mehr Kontrolle über die Partikel-Morphologie, letztere bietet eine homogenere Verteilung und deutlich leichtere Verarbeitung.

Durch das Einbringen in Fasern werden die Anwendungsbereiche von Nanopartikeln erweitert, so ist die Kleidungsindustrie interessiert an Gewebe, das durch Silberpartikel antibakterielle Wirkung zeigt.

Magnetische Fasern können durch das Einspinnen von superparamagnetischen Partikeln hergestellt werden. Deren Anwendung ist vielseitig, z.B. zur Erzeugung magnetischen Papiers, magnetischer Filter und „intelligenter“ Kleidung. Auch Anwendungen in der Medizintechnik und Sensorik sind denkbar.

In Kombination mit Nanofasern ergeben Edelmetall-Nanopartikel ein Katalysatorsystem extrem großer Oberfläche, das enorme Kosteneinsparungen bieten kann.

Auf die Herstellung der Polymer-Nanofasern wird in Abschnitt 2.6 näher eingegangen.

1.3. Nanodrähte

Nanodrähte können als elongierte Partikel betrachtet werden, die ein sehr großes Aspektverhältnis besitzen. Ähnlich den Partikeln treten hier auch Unterschiede zum Bulk-Material auf, die Eigenschaften sind meist richtungsgebunden je nach Lage der Drahtachse.

Die zusätzlichen Eigenschaften gegenüber Partikeln erweitern die Anwendungsgebiete. Diese können in der Elektronik, Optik, Thermoelektrik und Sensorik liegen sowie in der magnetischen Datenspeicherung oder als Manipulatoren in der Nanotechnik.

In der Elektronik werden Strukturen dieser Größenordnung bislang über Lithographie Verfahren hergestellt, was mit immer höherem technischem Aufwand verbunden ist, je kleiner die Strukturen werden. Die minimalen Größen von Leiterbahnen in Computerprozessoren liegen aktuell bei 65 nm, also in einem Bereich, der über eine „bottom-up“ Synthese (vgl. Abschnitt 2.4) gut erreichbar ist.

Nanodrähte eignen sich ebenfalls für die Elektronen-Feldemission.^[6] Durch den geringen Durchmesser und die starke Krümmung an den Spitzen wird die Schwellenspannung herabgesetzt.

Dispergierte Metalldrähte können in elektrischen Feldern entlang der Feldlinien ausgerichtet werden. Über die optischen oder magnetischen Eigenschaften können so Polarisatoren entwickelt werden.

In der Optik können Nanodrähte aus Halbleitern, wie beispielsweise Cadmiumsulfid, als Lichtleiter verwendet werden.^[7] Diese Eigenschaft führte auch zu ihrer Verwendung in Lasern, Dioden und LEDs. Durch Bestrahlung mit UV-Licht konnte die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxid-Nanodrähten um vier Größenordnungen gesteigert werden und damit ihre Verwendung als optoelektronische Schalter gezeigt werden.

Auch der Einsatz von Nanodrähten in Solarzellen wurde bereits angedacht.^[8]

In der Thermoelektrik ist die Reduktion auf eindimensionale Strukturen nach Berechnungen mit einem starken Anstieg der Effizienz verbunden. Insbesondere für Bismut gibt es eine große Zahl von Versuchen dies anhand von Messungen zu verifizieren. Durch Beibehaltung der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Absenkung der thermischen Leitfähigkeit sollten so ZT-Werte von drei und höher erreichbar sein (vgl. Abschnitt 2.2.2)

In der magnetischen Datenspeicherung werden die Strukturen immer kleiner, aufgrund des superparamagnetischen Limits (vgl. Abschnitt 2.3.2) kann so aber nur eine

maximale Speicherdichte von 70 Gbit /in² erreicht werden. Durch Stabilisierung des magnetischen Moments in elongierten Teilchen und senkrechte Aufzeichnung (perpendicular recording) kann dieses Problem überwunden werden. Die senkrecht angeordneten Drähte müssen zur Vermeidung von Wechselwirkungen einen ausreichenden Abstand voneinander besitzen.^[9]

Die Herstellung von Metall-Nanodrähten wird in Abschnitt 2.5 beschrieben.

1.4. Zielsetzung

Auf Basis des Elektrosplein-Verfahrens (vgl. Abschnitt 2.6) sollten vier verschiedene Anwendungsgebiete hinsichtlich der Bildung von Metalldrähten und Metall-Polymer-Kompositfasern untersucht werden.

Es sollten Edelmetallkatalysatoren als Nanopartikel in bzw. auf Polymer-Nanofasern hergestellt werden und dieses Katalysatorsystem anhand einer zu katalysierenden Reaktion getestet werden.

Für thermoelektrische Anwendungen sollten Bismutdrähte auf Basis der Precursor-Route aus gesponnenen Fasern hergestellt werden und diese als reine Metalldrähte bzw. mit Polymer-Isolation auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden.

Für magnetische Anwendungen sollten einerseits magnetische Metall- bzw. Metalloxid-Partikel nach dem Precursor-Verfahren in Polymerfasern eingebracht werden und andererseits magnetische reine Metalldrähte gewonnen werden. Magnetische Messungen sowohl an den Partikeln in den Fasern als auch an den Drähten sollten durchgeführt werden. Für die Drähte war insbesondere das auf dem hohen Aspektverhältnis beruhende anisotrope magnetische Verhalten hinsichtlich einer Anwendung von großem Interesse.

Für elektronische Anwendungen sollten aus gesponnenen Fasern über das Precursor-Verfahren reine Metalldrähte hergestellt werden, die gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen und gegenüber den Umgebungsbedingungen inert sind.

2. Theorie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu den durchgeführten Arbeiten dargelegt sowie allgemeine Herangehensweisen beschrieben. Im Folgenden werden dann die Arbeitsmethoden, die Anwendung fanden, erklärt und ein Überblick über die verwendete Analytik gegeben.

2.1. Nanopartikel in der Katalyse^[10-13]

Der erste Grund für die Verwendung von Nanopartikeln in der Katalyse ist das Oberflächen-/Volumenverhältnis. Da in der Katalyse von Feinchemikalien überwiegend Edelmetall-Katalysatoren der Platin-Gruppe Verwendung finden, ist die eingesetzte Menge bei jeder Reaktion eine Kostenfrage – von der Wiedergewinnung abgesehen (s.u.). Mit der Verkleinerung der Größe, d.h. des Volumens steigt die relative Oberfläche von Nanopartikeln stark an. Hat ein Partikel, der aus fünf Schalen besteht, einen Oberflächenanteil von 45 % seiner Atome, so steigt dieser auf 92 % bei zweischaligen Partikeln. Die eingesetzte Masse an Katalysator zum Erreichen der gleichen Oberfläche sinkt folglich stark.

Durch die Verringerung des Durchmessers kommt es zu Quantisierungs-Effekten, die mittlere freie Weglänge der Elektronen wird stark eingeschränkt und es sind nur noch bestimmte Energiezustände erlaubt.

Neben der spezifischen Oberfläche ist in bestimmten Reaktionen auch die Art der Oberfläche, d.h. deren Kristallstruktur, von Bedeutung, da die Atomanordnung unterschiedlicher Gitterebenen die Bindung von Reaktanden beeinflusst. Die Partikel-Form ist für manche Reaktionen folglich von Bedeutung und kann auch mit der Größe variieren.

Durch diese Effekte wird eine Veränderung der Katalyseeigenschaften einzelner Metalle erreicht, bzw. sie kann durch die Größe der Cluster angepasst werden. Die Selektivität von Katalysatorsystemen kann sich mit der Größe ändern.

Für manche Reaktionen werden Legierungen aus zwei verschiedenen Metallen benötigt, die im Bulk-Material so u. U. nicht zugänglich sind, in Nanopartikeln aber realisiert

werden können.^[14-16] In vielen Fällen kann die Wirkung eines zweiten Metalls nicht vorhergesagt werden – hier sind experimentelle Untersuchungen nötig.

Auch unterscheiden sich die Eigenschaften solcher bimetallischer Cluster je nach Art der Legierungsbildung, ob ein Core-Shell-System aus beiden Metallen entstanden ist oder eine statistische Verteilung der jeweiligen Atome in dem Cluster. Die Zusammensetzung ist entscheidend für die Aktivität und Selektivität des Katalysators.^[17, 18]

2.1.1. Katalysator Support^[19]

Zur Rückgewinnung der Nanopartikel nach der Katalyse bzw. deren Entfernen aus dem Reaktionsgemisch bedarf es eines Katalysator Supports. Je nach Anwendung muss er thermisch, chemisch und mechanisch stabil sein.

Industriell werden hierfür zwar hauptsächlich poröses SiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ großer Oberfläche eingesetzt, der Trend geht aber zu TiO_2 , CeO_2 und ZrO_2 Supporten, weil erkannt wurde, dass das Trägermaterial großen Einfluss auf die Katalyse-Eigenschaften hat. Ähnlich den Metall-Metall Wechselwirkungen innerhalb bimetallischer Partikel verändert sich hier die elektronische Struktur der Partikel. Ionen des Trägermaterials können auf die Oberfläche des Nanopartikels wandern und dessen katalytische Wirkung beeinträchtigen, dieser Vorgang wird im Englischen als „dekoration“ beschrieben.

Das Supportmaterial kann Reaktionen so unterstützen, aber auch vollständig unterbinden.

Mit Polymer-Supportmaterialien sollte es möglich sein, Wechselwirkungen dieser Art auszuschalten und das alleinige katalytische Verhalten der Partikel betrachten zu können. Speziell die Anwendung von Polymer-Nanofasern ermöglicht einerseits eine sehr große spezifische Oberfläche und andererseits die sehr gute Handhabung des Katalysators bezüglich Abtrennung und Wiederverwendung. Zusätzliche Filterschritte wären nicht mehr nötig.

2.2. Thermoelektrizität^[20]

Unter dem Begriff der Thermoelektrizität sind hauptsächlich drei Phänomene bekannt, der Seebeck-Effekt, der Peltier-Effekt, der eine Umkehrung des Seebeck-Effekts ist, und der Thomson-Effekt. Hier soll im Folgenden nur auf ersteren eingegangen werden.

2.2.1. Seebeck-Effekt

Werden zwei elektrische Leiter unterschiedlichen Materials A und B, wie in Abb. 2.1 gezeigt, miteinander verbunden und besteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen AB und BA, so fließt ein thermoelektrischer Strom.

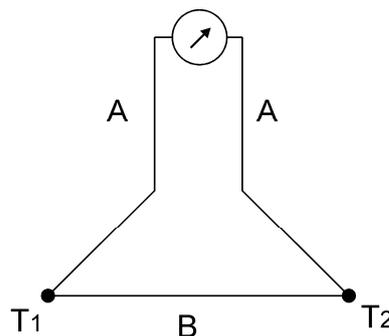


Abb. 2.1 Thermoelement Schema.

Das den Strom liefernde Metallpaar wird Thermoelement genannt.

Die Spannung, die für den Stromfluss sorgt, wird als Thermospannung bezeichnet (thermoelectric force, thermo emf).

$$U_{AB} = S_{AB} \Delta T$$

Die Proportionalitätskonstante S_{AB} wird als differenzielle Thermospannung bzw. relativer Seebeck-Koeffizient (thermoelectric power) bezeichnet. Die Gleichung gilt so nur für kleine ΔT , da S_{AB} eine Funktion der Temperatur ist. S_{AB} ist gegeben durch

$$S_{AB} = S_A - S_B$$

Der absolute Seebeck-Koeffizient ist eine Material-Eigenschaft mit der Einheit mV/K.

Wenn $S_A > S_B$ ist, dann fließt der Strom an der kalten Lötstelle von A nach B.

Phänomenologisch können alle thermoelektrischen Materialien anhand ihrer Thermospannung gegen eine Referenz in eine „Thermoelektrischen Spannungsreihe“ eingeordnet werden. Eine Lötstelle wird mit Eiswasser bei 273 K gehalten, die andere auf 373 K erhitzt. Das in der Reihe höher stehende Element hat gegenüber den tiefer stehenden ein negatives Potenzial.

Zu beachten ist, dass die Reihe ausschließlich für das gegebene Temperaturintervall gilt. Die Spannungen können sich bei anderen Temperaturen sogar umkehren.^[21]

Betrachtet man die Funktion des relativen Seebeck-Koeffizienten S_{AB} in Abhängigkeit von der Temperatur, so kann sie bei hohen Temperaturen als linear angesehen werden. Bei bekannter Funktion $S_{AB}(T)$ kann durch Integration über das zu betrachtende Temperaturintervall die Thermospannung berechnet werden.

Die (absoluten) Seebeck-Koeffizienten S_A werden gegen Blei oder Platin gemessen.

Der Ursprung des Seebeck-Effekts liegt in der Thermodiffusion. Die Diffusion von Elektronen in den beiden unterschiedlichen Materialien an den Kontaktstellen entlang der Drähte ist unterschiedlich und bewirkt so das Entstehen der Spannung.

Der Seebeck-Koeffizient ist abhängig von der Dichte der Ladungsträger. Mit deren Abnahme steigt sein Wert an, weil die durchschnittliche Ladungsträgerenergie schneller ansteigt als die Konzentration der Ladungsträger sinkt. Aus diesem Grund besitzen Halbleiter gegenüber Metallen mit bis zu 1 mV/K gegenüber einigen $\mu\text{V/K}$ deutlich höhere Werte.

Die Effizienz von Thermoelementen wird anhand der sogenannten (thermoelectric) Figure of Merit (ZT) festgemacht.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T$$

S ist der Seebeck-Koeffizient, σ die elektrische- und κ die thermische Leitfähigkeit. ZT besitzt keine Einheit.

Um in den Größenbereich von konventionellen Geräten zu gelangen, ist ein ZT Wert von zwei nötig.

2.2.2. Seebeck-Effekt in kleinen Dimensionen^[2, 22-26]

In Metallen sind einer Optimierung, d. h. einer Erhöhung der Spannung, durch das Wiedemann-Franz-Gesetz Grenzen gesetzt.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = K_L T$$

Die thermische- und elektrische Leitfähigkeit sind direkt miteinander gekoppelt, wobei der Lorenz-Koeffizient annähernd temperaturunabhängig ist und für verschiedene Metalle weniger als einen Faktor zwei differiert.

Halbleiter sind aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit, die in ZT als Produkt erscheint, trotz des hohen Seebeck-Koeffizienten auch keine optimale Lösung, bilden aber momentan in Form von Gemischen die Gruppe der Materialien mit den höchsten ZT Werten. In Halbleitern spielt neben der thermischen Leitfähigkeit durch Elektronen, die in Metallen fast ausschließlich dafür verantwortlich sind, die Wärmeleitung durch Phononen die Hauptrolle.

Durch Mischen von Systemen mit unterschiedlicher ZT kann maximal der beste Wert der Einzelsubstanzen erreicht werden, allerdings kann der Faktor $S^2\sigma$ vergrößert werden.

In Bulk-Materialien ist der Optimierung der Figure of Merit folglich nur in Grenzen machbar, da die einzelnen Größen stark voneinander abhängen.

Durch die Reduktion der Dimension können die einzelnen Faktoren jedoch unterschiedlich beeinflusst werden.

Ziele der Verringerung der Dimension sind:

1. Vergrößerung des Faktors $S^2\sigma$ oder zumindest das Verhindern dessen Abnahme mit der Abnahme von κ .
2. Verringerung der thermischen Leitfähigkeit des Gitters durch Streuung oder Brechung der Phononen an den Grenzen der nanoskaligen Strukturen.

Wird die Größe des Materials verringert von 3D nach 2D und schließlich 1D, so treten Größenquantisierungseffekte auf.

Transportvorgänge im Material, wie die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Leitfähigkeit durch Phononen, sind durch die mittleren freien Weglängen l_e bzw. l_ϕ bestimmt und liegen beide im Bereich von einigen zehn bis einigen hundert Nanometern. Da eine Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der thermischen Leitfähigkeit erwünscht ist, gilt es eine kritische Größe d zu finden, bei der l_ϕ begrenzt ist l_e jedoch nicht.

Bei 1D und 0D Strukturen treten hohe Zustandsdichten bei gleichzeitig sehr geringer Energieverteilung auf, die für eine Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten verantwortlich sind.

Das Problem bei Strukturen solch geringer Größe ist die Reinheit. Bereits geringe Defekte im Kristall führen zu einem Zusammenbrechen der Bandstruktur und zu einer Lokalisierung der Elektronen.

Wie bereits erwähnt ist in Halbleitern neben der elektrischen Wärmeleitung insbesondere die über Phononen relevant. Die Wärmeleitung in nanoskaligen Materialien wird in der Literatur ausführlich behandelt.^[27]

Bei Verringerung der Dimensionen verringert sich die mittlere freie Weglänge der Phononen rasch durch Streuung und Brechung.

Berechnungen zufolge sollte es möglich sein mit 1D und 0D Strukturen auf ZT Werte im Bereich zwei und höher zu kommen.

2.3. Magnetismus in Nanopartikeln und Nanodrähten

Zum Verständnis des Magnetismus in nanoskaligen Systemen erfolgt zunächst eine kurze Übersicht über die makroskopischen Phänomene, um nachfolgend den Übergang zu Nanopartikeln, Nanostäben (Rods) und Nanodrähten aufzuzeigen.

Für die Beschreibung magnetischer Eigenschaften und Messungen sind zunächst drei Größen von Bedeutung: Die magnetische (Hilfs-)Feldstärke H , die magnetische Flussdichte B und die Magnetisierung M . Bei allen handelt es sich um Vektorgrößen, da sie richtungsabhängig sind.

Die Feldstärke H steht in direktem Zusammenhang mit der Flussdichte B :

$$B_0 = \mu_0 \cdot H$$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$ ist die magnetische Feldkonstante oder Vakuumpermeabilität.

Diese Abhängigkeit gilt für magnetische Felder im Vakuum. Durch Einbringen von Materie in das Feld wird dieses verändert. Die Beschreibung erfolgt mit Hilfe der Magnetisierung M :

$$B = \mu_0 \cdot (H + M)$$

$$B = \mu_r \cdot \mu_0 \cdot H = \mu_r \cdot B_0$$

Die Magnetisierung kann als eigenes Feld gesehen werden, das je nach eingebrachtem Material ein Vielfaches der Größe von H sein kann. Dies hängt von der Größe μ_r , der Permeabilitätszahl, ab.

Für Luft ist μ_r etwa gleich 1, daher wurde aus rechnerischen Gründen die Suszeptibilität $\chi = \mu_r - 1$ eingeführt. Sie entspricht der Veränderung der Magnetisierung M mit der Änderung des magnetischen Feldes H .

Alle Materialien mit $\chi < 0$ schwächen das magnetische Feld (Diamagnetismus), Materialien mit $\chi > 0$ verstärken das magnetische Feld (Paramagnetismus, Antiferromagnetismus). Ist $\chi \gg 0$, so liegt Ferromagnetismus oder Ferrimagnetismus vor. Für letztere Materialien kann die Permeabilität mit der Suszeptibilität gleichgesetzt werden, sie ist keine Konstante, sondern eine Funktion des angelegten magnetischen Feldes.

Das magnetische Verhalten von Festkörpern wird durch die Elektronenkonfiguration der einzelnen Atome sowie deren Ordnung (Kristallstruktur) bestimmt. Intra- und interatomare Wechselwirkungen der Elektronenspins bestimmen die Form von

Magnetismus, die auftritt. Im Folgenden werden nur Materialien betrachtet, deren Atome ein festes magnetisches Moment besitzen, das interatomare Wechselwirkungen eingeht. Dies macht sich hauptsächlich in Form von Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus bemerkbar. Der Atomabstand entscheidet darüber, ob ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung der Momente erfolgt.

2.3.1. Ferromagnetismus

Nach der Bethe-Slater-Kurve (Austauschenergie in Abhängigkeit des Verhältnisses aus Atomabstand und Radius der un abgeschlossenen Schale) haben drei Elemente im Bulk-Material den nötigen Atomabstand, dass eine interatomare Wechselwirkung der Spins erfolgt und zu einer parallelen Ausrichtung aller führt. Dieser Vorgang der spontanen Magnetisierung zeigt sich bei Eisen, Cobalt und Nickel. Entscheidend für das Auftreten ist nicht die Dipol-Dipol Wechselwirkung der Momente, sondern die Austauschenergie. Die Elektronen besetzen mit parallel orientierten Spins unterschiedliche Niveaus zugunsten geringerer Coulomb-Energie. Eine Verkippung der Spins gegeneinander führt zu einer Erhöhung der Energie des Systems. Mit steigender Temperatur wird diese Ordnung durch thermische Anregung gestört und ab einer Temperatur T_c , der Curie Temperatur, bewegen sich die Spins der einzelnen Atome ungekoppelt. Oberhalb von T_c tritt paramagnetisches Verhalten auf.

Demnach müssten Eisen, Cobalt und Nickel eine starke Magnetisierung zeigen, dies ist aber nicht der Fall. In Bulk-Material muss die Energie des magnetischen Streufeldes, das aus dem Material austritt, betrachtet werden.

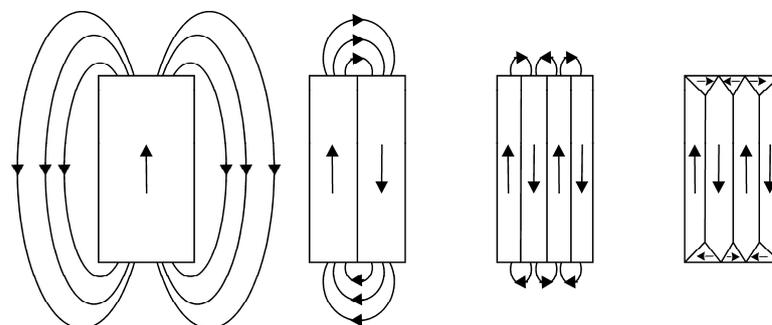


Abb. 2.2 Weissche Bezirke.^[28]

Zum Erreichen eines Energieminimums erfolgt eine Verringerung des Streufeldes. Dies wird durch das Entstehen von Weisschen Bezirken (Domänen), die durch Bloch-

Wände voneinander getrennt sind, erreicht (Abb. 2.2). In den Wänden ändert sich die Magnetisierungsrichtung, wie Abb. 2.3 anhand einer 180° Wand zeigt.

Die Gestalt der Wände ist stark von der Gestalt des Körpers und der Oberflächenmorphologie abhängig.^[28, 29] Die Größe der Domänen liegt im Bereich von 10^{-4} mm^3 bis 10^{-6} mm^3 , was einer Kantenlänge von ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$ entspricht.

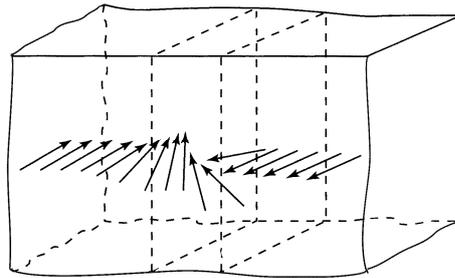


Abb. 2.3 Blochwand mit 180° Richtungswechsel.

Durch das Verkippen der Spins wird zwar die Austauschenergie im Bereich der Wände erhöht, die Gesamtenergie des Körpers sinkt jedoch stark. Je nach Stärke der Austauschwechselwirkung, der magnetischen Momente und der Größe der magnetischen Kristallanisotropie des jeweiligen Materials schwankt die Breite der Blochwände von ca. 5 nm bis 50 nm, was einigen hundert Gitterkonstanten entspricht.

Wird das ferromagnetische Material in ein magnetisches Feld gebracht, so werden die Momente ausgerichtet (Abb. 2.4).

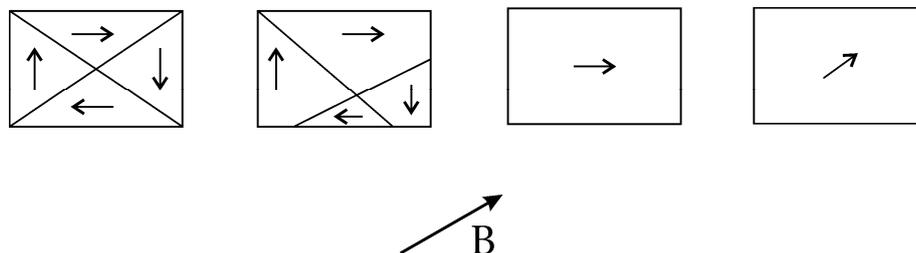


Abb. 2.4 Magnetisierungsprozess mit steigender Feldstärke.

Die Ummagnetisierung von Domänen mit entgegengesetztem magnetischem Moment zu dem angelegten Feld erfolgt durch Verschieben von Domänenwänden. Liegt wie in Abb. 2.4 gezeigt eine magnetische Anisotropie des Kristallgitters vor und die „easy axis“, also die am leichtesten zu magnetisierende Richtung, nicht in Feldrichtung, so ist zusätzlich Energie für die Drehung der Spins nötig, die erst bei Erreichen der

Sättigungsmagnetisierung M_s gegeben ist. Bei Auftreten von Kristallfehlern oder an Korngrenzen von polykristallinem Material verläuft die Magnetisierung nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft. In der Hystereseschleife sind diese Barkhausen-Sprünge bei genauen Messungen zu erkennen.

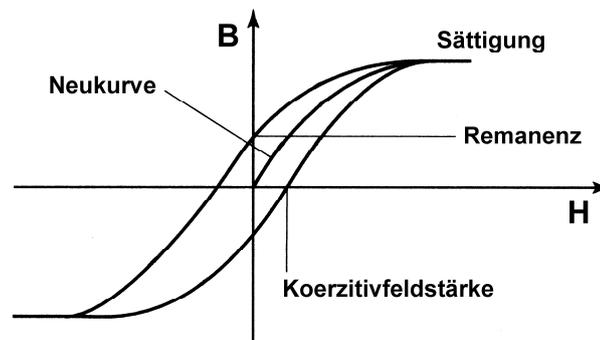


Abb. 2.5 Hystereseschleife von Ferromagnetika.

Beim Durchlaufen der oben gezeigten Stadien der Magnetisierung (Abb. 2.4) wird die Neukurve der Hystereseschleife durchfahren. Sind alle Spins ausgerichtet, so ist die Sättigung erreicht. Wird das äußere Feld abgeschaltet, $H = 0$, so bleibt die Remanenz, die Domänen bilden sich nicht zurück. Zur Entmagnetisierung muss ein Feld in entgegengesetzter Richtung von der Größe der Koerzitivfeldstärke angelegt werden (Abb. 2.5).

2.3.1.1. Antiferromagnetismus

Ist der Abstand der Atome nach der Bethe-Slater-Kurve geringer als für ferromagnetische Wechselwirkung nötig, so tritt Antiferromagnetismus auf. Die Spins benachbarter Atome richten sich zur Verringerung der Austauschenergie antiparallel aus. Dies hat zur Folge, dass das Material nach außen nicht magnetisch ist, weil sich alle magnetischen Momente aufheben.

Die temperaturabhängige Magnetisierung zeigt zunächst einen Anstieg bis zum Erreichen der Néel-Temperatur T_N , ab der die thermische Energie zur Deorientierung der Spins überwiegt.

2.3.1.2. Ferrimagnetismus

Der Name rührt von den Ferriten her, die der allgemeinen Formel $MO \cdot Fe_2O_3$ folgen mit $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$. Der am längsten bekannte Ferrit ist Magnetit oder Magneteisenstein, $FeO \cdot Fe_2O_3$ (Fe_3O_4).

Das Kristallgitter hat die Struktur eines inversen Spinells und besteht aus zwei Gitterstrukturen ineinander, deren Spins antiparallel ausgerichtet sind, sich aber aufgrund der unterschiedlichen Besetzung nicht kompensieren. Die Sauerstoff-Ionen bilden eine kubisch dichteste Packung (fcc), in der die Hälfte der Fe^{3+} Ionen Tetraederplätze und die andere Hälfte und die Fe^{2+} Ionen Oktaederplätze belegen. Die Spins der Fe^{3+} Ionen auf den unterschiedlichen Plätzen sind antiparallel und heben sich daher gegenseitig auf, für die magnetischen Eigenschaften des Materials sind die Spins der Fe^{2+} Ionen verantwortlich.

Für alle Ferrimagnetika gilt das Prinzip der zwei Gitterstrukturen mit antiparallelen Spins, die sich gegenseitig nicht kompensieren.

Die Temperaturabhängigkeit ist der der Ferromagnetika vergleichbar. Unterhalb der Curie Temperatur tritt Ferrimagnetismus auf, oberhalb Paramagnetismus.

2.3.1.3. Schwacher Ferromagnetismus

In einem Antiferromagnetikum sind die magnetischen Momente der Untergitter genau antiparallel ausgerichtet, so dass sich nach außen kein magnetisches Moment ergibt. In einigen Materialien, wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit), können jedoch die Momente der Untergitter gegeneinander verkantet sein, so dass nach außen ein resultierendes magnetisches Moment entsteht.

2.3.2. Superparamagnetismus – SPM, Ein-Domänen-Teilchen^[4, 30-37]

Die bisher beschriebenen Arten von Magnetismus beziehen sich alle auf Bulk-Material, d.h. Strukturen ab 10 μm aufwärts.

Verkleinert man die Strukturen dieser Materialien auf unter ca. 10 μm , so treten Änderungen des magnetischen Moments, der Koerzitivfeldstärke sowie des thermischen und zeitlichen Verhaltens ein. In diesen Größenordnungen kommen Oberflächen- und Finite Size Effekte zum Tragen. Wenn das Volumen des magnetischen Systems abnimmt, sinkt die Größe der Domänen und die Breite der Wände. Unterhalb eines kritischen Volumens ist der Verlust an Austauschenergie durch Domänenwände größer als die magnetostatische Energie des Streufeldes. Das System zerfällt nicht mehr in kleinere Domänen, sondern bildet Ein-Domänenpartikel (Abb. 2.6). Das kritische Volumen hängt von der Sättigungs-Magnetisierung des Partikels, der Anisotropie-Energie und der Austausch-Wechselwirkung ab.

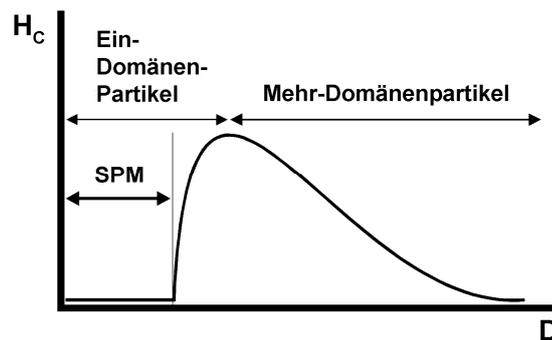


Abb. 2.6 Übergang vom Mehr- zum Ein-Domänenpartikel.

Mit der Verringerung des Volumens eines Mehr-Domänenpartikels ist aufgrund der Erhöhung der Austauschenergie das Verschieben der Wände zunehmend erschwert. Dies hat direkt zur Folge, dass die Ummagnetisierung mehr Energie und damit ein stärkeres entgegengesetztes äußeres Feld benötigt. Die Koerzitivfeldstärke steigt mit abnehmendem Partikelvolumen bis zum Erreichen des Ein-Domänenpartikels stark an (Abb. 2.6). Zur Ummagnetisierung eines Ein-Domänenteilchens müssen alle Spins kohärent umklappen.

Die Literatur macht unterschiedliche Angaben zu der Größe des kritischen Durchmessers. Für Eisen liegt er bei 15 nm,^[30, 32] Nickel bei 55 nm,^[30, 38] Magnetit bei 128 nm,^[30] für Cobalt schwanken die Angaben zwischen 7 nm^[36], 35 nm^[32] und 70 nm^[30].

Wird das Volumen der Partikel weiter unter die kritische Größe verkleinert, so erfolgt bei einem gewissen Durchmesser der „Übergang“ zu superparamagnetischem Verhalten. Unterhalb dieses Durchmessers ist die thermische Energie bei Raumtemperatur ausreichend, die Ummagnetisierung, d.h. das kohärente Umklappen der Spins, des Partikels auszulösen. Die einzelnen Partikel besitzen dann zwar noch ein starkes statisches magnetisches Moment, dies rotiert aber aufgrund der thermischen Anregung. Nach außen zeigt die Probe keine Magnetisierung.

Wird eine superparamagnetische Probe in ein magnetisches Feld gebracht, richten sich die kohärenten Spins der Partikel, d.h. die Momente der einzelnen Teilchen, parallel zum Feld aus und verstärken es in der Größenordnung von Ferromagnetika. Die Ausrichtung der Partikel-Momente erfolgt so gut, dass eine Sättigung erfolgt.

Nach Abschalten des Feldes zeigt die Probe keine Hysterese, durch die thermische Spinrotation wird das Auftreten von Remanenz verhindert und für eine Ummagnetisierung ist folglich kein Koerzitivfeld nötig (Abb. 2.7).

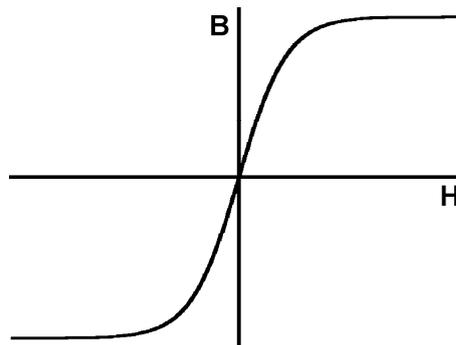


Abb. 2.7 Hystereseschleife eines superparamagnetischen Materials.

2.3.2.1. Zeitabhängigkeit

Ein Partikel besitzt die Energie der magnetischen Anisotropie, die für die Aufrechterhaltung der magnetischen Momente entlang einer bestimmten Richtung verantwortlich ist. Für das Umklappen der Spins auf der Easy Axis ist die Energie

$$E = K_{\text{eff}} V$$

nötig, die durch thermische Anregung gegeben sein muss. K_{eff} ist die Summe der auftretenden Anisotropie-Konstanten, V das Partikelvolumen.

Die Relaxationszeit τ des Moments eines Teilchens wird durch die Néel-Brown-Gleichung ausgedrückt.

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{K_{eff}V}{k_B T}}$$

Im Falle von SQUID Messungen beträgt die Beobachtungszeit ca. 100 s, für diesen Fall ist $\tau_0 \cong 10^{-9}$ s. τ_0 ist abhängig von der Temperatur, dem gyromagnetischen Verhältnis, der Sättigungsmagnetisierung, der Energiebarriere, der Feldorientierung und der Dämpfungskonstante.^[32]

Die Zeitskala, auf der das kohärente Umklappen der Spins erfolgt, ist sehr stark von der Größe abhängig. Beispielsweise beträgt die Relaxationszeit für ein Teilchen von 11,4 nm Durchmesser $\tau = 0,1$ s, bei 14,6 nm $\tau = 108$ s. Bei dem oben genannten Beobachtungszeitraum ist ersteres superparamagnetisch, letzteres nicht.

2.3.2.2. Temperaturabhängigkeit

Neben der Beobachtungszeit τ spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Die sogenannte Blocking-Temperatur T_B trennt den Bereich des SPM von dem des Partikels mit zeitlich stabilem Moment. Bei einer Beobachtungszeit von 100 s ergibt sich

$$K \cdot V = 25k_B T$$

und nach T aufgelöst

$$T_B = \frac{K_{eff} \cdot V}{25 \cdot k_B}$$

Für exakt sphärische Teilchen ist die Anisotropiekonstante des Partikels gleich der Kristallanisotropie und liegt in der Größenordnung von 10^4 J/m³ bis $5 \cdot 10^3$ J/m³.

Die Blocking Temperatur T_B hängt zusätzlich von der Feldstärke ab, nimmt diese zu, sinkt T_B . T_B ist folglich eine Funktion in Abhängigkeit von der Messzeit, der Feldstärke und der Anisotropie.

2.3.2.3. Formabhängigkeit^[39]

Die bisherige Beschreibung bezog sich auf exakt sphärische Partikel. Die Gestalt der Partikel hat jedoch einen sehr großen Einfluss auf die Übergangsgrößen zwischen Mehr-Domänen- und Ein-Domänen Partikeln sowie zu Teilchen im SPM Regime.

Ausgehend von sphärischen superparamagnetischen Partikeln vergrößert sich die Anisotropiekonstante eines Teilchens bei einer Änderung des Aspektverhältnisses von 1,1 nach 1,5 um das 4-fache, steigt das Verhältnis auf 10, um das 12-fache. Ein weiterer Anstieg mit dem Aspektverhältnis findet nicht mehr statt.^[34, 40] Die Theorie zu solchen Systemen nicht wechselwirkender Teilchen stammt von E.C. Stoner und E.P. Wohlfarth.^[41]

Durch den starken Anstieg von K_{eff} aufgrund der Formanisotropie verlieren die Teilchen bzw. Stäbe ihr superparamagnetisches Verhalten, bleiben aber Ein-Domänen-Partikel. Es bildet sich eine neue Easy Axis entlang der Stabachse aus, die nicht auf der Kristall- sondern der Form-Anisotropie beruht. Bei hohen Aspekt-Verhältnissen, wie sie in Drähten vorkommen, können sehr große Durchmesser von Ein-Domänen Strukturen erreicht werden.^[42] Für Cobaltdrähte wurden Durchmesser bis zu 800 nm berichtet.^[43]

Auch polykristalline Drähte weisen bei entsprechend geringem Durchmesser nur eine Domäne auf, die sich über Korngrenzen hinweg erstreckt.^[40]

Wie oben beschrieben steigt ab einem bestimmten Aspekt-Verhältnis die Anisotropie nicht weiter an, direkt damit zusammenhängend steigt auch die Koerzitiv-Feldstärke nicht weiter.^[44] Dieses Verhalten tritt auch bei perfekt homogen erscheinenden monokristallinen Drähten auf und ist auf Nukleations-Instabilitäten während der Ummagnetisierung zurück zu führen. Das Umklappen der Spins erfolgt nicht mehr kohärent, sondern beginnt bei Nanorods an einem Ende, einer Störstelle, durch sogenanntes Curling, bei Drähten erfolgt dies an Korngrenzen und anderen Störstellen innerhalb des Drahtes, die auch durch Oberflächen-Ondulationen verursacht sein können.

2.4. Herstellung von (Metall)-Nanopartikeln ^[1, 10, 13, 14]

Die Herstellung von Nanopartikeln kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen, dem physikalischen, ausgehend vom Bulk-Material, das sukzessive zerkleinert wird (top-down-Methode), und dem chemischen, ausgehend von einzelnen Molekülen oder Ionen, im Folgenden als Precursor bezeichnet (bottom-up-Methode) (vgl. Abb. 2.8).

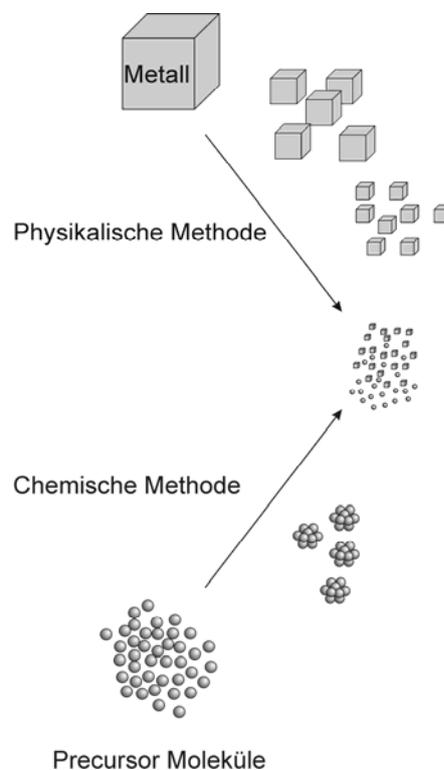


Abb. 2.8 Physikalische vs. chemische Darstellung von Nanopartikeln.

2.4.1. Top-down - Methode

Die Gasphasenabscheidung oder auch „vapor phase deposition“ Methode (VPD) ist die bisher einzige Möglichkeit, aus dieser Richtung zu Metall-Nanopartikeln zu gelangen. Die Partikel entstehen dabei auf Oberflächen, die sich in ihren Oberflächenenergien von denen des aufgedampften Materials stark unterscheiden müssen. Nur dann kommt es zu Inselwachstum von Clustern anstelle von Flächen. Dies gilt für oxidische Substrate wie

Magnesiumoxid und Titandioxid sowie Polymere. Werden Polymere mit aufgedampften Clustern oberhalb ihres Glaspunkts getempert, so ist ein Eindiffundieren der Partikel in das Polymer zu beobachten.

Bimetallische Nanopartikel können durch gleichzeitiges oder konsekutives Abscheiden verschiedener Materialien ebenfalls hergestellt werden.

2.4.2. Bottom-up - Methode

Die chemische Methode ist gegenüber der physikalischen deutlich vielseitiger und besser anzupassen. Für die unterschiedlichsten Anwendungsziele steht eine Vielzahl von Precursoren zur Verfügung. Für alle Verfahren auf dem Weg zu Nanopartikeln gelten jedoch die gleichen Voraussetzungen: Das Partikelwachstum muss durch Vorgabe eines Confinements und der Precursor Konzentration begrenzt werden und gleichzeitig die Agglomeration von entstandenen Partikeln unterbunden werden.

Dies kann bei der chemischen Methode prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Bei der nass-chemischen Durchführung wird der Precursor in Lösung, Suspension oder Emulsion umgewandelt, die Kompartimente müssen folglich in Form von Molekülen ebenfalls im Ansatz enthalten sein. Auch das Einbringen in starre Aluminiumoxid Template oder andere micro- bzw. mesoporöse Strukturen ist möglich.

Bei den hier vorgestellten Arbeiten wurde der Precursor vor der Umwandlung in feste Kompartimente eingebracht, die das Wachstum in der Größe und Orientierung begrenzen. Die Umwandlung erfolgt in einem nicht nass-chemischen Schritt durch Erhitzen in verschiedenen Gasen, wie z.B. die Reduktion zu Metallpartikeln in Wasserstoff.

Bei der nass-chemischen Umwandlung wird meist auf größere Moleküle zurückgegriffen, die die Precursor stabilisiert, deren Diffusion begrenzt und bereits vor der Umwandlung eine gewisse Anzahl an sich bindet. Häufige Verwendung findet im Falle von Metallpartikeln das Polymer Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP). Gerne verwendet wurden ebenfalls die Salze der Zitronensäure, da sie bei Erhitzen gleichzeitig auch reduzierend wirken. Unter den verwendeten Stoffen finden sich des weiteren Ethylenglykol sowie eine Vielzahl verschiedener Seifen, die durch Ausbildung von Mizellen oder inversen Mizellen für eine räumliche Begrenzung sorgen. Unter den Detergenzien, die

teilweise auch direkt als Reduktionsmittel verwandt werden, sind Ammoniumhalide, Alkylsulfate wie SDS, Alkylphosphate sowie Alkylthiole.

Kommen in der Precursorlösung anstelle der flexiblen Moleküle starre poröse Strukturen zum Einsatz, so werden die Salze in den Poren reduziert, deren Größe formgebend ist. Insbesondere Silikate, die in einer großen Anzahl unterschiedlicher Strukturvarianten verfügbar sind, finden hier Anwendung.

Relativ neu sind röhrenförmige Viren, wie das Tabakmosaikvirus, das eine 300 nm lange Röhre von ca. 4 nm Durchmesser besitzt.

Sollen Nanopartikel in Lösung gehalten und vor Agglomeration geschützt werden, bietet sich die Darstellung der Partikel in Dendrimeren, d.h. dendrimer verzweigten Polymeren an. Dies ist insbesondere für den Einsatz in der homogenen Katalyse, aber auch für Ferrofluide interessant.

In dieser Arbeit sollten Metall /Polymer bzw. Metalloxid / Polymer Kompositmaterialien dargestellt werden. Dafür bietet sich die nicht nass-chemische Methode der Herstellung der Partikel in einer festen Polymermatrix an, die im Folgenden fast ausschließlich Verwendung fand.

Je nach eingesetztem Polymer stehen verschiedene Auswirkungen auf die Größe und Morphologie zur Verfügung.

In amorphen Polymeren setzt die erstarrte Schmelze dem Größenwachstum und der Agglomeration durch die Einschränkung der Beweglichkeit von Ionen, einzelner Atome und ganzer Partikel Grenzen. Kristallite in teilkristallinen Polymeren wirken als zusätzliche Barrieren und können Einfluss auf die Morphologie haben. Bei Verwendung von unverträglichen Block-Copolymeren tritt unter Ausbildung von Mikrodomänen Entmischung ein, die ebenfalls Auswirkungen auf die Partikel Form und Verteilung nehmen kann.

Das Einbringen des Precursors in die Polymermatrix kann durch gemeinsames Auflösen und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels erfolgen – dies muss u. U. schnell erfolgen, um eine Entmischung aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten von Polymer und Precursor zu verhindern.

Die Verdunstung des Lösungsmittels erfolgt bei dem eingesetzten Elektrosplein-Verfahren sehr schnell, dennoch tritt teilweise Phasenseparation auf (vgl. Abb. 3.51).

2.4.3. Reduktion des Precursors bei der bottom-up - Methode

Für die chemische Methode wurde bisher nur beschrieben, in welchem System die Nanopartikel entstehen sollen bzw. wie der Precursor eingebracht wird. In einigen Fällen läuft die Umwandlung (Reduktion) gleichzeitig mit der Einbringung ab. In allen anderen Fällen muss nachträglich reduziert werden.

Wenn dies in Lösung erfolgen soll, was ein Teil der oben vorgestellten Verfahren zulässt, dann steht eine große Auswahl an Reduktionsmitteln zur Verfügung, je nachdem wo das Redoxpotential des jeweiligen Precursors liegt. Angefangen bei Natriumcitrat über Alkylborate, Alkylaluminiumverbindungen, Natriumhydrid und Alkohole oder Zucker sind die Möglichkeiten weit gefächert. Zu beachten ist hier aber, dass nicht ungewollte Fremdstoffe in die resultierenden Nanopartikel eingetragen werden. Insbesondere bei Boraten tritt es häufig auf, dass in den Partikeln neben dem Metall auch Bor nachgewiesen wird.

Als Alternativen zu Reduktionsreagenzien in der Lösung besteht die Möglichkeit, den Precursor photochemisch mit UV-Licht, sonochemisch durch Ultraschall oder durch Mikrowellenstrahlung zu reduzieren.

Das noch am besten universell einsetzbare Verfahren ist die thermische Zersetzung insbesondere von niedervalenten Edelmetallkomplexen. Ist dies ebenfalls nicht möglich, weil das Salz vor Erreichen der Zersetzungstemperatur sublimiert oder thermisch in das Oxid zerfallen würde, kommt das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zum Einsatz, das Erhitzen in Gegenwart von Wasserstoff. Die Reduktionsmethode ist für eine Vielzahl von Precursoren verwendbar und die Reduktionsprodukte meist kleine gasförmige Moleküle wie Wasser, die daher leicht entfernt werden können.

Ebenfalls möglich ist die Reduktion in Kohlenmonoxid Atmosphäre, dies hat aber den Nachteil, dass u. U. Kohlenstoff in das System eingebracht wird und sich so Carbide bilden können.

2.4.3.1. Variation von Größe und Morphologie der Partikel

Das Ziel bei der Herstellung von Metall-Nanopartikeln ist es, eine monodisperse Größenverteilung zu erreichen. Der Begriff wird nicht absolut gesetzt, sondern beinhaltet Größenabweichungen von 15 % des Durchmessers. Bei ca. 20 % spricht man von einer engen Verteilung. Die Monodispersität ist, wie dies bereits eingangs erwähnt wurde, für den Einsatz in der Katalyse wichtig, weil die Größe die Selektivität und Aktivität beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.1).

Grundvoraussetzung ist eine einheitliche Größenverteilung der Kompartimente, in denen die Partikel entstehen sollen. Hinzu kommt, dass die gewählte Reduktionsmethode auf alle Precursor gleichzeitig und mit gleicher Intensität einwirkt. Bei thermischer Zersetzung ist hierfür auf eine homogene Temperaturverteilung zu achten.

Zunächst eine kurze Betrachtung zur Entstehung von Nanopartikeln.

In Abb. 2.9 sind zwei Wege der Cluster-Bildung dargestellt. Der eine zeigt die Nukleation über das Aufeinandertreffen von reduzierten Atomen (rechts), der andere von reduzierten Atomen oder kleinen Atom-Clustern mit Ionen (links).

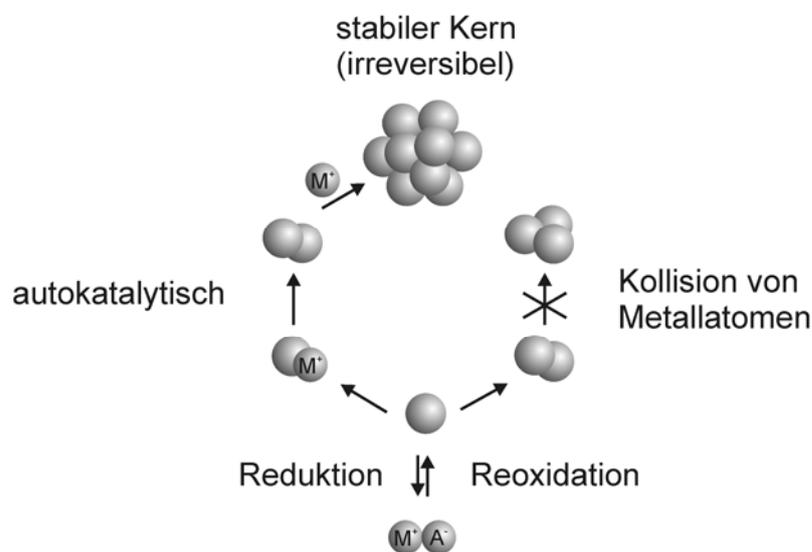


Abb. 2.9 Schema der Nukleation zu Metall Nanopartikeln.

Es hat sich gezeigt, dass der autokatalytische Weg der tatsächlich auftretende ist. Treffen reduzierte Atome auf Metallionen, so wird der Reduktionsvorgang katalytisch unterstützt und das Wachstum beschleunigt. Es entsteht irreversibel ein stabiler Kern.

Diese kleinen Kerne unterliegen, sofern dies nicht effektiv durch räumliche Begrenzung oder Absenkung der Temperatur verhindert wird, der Ostwald-Reifung. Dabei nimmt die Anzahl der kleinen Cluster zugunsten einiger größerer ab. Die Herstellung großer Cluster kann durch längeres Tempern bei erhöhter Temperatur erfolgen. Wird die Schutzhülle der Partikel entfernt, tritt bei erhöhter Temperatur Sinterung ein und Metallpartikel verschmelzen miteinander.

Die entscheidenden Faktoren, die die Partikel-Größe kontrollieren, sind die Stärke der Metall-Metall-Bindungen, die Konzentration an Precursor, an Stabilisator und an Reduktionsmittel, das Reduktionsmittel selbst, die Umwandlungs- bzw. Reduktionszeit sowie die verwendete Temperatur.

Der eingesetzte Precursor bestimmt einen Großteil der Reaktionsbedingungen und ist somit von entscheidender Bedeutung.

Aus dem Mechanismus leitet sich ab, dass die Nanopartikel um so kleiner sind,

- je größer die Menge an Reduktionsmittel,
- je stärker das Reduktionsmittel,
- je geringer die Menge an Precursor,
- je größer die Menge an Stabilisator,
- je kürzer der Reduktions- / Umwandlungszeitraum,
- je niedriger die Temperatur ist.

Für große Partikel gilt das Gegenteil. Eine absolute Aussage kann jedoch nicht gemacht werden, sondern ist im Einzelnen zu ermitteln.

Morphologie

Die meisten in Lösung hergestellten Nanopartikel sind von der Gestalt der „Magic Number“ - Cluster und folglich sphärisch. In einigen Fällen treten Abweichungen von diesem Verhalten auf und in speziellen Fällen kann die Morphologie mit bestimmten Parametern variiert werden. Allgemein gültige Methoden bzw. Parameter gibt es bislang nicht.

2.5. Darstellung von (Metall-) Nanofasern^[45, 46]

Die Darstellung von Nanodrähten beruht auf den gleichen Grundlagen wie die Herstellung von Nanopartikeln – es bedarf eines Confinements. Im Gegensatz zu den Partikeln, bei denen eine einfache sphärische Umgebung für die Ausbildung von mehr oder weniger kugelförmigen Teilchen nötig ist, wird bei Drähten eine formgebende Struktur benötigt, die ein großes Aspektverhältnis aufweist.

Metall-Nanodrähte können, wie dies bei der Darstellung der Nanopartikel gezeigt wurde, ebenfalls sowohl durch „top-down“- als auch „bottom-up“-Methoden hergestellt werden.

Die top-down-Methode beruht hier jedoch nicht darauf, das Bulk-Material direkt zu Drähten zu zerkleinern, sondern es erst zu verflüssigen oder zu verdampfen. Die Drahtbildung erfolgt während der Verfestigung bzw. Kondensation.

Auch hier ist die bottom-up - Methode vielseitiger, aber beide Verfahren werden gleichermaßen eingesetzt, da sich bei gleichen Strukturgrößen Unterschiede in den Ergebnissen zeigen.

Für die Drahtherstellung werden in beiden Ansätzen die gleiche Template verwendet, daher die gleichen Strukturgrößen. Hierfür werden in den meisten Fällen anodisiertes Aluminium (Al_2O_3) sowie geätztes Glas (nanochannel glass), Polymer (track-etched polymer), Glimmer sowie Silizium verwendet. Insbesondere aus Aluminiumoxid und Silizium können hochgeordnete Strukturen unterschiedlicher Porendurchmesser und Porentiefen hergestellt werden.

Nach der top-down-Methode wird das gewünschte Metall in heißem, flüssigem Zustand unter Druck in die Poren gepresst und darin abgekühlt oder aus der Gasphase über „physical-vapor-phase-deposition“ (PVD) abgeschieden. Erstere Methode liefert hochkristalline (monokristalline) Drähte, während letztere zu polykristallinen Drähten führt. In beiden Fällen muss das Material eine niedrige Schmelz- bzw. Siedetemperatur besitzen. Die Template müssen dem Druck und den hohen Temperaturen widerstehen. Die bottom-up-Methode wird in Lösung durchgeführt. Das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Verfahren ist die elektrochemische Abscheidung von Metallen in Poren der oben erwähnten porösen Materialien. Für die Abscheidung müssen durchgehende Poren vorliegen, deren eines Ende mit einer Metallschicht verschlossen wird, die während der Abscheidung als Kathode wirkt. Die Metallionen werden aus der Lösung in

den Poren zum Metall reduziert. Eine Vielzahl von Metallen und Metallgemischen konnte so abgeschieden werden, wie z.B. Cobalt, Eisen, Nickel und Kupfer,^[40, 47-49] und auch Fe_3O_4 .^[50]

Daneben gibt es auch Verfahren, die spezielle Tenside verwenden, die in Lösung Röhren mit hohem Aspektverhältnis bilden.^[51] Auch DNA wurde als Templat eingesetzt.

Für magnetische Materialien wurden Methoden entwickelt, die das Magnetfeld als „Templat“ verwenden. Bei diesen Verfahren werden sehr dünne Drähte durch thermische Zersetzung von Precursoren innerhalb eines magnetischen Feldes gebildet. Dies kann sowohl in Lösung^[52] als auch aus der Gasphase^[53, 54] erfolgen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Templatmethode zur Darstellung von Metalldrähten entwickelt. Die Drähte werden innerhalb von elektrogewebenen Polymerfasern (vgl. Abschnitt 2.6) aus Precursoren Salzen reduziert und das Templat anschließend entfernt. Das Verfahren macht es je nach gewünschtem Metall nötig, die Fasern vor der Reduktion zur Stabilisation zu beschichten (vgl. Abschnitt 2.7).

2.6. Elektrosponnen^[55-58]

Beim Elektrosponnen handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung sehr langer Polymerfasern von Durchmessern im Bereich von einigen Nanometern bis Mikrometern.

Die resultierende große Oberfläche bei geringem Materialeinsatz ist einer der Hauptgründe für das große Interesse an dem Verfahren. Insbesondere die Kombination aus Metall-Nanopartikeln auf und/oder in den Fasern in Verbindung mit der großen Kontaktfläche sollte diese Kombination für die Katalyse geeignet machen.

Andererseits bietet das Verfahren die Möglichkeit, unterschiedlichste Materialien entsprechender Größe zusammen mit einem Polymer zu Fasern zu spinnen. Dies öffnet breite Anwendungsfelder von der Medizin (Wirkstofffreisetzung) über Sensorik bis zu Keramiken und reinen Metallen. Bei letzteren dient die Polymerfaser nur noch als Templat für die Formgebung und wird in den weiteren Verarbeitungsschritten vollständig abgebaut.

Die Ursprünge des Elektrosponn-Verfahrens entstanden schon Anfang des 20. Jahrhunderts, 1934 wurde das erste Patent angemeldet, die Weiterentwicklung erfolgte um 1970 und erst das aufkommende Interesse an der Nanotechnologie in den 1990er Jahren mit besseren Analysetechniken, wie der Elektronenmikroskopie verhalf zum Durchbruch.

Der prinzipiell recht einfache Aufbau ist in Abb. 2.10 dargestellt.

Zwischen der Kanüle einer Spritze mit Polymerlösung und einer Gegenelektrode wird eine Hochspannung von ca. 10 bis 60 kV angelegt. Bei dem üblichen 15 cm Abstand der Elektroden ergibt das eine elektrische Feldstärke von 60 kV/m bis 400 kV/m. Wird Polymerlösung langsam durch die Kanüle gepumpt, so werden an deren Spitze Ladungen in die Lösung induziert. Durch die Kraftereinwirkung des elektrischen Feldes kommt es zur Oberflächendeformation (Ausbildung des so genannten Taylor cone) und zur Überwindung der Oberflächenspannung. Es entsteht ein Strahl aus Polymerlösung, der sich durch Verdunsten des Lösungsmittels noch vor Erreichen der Gegenelektrode zu einer Polymerfaser verfestigt. Durch Positionieren von Haltern und Substraten unterschiedlichster Art wie z. B. Objektträgern auf der Gegenelektrode, können die Fasern direkt weiterverarbeitet werden.

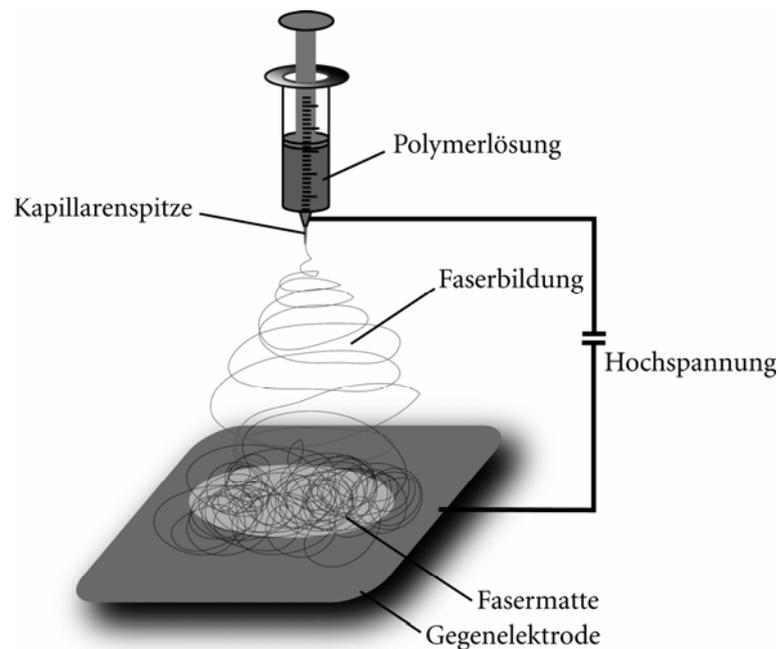


Abb. 2.10 Schema zum Aufbau einer Apparatur zum Elektrospinnen.

Zur Orientierung der Fasern besteht für kleine Probenmengen die Möglichkeit auf ein Leiterpaar zu spinnen,^[59] bei größeren Mengen wird eine schnell rotierende Walze als Gegenelektrode eingesetzt.

Die Methode ermöglicht es, zusätzlich zu dem Polymer auch Salze bzw. metallorganische Verbindungen und Komplexe mit zu verspinnen und diese dadurch in die Polymerfaser einzubetten.

Die entstehende Faser-Morphologie hängt von diversen Faktoren ab, die unterschiedliche Auswirkungen haben. Als wichtigste Faktoren sind dies das Molekulargewicht, die Konzentration, die Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit der Lösung sowie die Art des Lösungsmittels. Auch die Umgebungsbedingungen wie relative Luftfeuchte, Vorschubgeschwindigkeit, Kanüldurchmesser und die angelegte Hochspannung sind entscheidend.

Das Verfahren wurde bisher auf etwa 50 verschiedene Polymere in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln angewendet. Die zu verwendenden Abstände und Spannungen sind wie auch die zu verwendenden Konzentrationen nicht allgemeingültig. Anstelle von Lösungen kann auch aus Polymerschmelzen versponnen werden.

2.7. TUFT-Verfahren – Tubes by Fiber Templates

Die Herstellung von Nanoröhrchen hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Ihr Potential für neue Materialeigenschaften und Anwendungen in einem breiten Bereich wie elektronische Bauteile, Medizin, Sensorik und auch in der Katalyse brachten eine Großzahl unterschiedlicher Ansätze zur Herstellung hervor.

Darunter sind z. B. Eigenorientierung von Kohlenstoff, Bornitrid, Fettseifen und Polypeptiden sowie Templatprozesse durch Polymerisation in Poren von nanoporösen Matrizen und der Gebrauch von Biomembranen als Template zu finden.

Das hier verwendete TUFT – Verfahren (Abb. 2.11) wurde im Jahr 2000 von Greiner und Wendorff publiziert.^[60,61] Es handelt sich ebenfalls um ein Templatverfahren, das zur Herstellung von Nanoröhrchen mit einem Durchmesser im Bereich von einigen zehn Nanometern bis zu einigen Mikrometern dient. Als Vorläufer werden elektrogesponnene Polymerfasern verwendet, die damit der größten- und formgebende Faktor sind. Die mit diesem Verfahren möglichen Röhrchenlängen sind bisher durch andere Verfahren nicht erreichbar.

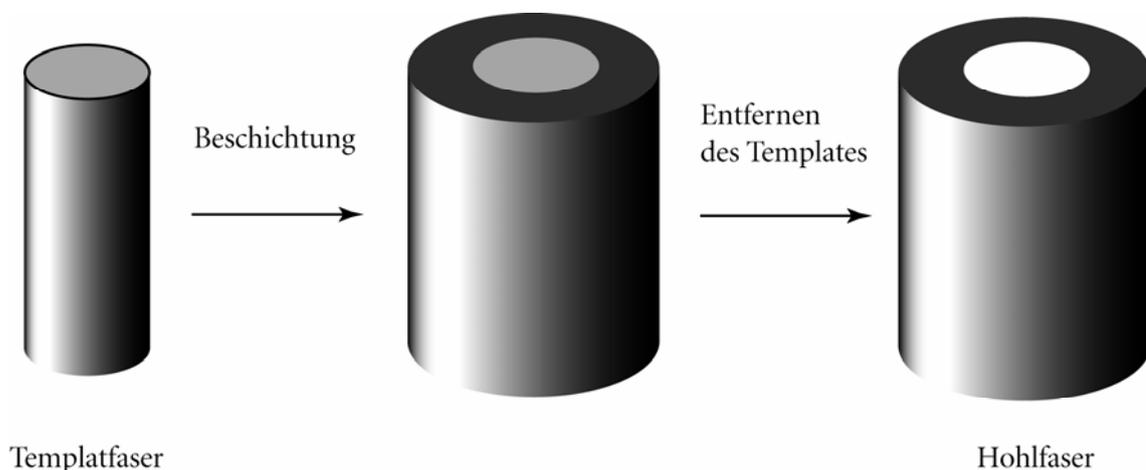


Abb. 2.11 Schema des TUFT-Verfahrens.

Zum Beschichten dient in diesem Fall die Gasphasenabscheidung (VPD). Prinzipiell kann alles, ob Metall, anorganisches Oxid oder Polymer, sofern es mit der VPD-Methode abscheidbar ist, als Beschichtung fungieren. Mehrmalige Beschichtung mit unterschiedlichem Material ist ebenfalls machbar und ermöglicht den Zugang zu Core /

Shell-Röhrchen. Anschließend wird der Kern entfernt und es bleibt das Beschichtungsmaterial als Wandung zurück.

Da hier die Röhrchen als Isolator und Mantel für thermoelektrische, magnetische und elektrisch leitende Fasern bzw. Drähte verwendet werden sollte, dürfte das Material nicht leitfähig sein. Diese Bedingung wird von Poly-p-xylylen (PPX) erfüllt. PPX besitzt einige weitere hervorragende Eigenschaften, die es für diese Anwendung prädestinieren. Es wird direkt aus der Gasphase polymerisiert, die Abscheidung erfolgt bei Raumtemperatur und die Filme sind sehr homogen bei gleichzeitig sehr weitreichender Einstellmöglichkeit der Schichtstärke und Gängigkeit in kleinste Hohlräume.

Die Zersetzungstemperatur für die reine Kohlenwasserstoffverbindung liegt bei etwa 400 °C, dadurch wird es möglich die Templatfasern aus thermisch leicht zu zersetzendem Polymer durch Erhitzen zu entfernen. Mit ca. 13 °C liegt die Glasübergangstemperatur jedoch sehr niedrig.

Bildung von PPX Filmen

Die Herstellung des PPX-Films erfolgt nach dem Gorham Prozess aus dem Startmaterial [2,2]-Paracyclophan. Wie in Abb. 2.12 dargestellt, wird das Monomer bei 140 °C verdampft und bei 640 °C zu Quinodimethan gespalten. Anschließend erfolgt bei einem maximalen Druck von 55 mbar und weniger als 30 °C die Abscheidung / Polymerisation als Film.

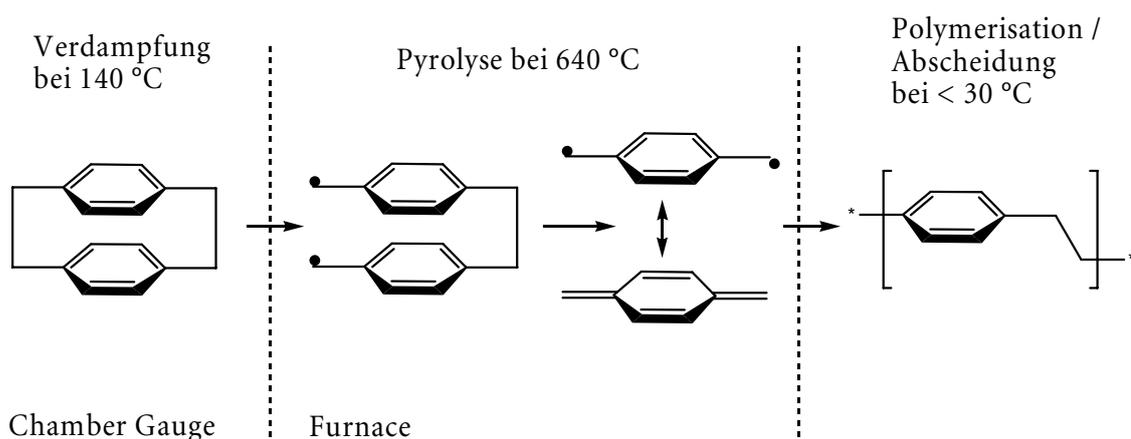


Abb. 2.12 Bildung von PPX Filmen durch Gasphasenabscheidung.

2.8. Analytik

TEM / REM, EDX

Für die Betrachtung der Strukturen werden hochauflösende TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie) und REM (Rasterelektronenmikroskopie) Untersuchungen durchgeführt. Diese geben Aufschluss über das Innere insbesondere beschichteter Fasern, aber auch über das Entmischungs-Verhalten in Kompositfasern und deren Oberflächen-Morphologie.

Über EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) lassen sich im REM Element-Zusammensetzungen bestimmen.

XRD

Mit an Metallpulvern und Metall-Nanodrähten durchgeführten XRD (Röntgendiffraktometrie)-Messungen können Aussagen über die Kristallstruktur der Partikel und Drähte gemacht werden und damit auch über deren Reinheit. Bei sehr kleinen Nanopartikeln ist jedoch die Elektronenbeugung an einzelnen Partikeln im TEM genauer.

SQUID

Mit einem SQUID (superconducting quantum interference device) können magnetische Messungen an Proben durchgeführt werden.

Es besteht die Möglichkeit temperaturabhängige Magnetisierungs-Messungen im zfc (zero field cooled) bzw. fc (field cooled) Modus durchzuführen. Bei ersterer wird die Probe ohne Feld heruntergekühlt (bis auf 4 K) und dann unter angelegtem magnetischem Feld erwärmt. Die Messkurve gibt bei superparamagnetischem Material Auskunft über die Blocking-Temperatur, aber auch über Phasenübergänge, die eine Änderung der Magnetisierung bewirken. Letztere sind auch in den fc-Kurven zu sehen. Die übliche Vorgehensweise ist die zfc- und fc-Messung in dieser Reihenfolge direkt nacheinander durchzuführen.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, feldabhängige Magnetisierungs-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen und so die magnetische Hysterese zu untersuchen. Diese gibt Aufschluss über die Remanenz, das Koerzitivfeld sowie die Sättigung und eventuelle Einflüsse der Matrix auf das eingebettete Material.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der Arbeit war es, Metall / Polymer (Nano-)Kompositmaterialien darzustellen. Hierfür sollten durch das Elektrospleinverfahren Fasern erzeugt werden, die für verschiedene Einsatzzwecke optimiert wurden.

Die Anwendungen der Fasern teilen sich auf in die vier Themengebiete Thermoelektrika, Katalyse, Magnetismus und elektrische Leiter. Die Einzelthemen werden im Folgenden mit den Anforderungen näher erläutert.

3.1. Katalyse

Für den Einsatz in der Katalyse sollten Kompositfasern mit eingebetteten Edelmetall Nanopartikeln hergestellt werden. Im Rahmen früherer Untersuchungen waren hierzu bimetallische Palladium / Rhodium - Nanopartikel in situ in Poly-D,L-Lactid (PDLLA) sowie Polyethylenoxid (PEO) - Fasern reduziert worden.^[15, 16, 55] Um die Precursor Methode hier anwenden zu können, war es aufgrund der auch unter Wasserstoff hohen Reduktionstemperaturen nicht möglich, die Fasern unbehandelt einzusetzen. Die Reduktion erfolgte erst nach dem als Zwischenschritt durchgeführten TUFT Prozess, d.h. der PPX Beschichtung. Anschließend wurde die Polymer Kernfaser entfernt. Die Katalyseergebnisse mit diesem Katalysatorsystem waren sehr zufriedenstellend, der TUFT Prozess machte das System allerdings teuer und aufwändig. Das anschließende Herauslösen der Kernfaser führte weiterhin zu einer Agglomeration der Nanopartikel und damit einer signifikanten Verringerung der aktiven Oberfläche.

Mit den Nachteilen des obigen Systems waren die Ziele für die gewünschten Katalysefasern definiert:

Erreichen von Temperaturbeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit ohne den Einsatz von PPX.

3.1.1. Auswahl des Precursor / Polymer Systems

Die Auswahl des Polymers konnte nicht nur danach getroffen werden, dass es völlig unlöslich ist, da es ja aus Lösung versponnen werden sollte. Es galt folglich ein Polymer zu finden, das in nur einer sehr begrenzten Auswahl von Lösungsmitteln löslich ist, die darüber hinaus keinen Einsatz in katalysierten Reaktionen finden.

Diese Kriterien wurden von den beiden Polymeren Polyacrylnitril (PAN) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) erfüllt. Ihre Löslichkeit beschränkt sich weitgehend auf die Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAC) und Dimethylsulfoxid (DMSO). PAN bot als weitere Möglichkeit der Stabilisierung die thermische Umwandlung zu einem völlig unlöslichen Netzwerk und darüber hinaus die Carbonisierung zu Kohlenstofffasern.^[62] Letzteres war die Ursache, dass kein PAN-Homopolymer zum Einsatz kam, weil dessen Verkohlung nicht optimal erfolgt. Verwendet wurde ein Copolymer aus Acrylnitril, Methacrylsäure und Itaconsäure im Verhältnis 93:6:1, $M_w = 120.000$, $M_w / M_n = 2,7$ der Firma Acordis, das speziell zur Herstellung von Kohlenstofffasern hergestellt wurde.^[63]

Als Katalysatorpartikel sollten die Platin-Metalle Palladium, Rhodium und Platin verwendet werden. Die Salze Palladiumacetat (PdOAc), Rhodiumacetat (RhOAc), Platinacetylacetonat (Ptacac), Dichloro(1,5-cyclooctadien)Palladium (PdCODCl₂), Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium (RhCODCl) sowie Dichloro(1,5-cyclooctadien)-Platin (PtCODCl₂) waren alle gut bis sehr gut löslich in den oben genannten Lösungsmitteln.

Die genannten Metallsalze wurden hinsichtlich der Reduktionstemperatur in der TGA (Thermogravimetrische Analyse) unter Wasserstoff auf ihre Verwendbarkeit überprüft (Abb. 3.1).

Palladiumacetat, dessen thermischer Abbau bei ca. 120 °C einsetzte, ist in dem Graphen nicht aufgeführt, da die Reduktion unter Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur vollständig erfolgte. Die Reduktion von PdCODCl₂ verlief ebenfalls bei schon geringer Temperatur von 75 °C vollständig. Die Reduktionen von Ptacac waren vollständig bei 100 °C, von RhCODCl bei 140 °C, von RhOAc bei 160 °C und von PtCODCl₂ bei 190 °C.

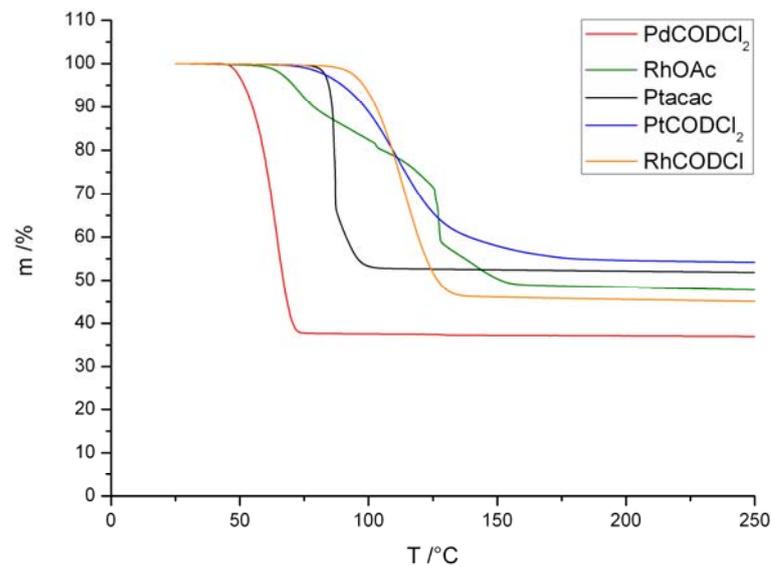


Abb. 3.1 TGA Messungen der Metallsalze unter Wasserstoff.

Danach waren alle Salze als Precursor für Nanopartikel einsetzbar, Ptacac war gegenüber PtCODCl₂ vorzuziehen, weil die Reduktionstemperatur von 190 °C schon sehr nahe an der Vernetzungstemperatur von PAN lag.

3.1.2. Verspinnen der Fasern

Vor dem Verspinnen von Kompositfasern wurden Versuche zum Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Konzentration des reinen Polymers in DMAC durchgeführt. In allen Experimenten wurde auf geerdete Aluminiumfolie verspinnen.

Bei PVDF lag die untere Grenze der Verspinnbarkeit bei 8 %, gute Fasern ergaben sich ab 10 %. Bei 6 % entstand nur Spray. Die Faserdurchmesser betragen zwischen 50 nm und 100 nm. Die Spannung lag bei +14 kV.

Für das Verspinnen von PVDF-Fasern mit Metallsalzen wurde eine Konzentration von 10 % mit Zusatz von 3,3 % PdOAc gewählt. Es war anzunehmen, dass die Verspinnbarkeit mit Salz besser würde. Die Lösung ergab jedoch nur Spray, aber keine Fasern. Daraufhin wurde eine 15 %ige Lösung Polymer mit 3 % Salzzusatz verwendet, die sehr gute Fasern ergab.

Für die Herstellung von PAN-Fasern wurden eine Reihe von Konzentrationen zwischen 2 % und 8 % angesetzt.

Die Lösungen unterhalb von 5 % ließen sich zunehmend schlechter verspinnen, die 2 %ige Lösung ergab überwiegend Perlen mit sehr dünnen Fasern dazwischen bis zu einem unteren Durchmesser von nur 11 nm, die 3 %ige und 4 %ige Lösung enthielt noch sehr viele Perlen und eine große Variation an Faserstärken. Die 5 %ige Lösung ergab Fasern mit Durchmessern von 50 nm bis 70 nm mit sehr wenigen Perlen (Abb. 3.2).

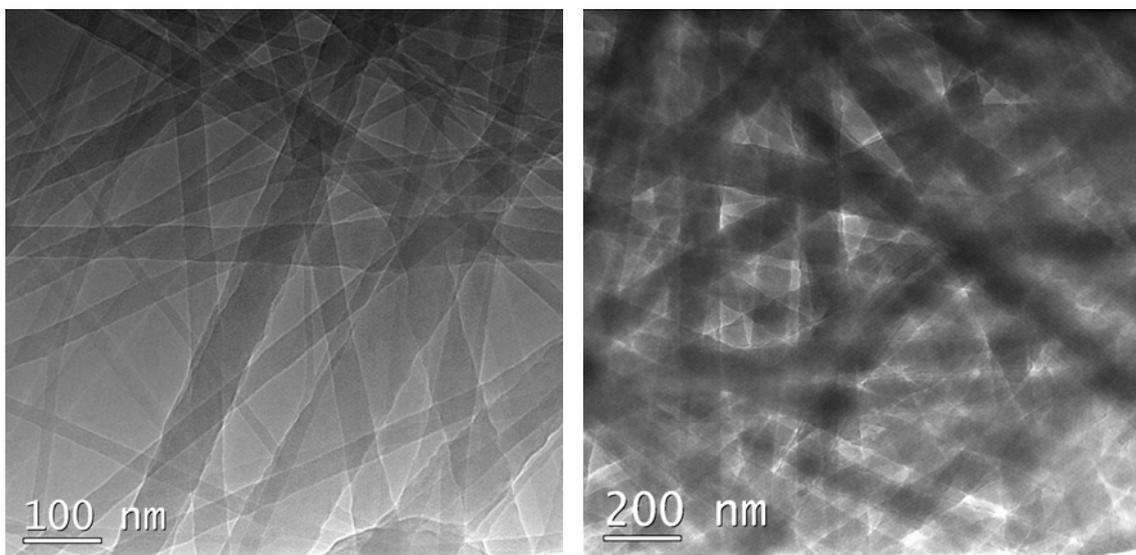


Abb. 3.2 PAN-Fasern aus 3 %iger und 5 %iger Lösung in DMAC.

Ab einer Konzentration von 6 % erfolgte das Verspinnen ohne Auftreten von Perlen, der Faserdurchmesser lag sehr einheitlich bei 90 nm bis 100 nm. Die Spannung betrug bei den niedrigen Konzentrationen ca. +17 kV, bei den höheren nur noch 12 kV.

Zum Verspinnen mit Metallsalzen sollten Lösungen von 6 % PAN mit einem Zusatz von jeweils 2 % PdOAc und RhOAc verwendet werden. Aufgrund der langsamen Auflösung von PAN wurden über Nacht unter leichter Erwärmung im Wasserbad gerührt. Beide Lösungen hatten sich zu einem klaren roten respektive grünen Gel verfestigt und waren infolgedessen nicht verspinnbar. Die Gelbildung trat unabhängig vom Lösungsmittel auch in DMF und DMSO auf, in letzterem jedoch erst nach ca. 24 Stunden.

Die Acetate werden häufig direkt als Katalysatoren eingesetzt. Wahrscheinlich hat hier eine Reaktion der Nitrilgruppen des Polymers mit den Salzen stattgefunden, die eine Vernetzung der Ketten herbeigeführt hat.

Anstelle der Acetate wurden nun die Cyclooctadien Verbindungen verwendet.

Versponnen wurden 6 %ige Lösungen von PAN mit einem jeweiligen Zusatz von 2 % PdCODCl₂ bzw. RhCODCl. In beiden Fällen entstanden klare Lösungen.

Die erhaltenen Fasern waren von einheitlichem Durchmesser von 40 nm bis 50 nm.

3.1.3. Verarbeitung zu Katalysefasern

Die Weiterverarbeitung erfolgte je nach Polymer / Salz Gemisch unterschiedlich:

Da PdOAc bereits bei Raumtemperatur unter Wasserstoff abbaut, konnten die damit versponnenen PVDF-Fasern bei niedriger Temperatur entwickelt werden. Unter Wasserstoff wurden die Fasern bei 50 °C im Röhrenofen getempert und so die Palladium-Nanopartikel erzeugt (Abb. 3.3).

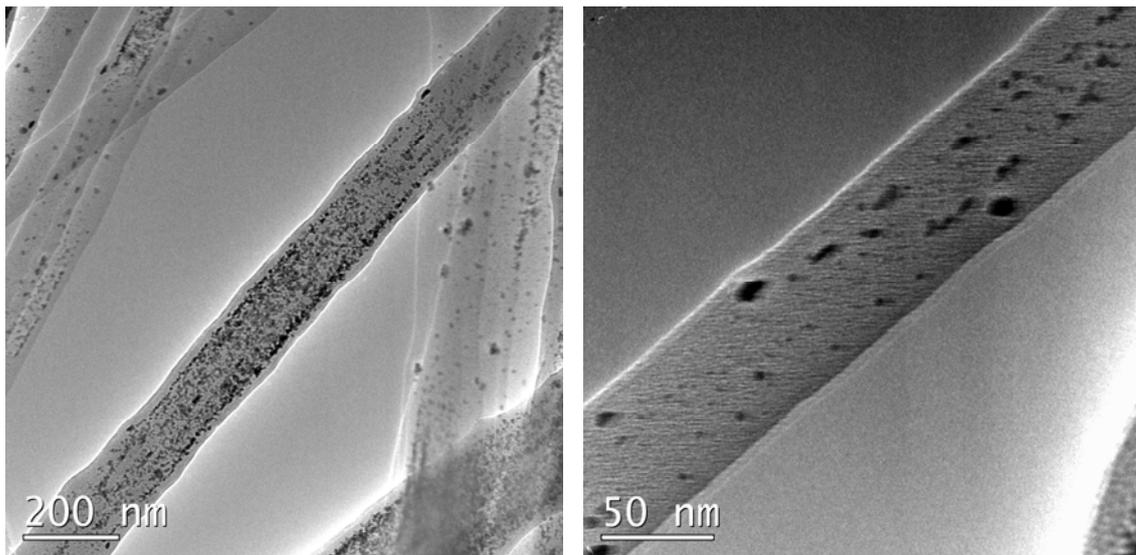


Abb. 3.3 PVDF-Fasern mit Palladium Nanopartikeln.

Größtenteils sind die entstandenen Palladium-Nanopartikel unter 10 nm im Durchmesser. Auffällig ist die ungleichmäßige Verteilung der Partikel in den Fasern, die nicht während des Reduktionsprozesses zustande gekommen sein kann. Offensichtlich hat während des Spinnvorgangs eine unterschiedliche Aufnahme des Salzes in die Faser stattgefunden. Ursache hierfür könnte unterschiedlich gute Löslichkeit von Polymer und Salz sein, in diesem Fall eine schlechtere des Salzes.

Der Weg über die PVDF-Fasern einen Katalysator herzustellen wurde zunächst nicht weiter verfolgt, da die Verwendung von PAN als Matrixpolymer vielversprechender erschien.

Wie oben erwähnt, wurde ein spezielles Copolymer anstelle des PAN-Homopolymers für die Versuche verwendet. Es sollten Kohlenstofffasern mit Metall-Nanopartikeln dargestellt werden, um einen besonders resistenten Katalysator für unterschiedlichste Anwendungen zu erhalten.

Die Karbonisierung erfolgt in zwei Teilschritten, einer oxidativen Cyclisierung und anschließender thermischer Behandlung.^[63] Die oxidative Behandlung führt zur Reaktion der Nitrilgruppen miteinander und damit bereits zu völliger Unlöslichkeit des Polymers.^[62] Für optimale Ergebnisse sind bestimmte Heizraten und Temperzeiten einzuhalten, die mit der Diffusionsrate der Gase in dem Material zusammenhängen. Die anschließende Karbonisierung erfolgt unter Schutzgas.

Zur Erzeugung gleichförmiger Palladium Nanopartikel wurden die PAN / PdCODCl₂ Kompositfasern unter Wasserstoff auf 140 °C erhitzt, kurz getempert und wieder abgekühlt (Abb. 3.4).

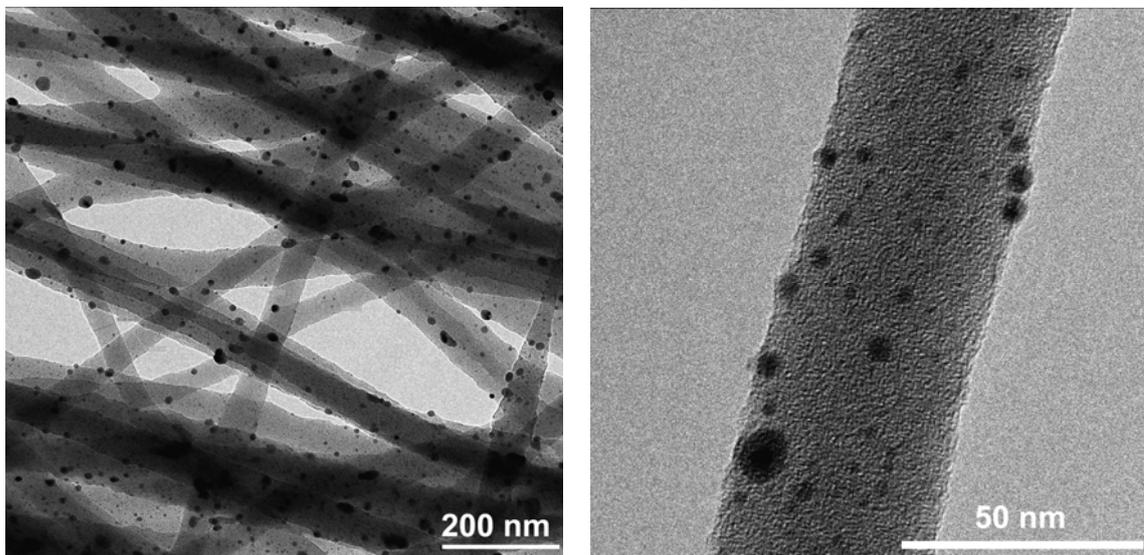


Abb. 3.4 PAN / Pd-Nanopartikel - Kompositfaser nach der Reduktion.

Der Faserdurchmesser hatte sich durch den Reduktionsvorgang nicht geändert. Die Palladium-Partikel waren homogen über die Fasern verteilt, im Gegensatz zu den PVDF-Fasern hatte folglich keine Entmischung stattgefunden. Es waren zwei Größen

von Partikeln entstanden, zum einen etwa 10 nm bis 20 nm große, die vorwiegend auf der Faseroberfläche saßen, zum anderen etwa 5 nm große, die im Inneren der Fasern im Wachstum gehemmt waren.

Anschließend wurden die Fasern bei einer Heizrate von 2 °C pro Minute unter Luft auf 280 °C erhitzt, um die oxidative Cyclisierung herbeizuführen. Zur Untersuchung wurde anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt (Abb. 3.5).

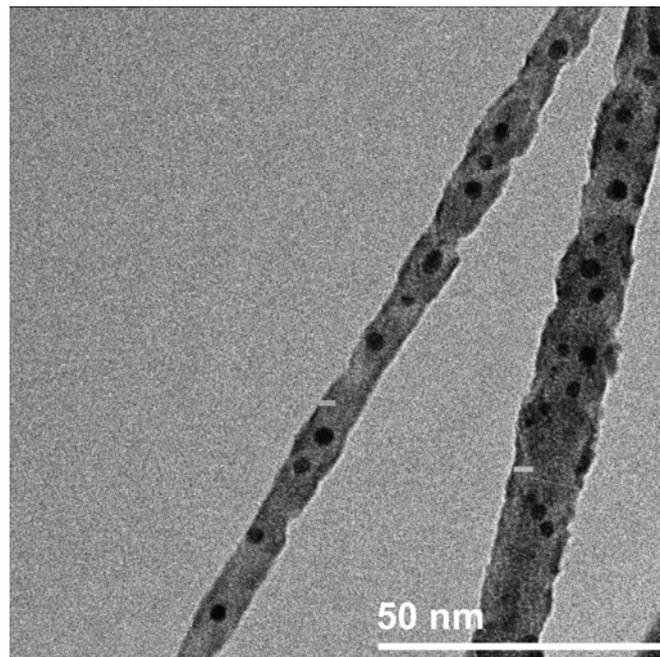


Abb. 3.5 PAN-Fasern nach der oxidativen Cyclisierung.

Während der oxidativen Cyclisierung hatte der Faserdurchmesser stark abgenommen, die hier gezeigten Fasern hatten Durchmesser von nur 7 nm bzw. 12 nm. Die Nanopartikel sind insbesondere in der dünneren Faser hintereinander aufgereiht.

Anschließend wurden die Fasern unter Stickstoff bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute auf 900 °C erhitzt und getempert und wieder langsam abgekühlt.

Wie der Faserdurchmesser nach der Cyclisierung schon erwarten ließ, war die Faserstruktur nach der Karbonisierung fast völlig zerstört.

Um die Zerstörung der Faserstruktur zu umgehen, wäre es möglich gewesen, eine höhere Polymerkonzentration zu verspinnen und so zu dickeren und damit stabileren Fasern zu gelangen, die den Karbonisierungsprozess überstehen. Das Hauptziel für das

gewünschte Katalysatorsystem, die Unlöslichkeit der Fasern, war aber schon einen Schritt früher erfolgt.

Wie TGA und DSC Untersuchungen an dem verwendeten PAN-Copolymer zeigten, lief die Cyclisierungsreaktion auch unter Stickstoff bereits bei Temperaturen von 270 °C ab. Die oxidative Vorgehensweise ist nur bei anschließender Karbonisierung nötig, um einen zu großen Massenverlust zu unterbinden.^[63]

Für Katalysatortests wurden Fasern aus 8 %iger Lösung von PAN in DMAC und einem Zusatz von 2 % PdCODCl₂ versponnen. Gegenüber den Fasern aus 6 %iger Lösung waren diese mit einem Durchmesser von 120 nm dicker und somit auch stabiler (Abb. 3.6).

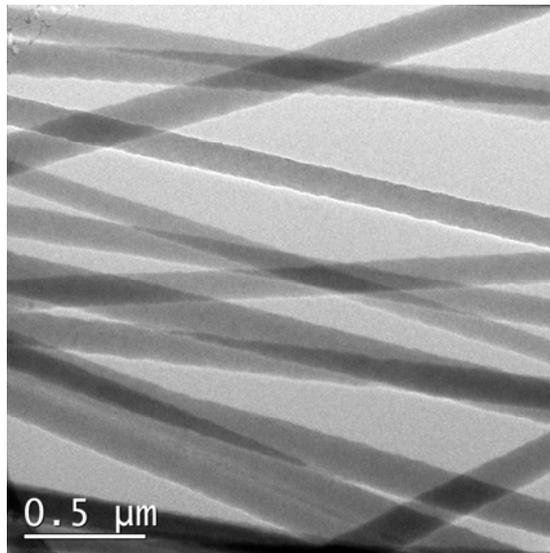


Abb. 3.6 PAN / PdCODCl₂ - Kompositfasern aus 8 %iger Lösung in DMAC.

Die Fasern zeigten sehr einheitliche Durchmesser und ihr gleichmäßiger Kontrast ließ darauf schließen, dass das Palladiumsalz homogen verteilt in der Polymermatrix vorlag.

Da die Cyclisierung des Polyacrylnitrils unter Schutzgas stattfinden sollte, standen zwei Möglichkeiten der Weiterverarbeitung des Salzes zu Nanopartikeln zur Auswahl. Die Reduktion unter Wasserstoff konnte vor oder nach der Cyclisierung erfolgen. Beide Varianten wurden mit unterschiedlichen Ergebnissen durchgeführt.

Zuerst wurde ein Teil der Fasern bei 150 °C unter Wasserstoff im Röhrenofen behandelt und anschließend unter Schutzgas bei 270 °C getempert (Abb. 3.7).

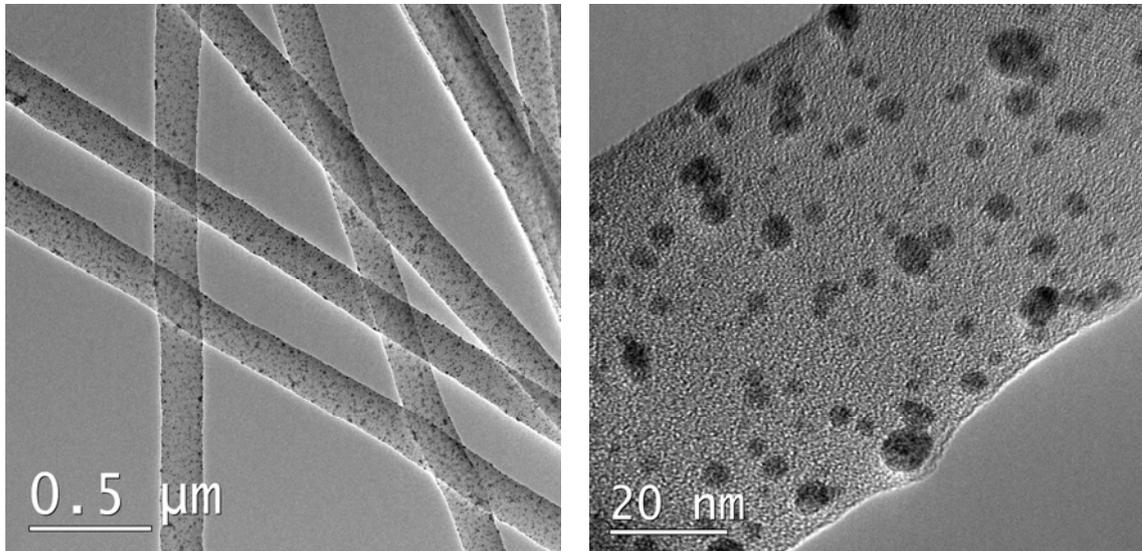


Abb. 3.7 PAN / Pd - Nanopartikel bei 150 °C reduziert, bei 270 °C getempert.

Die entstandenen Palladium-Nanopartikel waren zwischen 2 nm und 8 nm groß und sehr gleichmäßig in den Fasern verteilt. Weder Agglomeration noch eine Anreicherung in Kern oder Mantel der Fasern war zu beobachten.

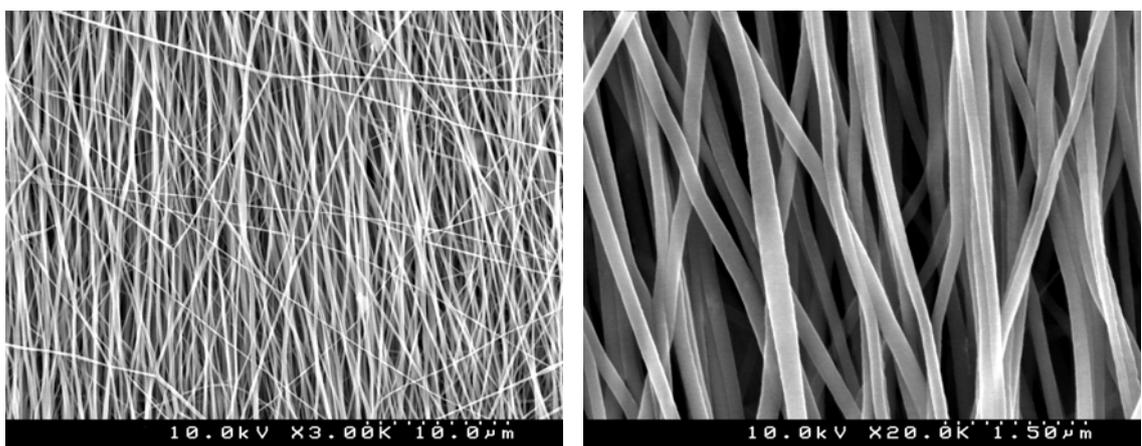


Abb. 3.8 PAN / Pd - Nanopartikel bei 150 °C reduziert, bei 270 °C getempert.

Im REM zeigten die Fasern eine glatte Oberfläche, es war keine Änderung der Morphologie eingetreten (Abb. 3.8). Während des Cyclisierungsprozesses trat eine Umfärbung der vorher weißen Fasern nach goldgelb glänzend ein.

Der zweite Teil der PAN / PdCODCl₂ - Kompositfasern wurde zunächst bei 270 °C unter Schutzgas stabilisiert und anschließend bei 150 °C unter Wasserstoff reduziert, um sicherzustellen, dass eventuell bei diesen Temperaturen unvollständig zerfallenes Salz auch umgewandelt wurde (Abb. 3.9).

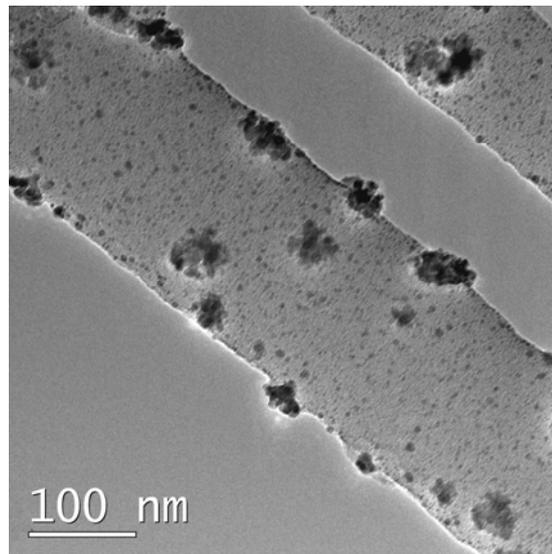


Abb. 3.9 PAN / Pd - Nanopartikel bei 270 °C getempert, bei 150 °C reduziert.

Besonders auffällig bei den erst im zweiten Schritt reduzierten Fasern war die Bildung von einzelnen größeren Aggregaten aus Palladiumpartikeln, während die restlichen gleichmäßig verteilt in der Faser vorlagen. Diese Partikelansammlungen befanden sich ausschließlich an der Faseroberfläche und besaßen keine abdeckende Polymerschicht.

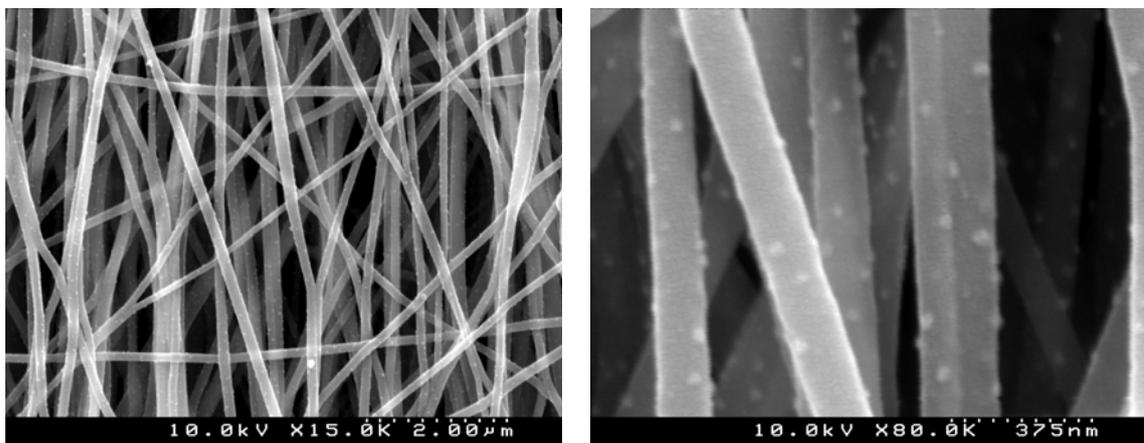


Abb. 3.10 PAN / Pd - Nanopartikel bei 270 °C getempert, bei 150 °C reduziert.

Die Palladium-Partikel Aggregate waren auch unter dem REM zu erkennen (Abb. 3.10).

Als Ursachen für die Bildung der Aggregate kommen das Aufweichen der Fasern während des Temperns und die damit einhergehende Beweglichkeit des Palladium Precursors oder aber die Beweglichkeit der Palladiumpartikel nach Zersetzung des Precursors an der Faseroberfläche in Frage.

Faserproben beider Darstellungsmethoden wurden einem Löslichkeitstest in 50 °C warmem DMAC unterzogen. Dicke unbehandelte PAN-Fasern ($> 1 \mu\text{m}$) würden sich unter diesen Bedingungen innerhalb von Minuten auflösen. Bei anschließenden Untersuchungen der Proben im TEM war erstaunlicherweise nicht das geringste Anzeichen einer Veränderung der Faserstruktur erkennbar. Die Cyclisierungsreaktion hatte die Fasern gegenüber dem ursprünglichen Lösungsmittel vollkommen inert werden lassen.

3.1.4. Verwendung der Fasern in der Katalyse

Bei der Katalyse mit Edelmetallen sind als erstes die Hydrierungen präsent und diese bilden auch den größten Anteil der bisher mit Metall-Nanopartikeln durchgeführten Reaktionen. Daneben wurden insbesondere Edelmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen wie Heck-,^[64-66] Suzuki-^[66] und McMurry-Kupplung untersucht. Einen guten Überblick über die heterogene Katalyse gibt die Literatur.^[11, 12, 17, 18, 67]

Als Katalyse Testreaktion wurde die Hydrierung von 4-Nitro-Benzoesäureethylester gewählt (Abb. 3.11).^[15, 16]

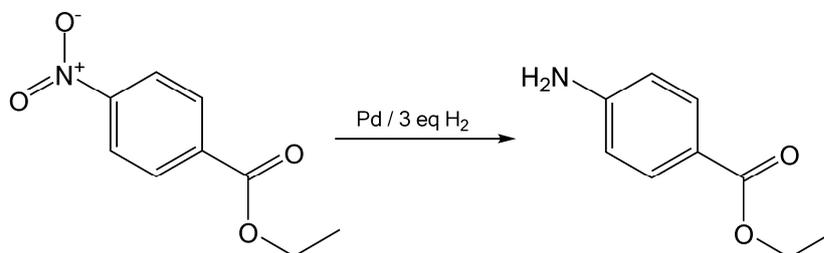


Abb. 3.11 Katalytische Hydrierung von 4-Nitro-Benzoesäureethylester.

Die Reduktionen von Nitroaromaten zum Amin werden im Labormaßstab in der Regel mit Palladium auf Kohle als Katalysator durchgeführt. Liegen jedoch andere funktionelle

Gruppen am Aromaten vor, so kommen auch andere Metalle und Metallkombinationen mit Zusätzen zum Einsatz.^[17, 67]

Unter den hier verwendeten Bedingungen konnte bei diesem Nitroaromaten nur die Hydrierung der Nitro-Gruppe stattfinden.

Die Katalyse wurde mit den beiden auf unterschiedliche Weise hergestellten Fasermatten im Autoklaven bei einem Wasserstoff-Druck von 10 bar durchgeführt (Abb. 3.7 und Abb. 3.9). Die Fasermatten wurden zwischen Edelstahlgittern stabilisiert und in einen speziell für den Autoklaven angefertigten Halter eingesetzt, der die schnelle Abtrennung des Katalysators erlaubte (vgl. Durchführung der Katalyse).

Bei den Fasern, die zuerst reduziert und anschließend getempert wurden, konnte keine Abnahme des Wasserstoffdruckes im Autoklaven beobachtet werden. Sie zeigten keine Reaktivität.

Die erst getemperten und anschließend reduzierten Fasern zeigten katalytische Wirkung, allerdings eine bei weitem geringere als der Palladiumgehalt hätte erwarten lassen.

Während die früher getestete Katalysatorvariante aus PEO-Fasern mit PPX-Schicht nur geringfügig langsamer war als eine Vergleichsreaktion mit Palladium auf Kohle, dauerte die Reaktion hier mehrere Tage.

Ein Grund für die schlechte katalytische Wirkung war sehr wahrscheinlich die Inertheit der Fasern gegenüber dem Lösungsmittel. Da hier keine Quellung auftrat, die Katalysepartikel aber fest in der Faser eingebunden sind, konnte keine Diffusion der Reaktanden an die Palladium-Oberfläche stattfinden. Folglich konnte keine Reaktion ablaufen.

Von Interesse wäre nun, ob der Einsatz in Reaktionen von Gasen erfolgreich ist. Hierfür sind noch weitere Tests nötig.

3.2. Thermoelektrika

Wie oben beschrieben ist die Reduzierung der Größe von Thermoelektrika in den Nanobereich von großem Interesse, weil bei Unterschreitung bestimmter Dimensionen ein Sprung in den Eigenschaften, hier der ZT „thermoelectric figure of merit“ eintritt.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde speziell mit Bismut als thermoelektrisches Material gearbeitet.^[68] Daraus sollten eindimensionale Formen hergestellt werden.

Über das Elektrospleinverfahren waren zwei Strukturen zugänglich, zum einen Bismutdrähte und zum anderen Bismutröhrchen durch Aufdampfen des Metalls auf gespleinene Fasern (PVD - physical vapor deposition).

In jüngster Zeit sind Arbeiten von zwei anderen Gruppen auf dem Gebiet der Thermoelektrika durch Elektrospleinen erschienen, deren Ansätze jedoch über Mischoxide gehen.^[69-71]

3.2.1. Bismut-Nanodrähte

3.2.1.1. Auswahl des Systems

Es musste eine Kombination aus Polymer und Bismut-Precursor gefunden werden, die gemeinsam aus einer Lösung verspleinen werden konnte. Nach der Reduktion des Precursors und anschließender Entfernung des Polymers sollte der reine Bismutdraht zurückbleiben.

Die Bedingungen, die das System zu erfüllen hatte, waren umfangreich. Bismut besitzt eine Schmelztemperatur von 271 °C, die, sofern die Drahterstellung direkt aus einer Polymer-Kompositfaser erfolgen sollte, nicht überschritten bzw. nicht erreicht werden durfte. Da kein Polymer unterhalb dieser Temperatur thermisch abgebaut werden konnte, musste eine Polyparaxylylen (PPX) Beschichtung der Fasern erfolgen, die neben der Formgebung auch gleichzeitig als Isolator der entstehenden Drähte wirken sollte.

Als Polymere, die bei möglichst tiefer Temperatur thermisch abbaubar sind, zeigten sich sowohl Poly-L-Lactid (PLLA) als auch Poly-D,L-Lactid (PDLLA) geeignet. Beide bauen

ab ca. 240 °C zu Wasser und CO₂ ab. Bei 270 °C verlief der Abbau unabhängig davon ob in Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre deutlich schneller.

Um nach dem Entfernen des Polymers Drähte zu bekommen, musste das Verhältnis Polymer zu reduziertem Metall in der Kompositfaser etwa eins zu eins betragen. Je größer der Metallanteil des eingesetzten Bismutsalzes war, desto weniger musste folglich davon eingesetzt werden und desto geringer musste auch die Löslichkeit sein.

Insbesondere letzteres stellte ein Problem dar.

Von verschiedenen Salzen wurden TGA Messungen unter Wasserstoff durchgeführt, um einen geeigneten Precursor zu finden (Abb. 3.12).

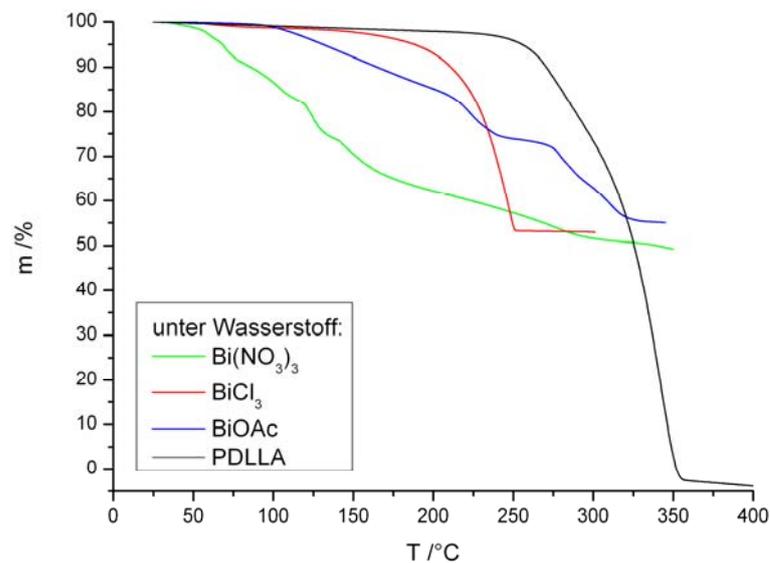


Abb. 3.12 TGA Messungen relevanter Bismutsalze.

Bismutnitrat zeigte eine sehr gute Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure, die allerdings für Polylactid ungeeignet ist. Damit konnte das Salz nicht verwendet werden. Die Löslichkeit von Bismutacetat war in allen getesteten Lösungsmitteln sehr schlecht.

Die Reduktion von Bismutchlorid war unter Wasserstoff bei 250 °C vollständig. Das Salz zeigte jedoch ausschließlich in Aceton sehr gute Löslichkeit, nicht aber in den für Polylactid üblichen Lösungsmitteln Dichlormethan und Chloroform.

Lösungsversuche von Poly-L-Lactid (PLLA) in Aceton waren negativ, erstaunlicherweise löste sich hingegen Poly-D,L-Lactid sehr gut darin.

Als System wurde die Kombination von PDLLA und Bismutchlorid in Aceton gewählt.

3.2.1.2. Verspinnen der Fasern

Die Viskosität von PDLLA / Aceton Lösungen war sehr niedrig und hatte zur Folge, dass erst ab einer Konzentration von 8 % das Verspinnen möglich war. Die Lösungen mussten kurzfristig vor dem Verspinnen angesetzt werden, da BiCl_3 rascher Hydrolyse zu BiOCl unterliegt, das, wie untersucht wurde, bei den gewählten Bedingungen nicht reduziert werden kann. Zunächst wurde bei +18 kV an der Kanüle gegen ca. -5 kV an der Gegenelektrode auf Aluminiumfolie gesponnen (Abb. 3.13).

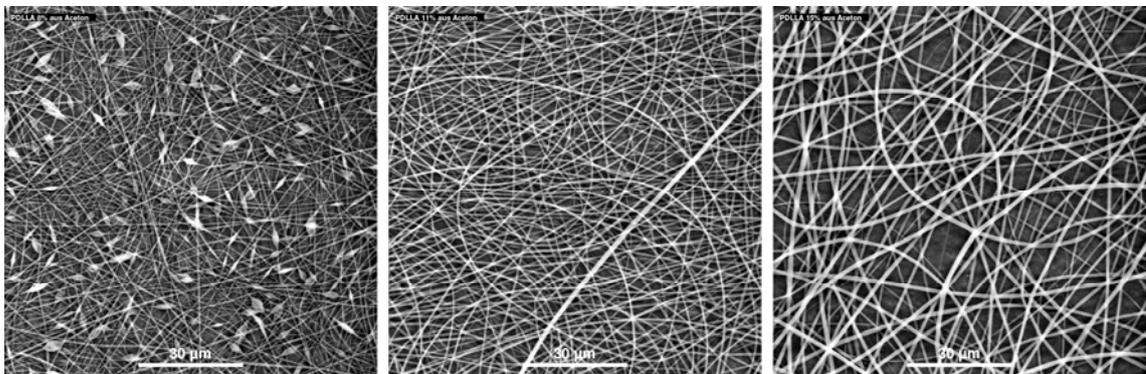


Abb. 3.13 PDLLA aus Aceton versponnen 8 %, 11 % und 15 %.

Aus 8 %iger Lösung waren die Fasern zwar mit ca. 150 nm recht dünn, aber es trat Perlenbildung auf. Ab 11 % Polymerkonzentration entstanden Fasern von einheitlichem Durchmesser (200 nm bis 400 nm) mit glatter Oberfläche und ohne Perlen. Bei 15 % PDLLA Konzentration war ein deutlicher Zuwachs des Faserdurchmessers erkennbar. Anschließend wurden Lösungen von 11 % PDLLA mit unterschiedlichen Zusätzen von Bismutchlorid versponnen (Abb. 3.14).

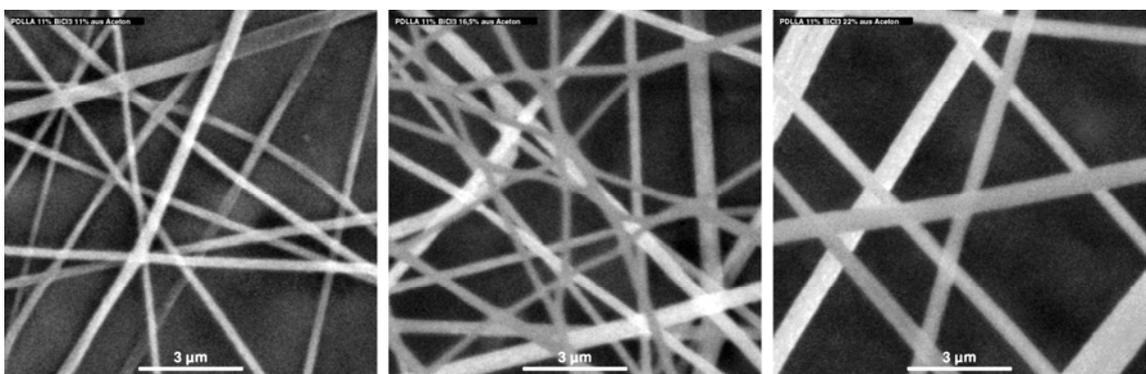


Abb. 3.14 PDLLA (11 %) aus Aceton mit 11 %, 16,5 % und 22 % BiCl_3 .

Bei gleichen Anteilen Polymer und Salz sank der Faserdurchmesser im Vergleich zu den reinen Polymerfasern, bei 16,5 % Salzanteil ging er noch weiter zurück, aber bei 22 % stieg er wieder an. Das beste Verhältnis bezüglich des Faserdurchmessers lag folglich bei einer Polymer zu Salz Zusammensetzung von 1:1,5. Bei einem Bismutanteil von 66 % in BiCl_3 lag dies sehr nah an dem gewünschten Polymer / Metall Verhältnis von eins.

Im Folgenden wurden die Fasern auf Walze gesponnen, die zu diesem Zweck mit Polyethylenfolie beklebt war, von Aluminiumfolie ließen sich die Fasern nicht abtrennen und es trat Reduktion des Bismuts auf. Die orientierten Fasern waren leichter zu handhaben und konnten so auch direkt für die Kontaktierung vorbereitet werden.

Die Fasern wurden sowohl mit REM (Abb. 3.15) als auch TEM untersucht.

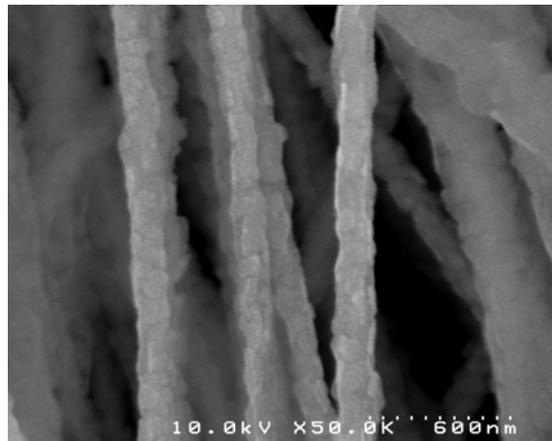


Abb. 3.15 PDLLA / BiCl_3 - Kompositfasern.

Besonders auffällig war die unterschiedliche Oberflächen-Morphologie der aus Aceton versponnenen PDLLA-Fasern gegenüber den aus Dichlormethan versponnenen (Abb. 3.31). Aus Aceton versponnene PDLLA-Fasern zeigten eine relativ glatte beulige Oberfläche ohne ausgeprägt Einschnürungen, aus Dichlormethan versponnene Fasern hingegen bilden aufgrund der während des Spinnvorgangs stattfindenden Entmischung von Polymer und Lösungsmittel eine ausgeprägte lochartige Oberflächen-Strukturierung aus.

Um zu dünneren Fasern zu gelangen wurde zunächst unter Beibehaltung des Verhältnisses Polymer zu Salz von 1:1,5 die Konzentration in Lösung verringert. Es zeigte sich, dass eine weitere Verringerung des Durchmessers ohne die Bildung von Perlen möglich war. Nun sollte noch einmal der Anteil an Bismutchlorid erhöht werden. Die Löslichkeit

des entsprechenden Salzanteils bei den höheren PDLLA-Konzentrationen war jedoch nicht ausreichend, es bildeten sich nur Salzsuspensionen.

Es wurden Lösungen mit 7 %, 6 %, 5 % und 4 % PDLLA in Aceton angesetzt und die jeweils 2,5-fache Menge an Bismutchlorid zugesetzt. Bei der Lösung von 7 % Polymer entstand ein Bodensatz aus Salz.

Das Verspinnen der 6 %igen bis 4 %igen Lösungen fand wie oben beschrieben auf mit PE Folie beklebter Walze statt, die Spannung an der Kanüle musste auf +19 kV etwas angehoben werden. Die Walze lag auf -2 kV. Das Abziehen von der Folie insbesondere der Fasern aus 4 %iger Lösung konnte erst nach mindestens zweistündigem Spinnprozess erfolgen, weil die Schichtdicke für die sehr empfindlichen Fasern sonst zu gering war (Abb. 3.16, Abb. 3.17).

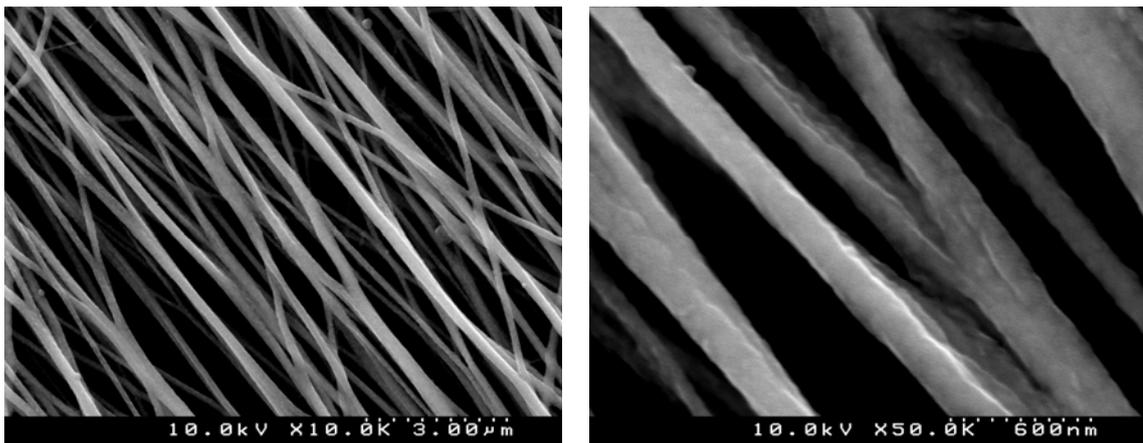


Abb. 3.16 PDLLA / BiCl₃ - Kompositfasern aus 6 % / 15 % Lösung.

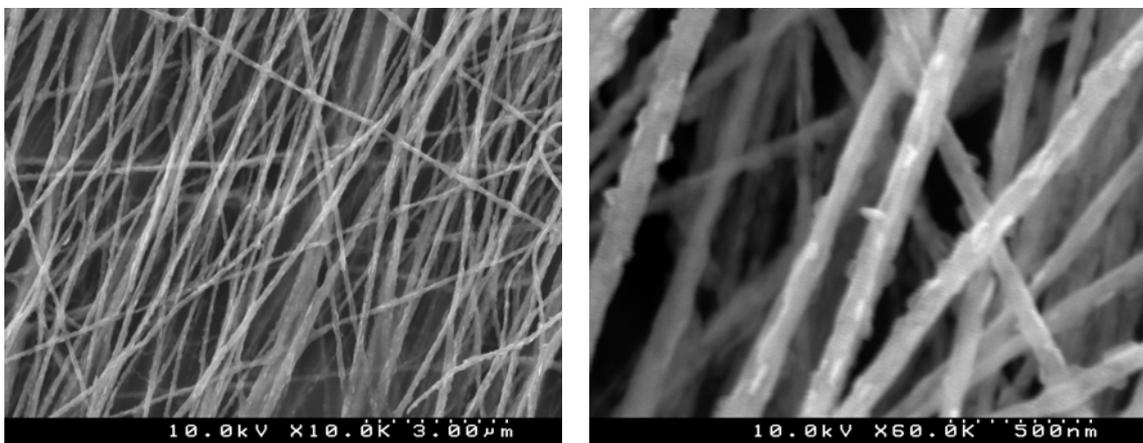


Abb. 3.17 PDLLA / BiCl₃ - Kompositfasern aus 4 % / 10 % Lösung.

Die Abnahme des Durchmessers bei Verringerung der Konzentration war eindeutig zu erkennen. Bei 4 % Polymeranteil lag er bei durchschnittlich 50 nm während bei 6 % noch ca. 100 nm gemessen wurden.

Wie jedoch auch zu sehen ist, nahm die Stabilität der Fasern stark ab. Beide auf den REM Aufnahmen (Abb. 3.16, Abb. 3.17) zu sehenden Proben wurden bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit der Walze aufgewickelt. Der Orientierungsgrad der Fasern aus 6 %iger Lösung ist deutlich höher, die Hauptursache hierfür ist das Reißen der aus 4 %iger Lösung versponnenen Fasern während des Aufwickelns.

Die erreichten Faserdurchmesser liegen in einer guten Größenordnung, um zu Bismutdrähten in für Thermoelektrika interessante Bereiche zu gelangen.

3.2.1.3. Verarbeitung der Fasern

Die Verarbeitung der Kompositfasern erfolgte in drei Schritten, erstens dem Beschichten mit PPX nach dem TUFT-Verfahren, zweitens dem Reduzieren des Salzes und drittens dem Entfernen des Faserpolymers.

Für die Beschichtung der Proben mit PPX wurden die Fasern von der PE Folie abgezogen und auf Rahmen aus Aluminiumband aufgewickelt, die als Halter im Beschichter dienten. Aus den je Probe eingesetzten ca. 400 mg bis 500 mg Paracyclophan resultierte eine homogene Hülle von 150 nm bis 300 nm je nach Probe (Abb. 3.18).

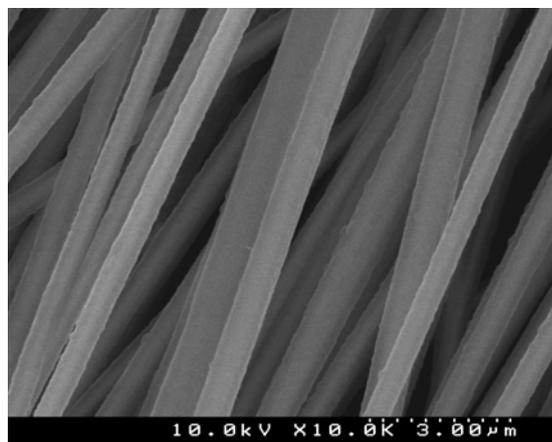


Abb. 3.18 PDLLA / BiCl₃ - Kompositfasern mit PPX Hülle.

Die Reduktion des Precursors in den Fasern erfolgte anschließend durch 15-minütiges Tempern in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 250 °C. Die Aufheiz- und Abkühlphase wurden mit jeweils 15 Minuten ebenfalls kurz gewählt (Abb. 3.19).

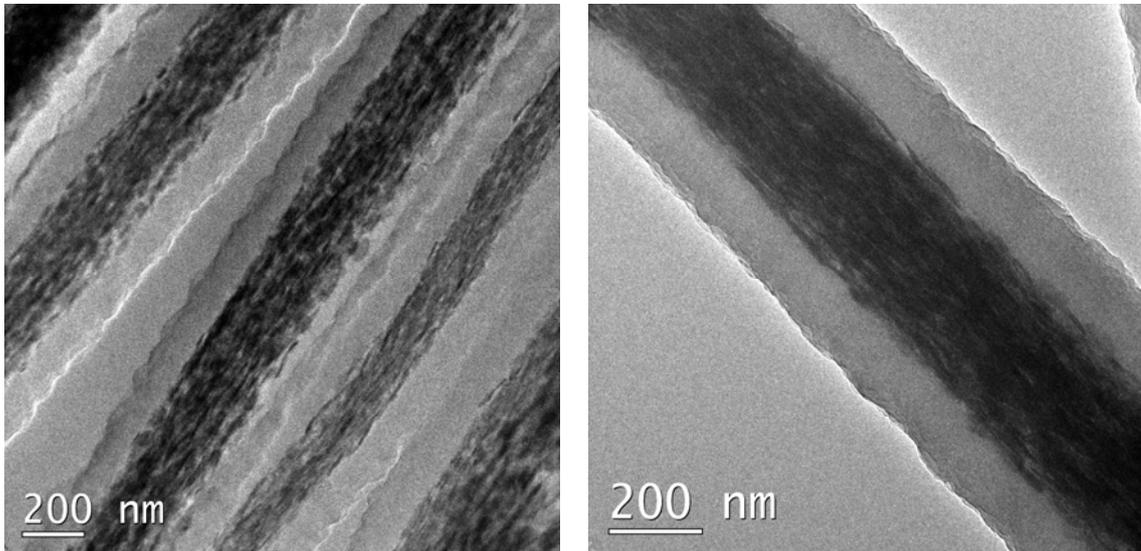


Abb. 3.19 Bismutdrähte nach Reduktion ohne Entfernen des Faserpolymers.

Sobald die Reduktionstemperatur überschritten wurde, schlug die Farbe der Fasern von weiß nach grau um. Die Reduktion verlief sehr schnell. Die Fasern zeigten im TEM eine ausgeprägte Kern / Hülle Struktur, das Bismut bildete längliche Kristallite aus.

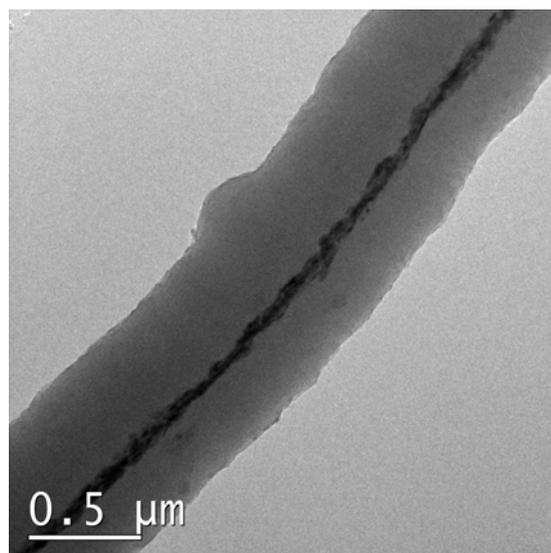


Abb. 3.20 Bismutdraht aus 4 % PDLLA / 10 % BiCl_3 - Kompositfaser nach Reduktion.

Der in Abb. 3.20 gezeigte Draht hatte einen Durchmesser von ca. 50 nm.

Mit der Verringerung des Faserdurchmessers trat nach der Reduktion keine Änderung der Draht-Morphologie ein.

Nach der Reduktion des Precursors zu Bismut sollte nun die eigentliche Templatfaser, das PDLA, entfernt werden. Dies wurde im Vakuum bei unterschiedlichen Temperaturen und Temperzeiten durchgeführt.

Im Vakuum wurde eine Probe 5 Stunden bei 270 °C, eine andere 3 Stunden bei 330 °C getempert. Die Ergebnisse glichen sich von der Draht-Morphologie her, der Unterschied bestand in der unterschiedlichen Flexibilität der Fasern (Abb. 3.21). PPX beginnt bei Temperaturen oberhalb von 300 °C damit, merklich spröde zu werden.

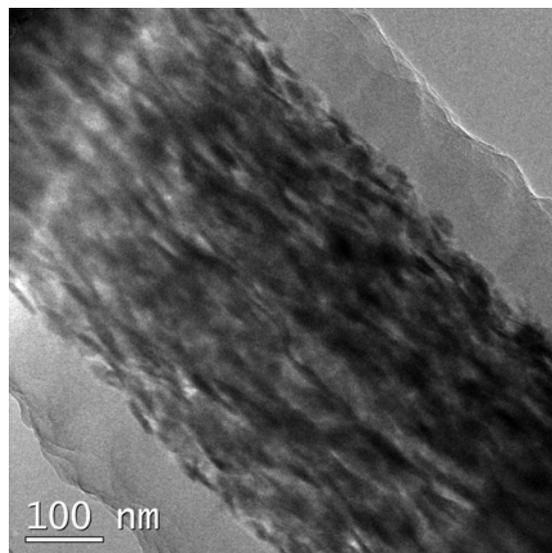


Abb. 3.21 Bismutdraht nach Entfernen der PDLA-Kernfaser.

Am Aussehen der Drähte änderte sich durch das Entfernen des PDLA nichts. Das Bismut bildete die Oberflächenstruktur der Polylactid-Faser, jetzt Innenstruktur der PPX-Hohlfaser nach.

3.2.2. Bismut Nanoröhrchen

Die Beschichtung von Polymerfasern mit Bismut war die zweite Möglichkeit auf Basis des Elektrosinnens eindimensionale Strukturen darzustellen.

3.2.2.1. Auswahl des Systems

Um dem Begriff der Eindimensionalität gerecht zu werden galt es möglichst dünne Fasern herzustellen und diese dann mit einer möglichst dünnen zusammenhängenden Schicht von Bismut zu bedampfen.

Sehr dünne Fasern konnten von den verschiedensten Polymeren versponnen werden. Für die Anwendung als Thermolemente und insbesondere die Handhabung sehr dünner Fasern war aber gleichzeitig eine gewisse thermische Stabilität und Flexibilität der Fasern in Kombination mit einer möglichst glatten Oberfläche nötig.

So konnten aus Polylactid zwar Fasern bis zu einem Durchmesser von 10 nm gesponnen werden,^[61] aber aufgrund der ausgeprägten Oberflächenmorphologie und geringen Stabilität war das Material für die Beschichtung ungeeignet.

Die Verwendung von Polyamid 66 (PA66, Nylon) schien erfolversprechend.

Die anschließende Bedampfung sollte mit dem für REM-Proben verwendeten Beschichter erfolgen.

3.2.2.2. Verspinnen der Fasern

Das Verspinnen von Nylon erfolgte aus Ameisensäure auf Aluminiumrähmchen, die aus Metallstreifen gebogen waren.^[59] Die Spannung betrug +20 kV an der Spritzenkanüle und ca. -5 kV an der Gegenelektrode. Für die Beschichtungsversuche wurde auf mit PE Folie beklebte Walze versponnen. Um die ätzenden Dämpfe der Ameisensäure abzusaugen, wurde die Elektrosinnanlage an einen Abzug angeschlossen.

Zur Ermittlung der optimalen Lösungskonzentration, die einerseits zu möglichst dünnen Fasern und andererseits aber auch zu einheitlichen Durchmessern führte, wurde eine Reihe von Lösungen versponnen.

Aus 6 %iger Lösung war ein Verspinnen nicht möglich, es bildeten sich nur Tropfen, aus 10 %iger konnten zwar Fasern gewonnen werden, der Durchmesser schwankte jedoch stark und die Bildung von Tropfen war für eine spätere Beschichtung nicht geeignet. Ab einer Konzentration von 15 % konnten Fasern mit weitgehend einheitlichem Durchmesser versponnen werden (Abb. 3.22, Abb. 3.23).

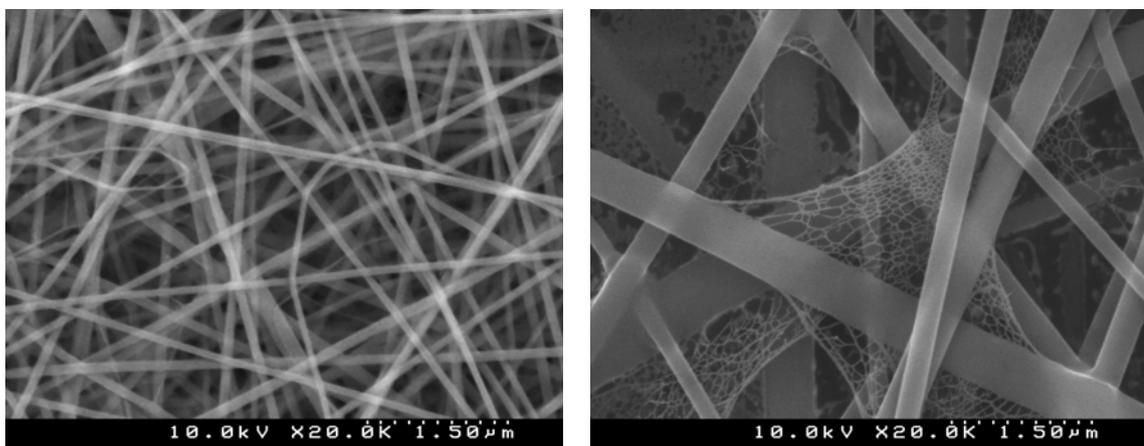


Abb. 3.22 PA66-Fasern aus 15 %iger und 25 %iger Lösung in Ameisensäure.

Wie die REM-Aufnahmen zeigen, lag der Durchmesser der Fasern aus 15 %iger Lösung bei 50 nm bis 80 nm. Mit steigender Konzentration nahm die Dicke der Fasern deutlich zu. Durch den Zusatz von Salzen lässt sich der Durchmesser elektrogewonnener Fasern in der Regel absenken.^[72]

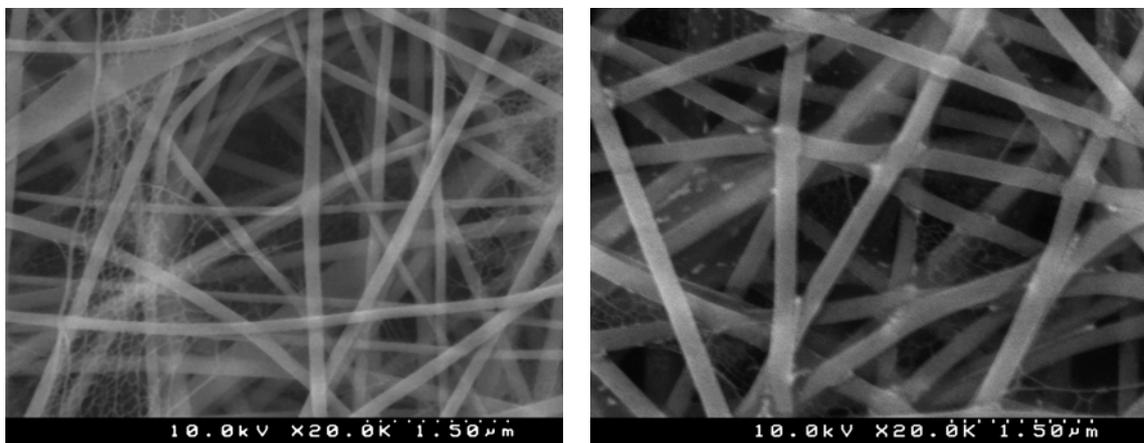


Abb. 3.23 PA66-Fasern aus 20 %iger Lösung, rechts unter Zusatz von 3 % LiCl.

Der Zusatz von 3 % Lithiumchlorid führte hier jedoch zu dem gegenteiligen Effekt, wie die REM-Aufnahmen der Fasern aus 20 %iger Lösung zeigen (Abb. 3.23).

Gut zu beobachten war, dass ab einer Lösungskonzentration von 20 % die Bildung von sehr dünnen Fasernetzen zwischen den eigentlichen elektrogewebenen Fasern auftrat. Dieses Verhalten wurde auch durch den Zusatz von Salz nicht verändert.

Das weitere Verspinnen erfolgte wegen der leichteren Handhabung der Fasern auf Walze.

3.2.2.3. Bismut-Beschichtung der Nylonfasern

Die gesponnenen, orientierten Nylonfasern wurden in spezielle Messingrähmchen mit verschraubten Metallplättchen eingespannt. In den Rähmchen wurden die Fasern in einem speziell modifizierten Vakuum-Bedampfer (vgl. Abschnitt 4.2.3 Durchführung der Bismut Bedampfung) beschichtet (PVD-Verfahren).

Durch die Überprüfung der Schichtdicke mit Hilfe eines Schwingkristalls konnte die abgeschiedene Bismut Menge kontrolliert werden.

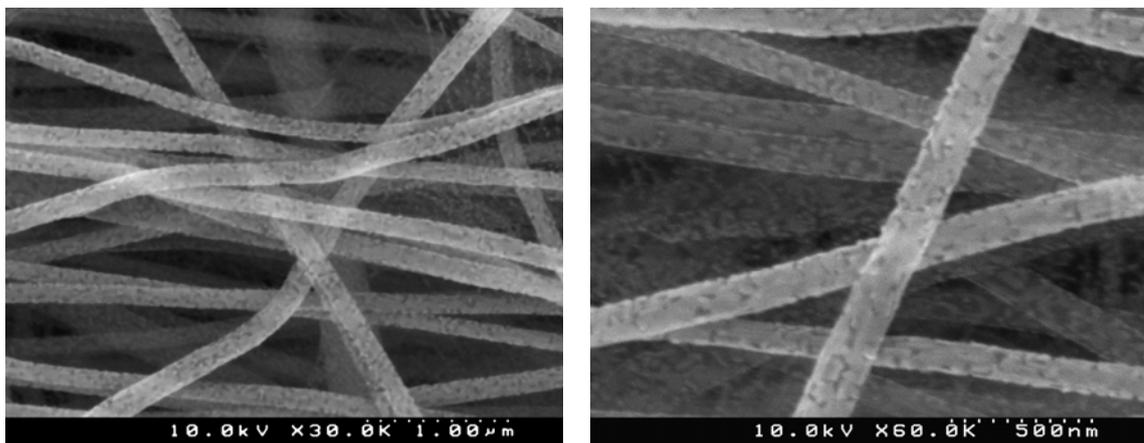


Abb. 3.24 PA66-Fasern mit 20 nm Bismut Schicht.

Die beschichteten Fasern wiesen keine vollständig geschlossene Bismuthülle auf, wie die REM-Aufnahmen zeigen (Abb. 3.24). Bismut zeigte leichtes Inselwachstum.

Die TEM Aufnahmen lassen dies noch besser erkennen (Abb. 3.25).

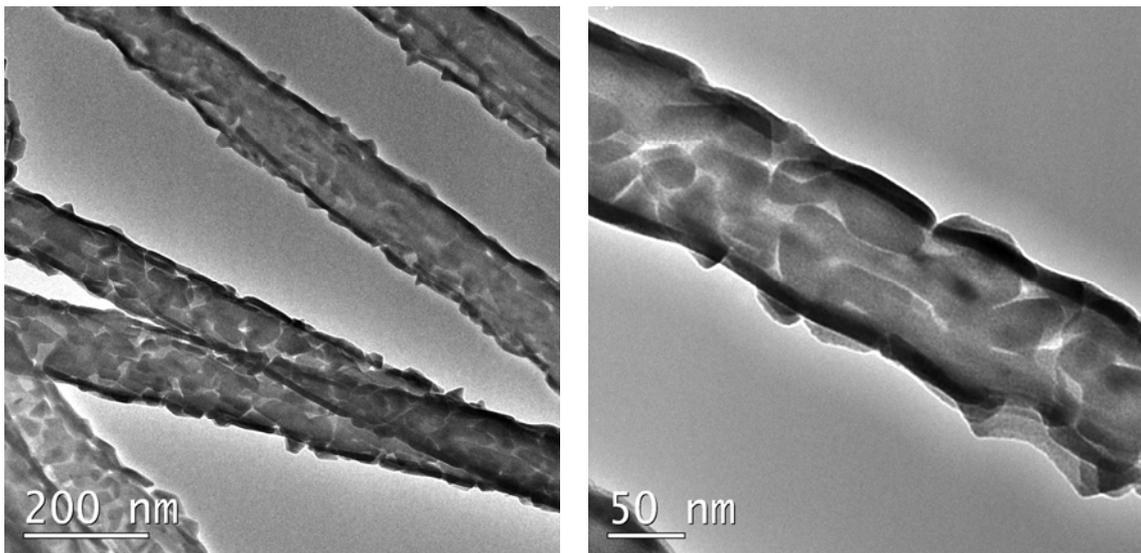


Abb. 3.25 PA66-Fasern mit 10 nm Bismut Schicht.

Es ist zu erkennen, dass zwar Flächen recht gleichmäßiger Stärke aufgedampft wurden, diese aber Lücken aufweisen. Ob die Leitfähigkeit der Hülle dadurch unterbunden wird, konnte nicht festgestellt werden.

Tempern der Probe bei erhöhter Temperatur ergab eine Verschlechterung des Zustandes, da sich das Bismut zu einzelnen Perlen auf der Polymer-Oberfläche zusammenschloss. Um dies zu unterbinden sollten die mit Bismut beschichteten Fasern mit PPX eingehüllt und anschließend getempert werden. Auf diese Weise sollte ein Confinement entstehen, das die Perlenbildung unterdrückt (Abb. 3.26).

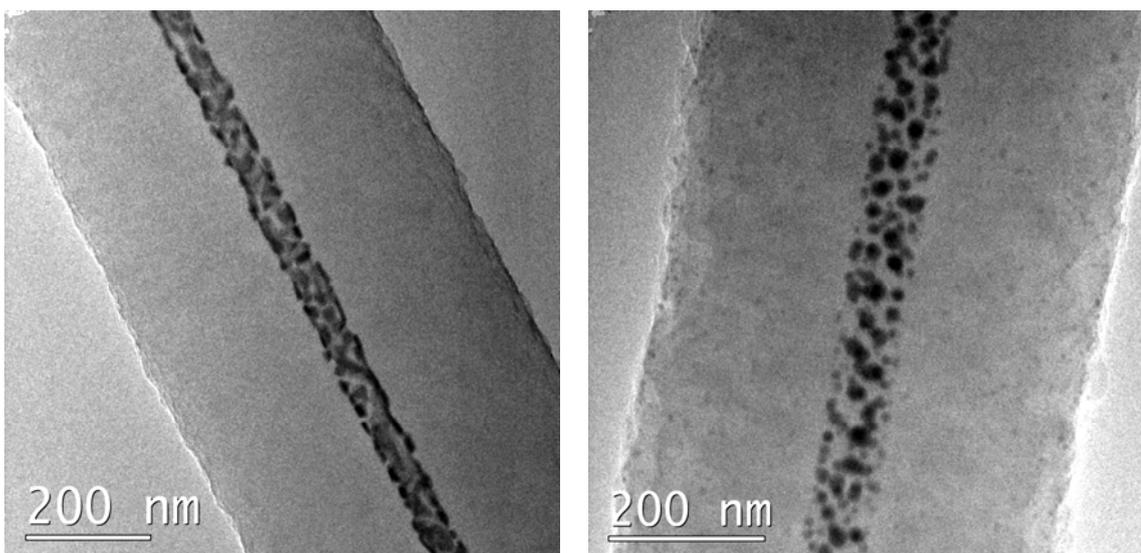


Abb. 3.26 PA66-Fasern mit Bismut- und PPX Schicht vor und nach dem Tempern.

Wie in den TEM Aufnahmen zu sehen ist, konnte die PPX-Beschichtung zwar gut durchgeführt werden, das rechte Bild zeigt aber, dass die Polymerschicht nicht ausreichend rigide ist, um das Bismut in eine röhrenförmige Struktur zu zwingen.

Für ein wirklich lückenloses Aufbringen der Bismutschicht wäre es sehr wahrscheinlich nötig, die Probe während der Beschichtung zu kühlen. Als zweite Variante wäre auch das parallele Aufdampfen eines zweiten Materials zur Ausbildung einer besser benetzenden Legierung möglich. Auch das Aufdampfen eines anderen Metalls, das zwar keine Legierung mit Bismut bildet, aber eine vollständige Benetzung mit dem Polymer eingeht und somit als Tensid wirken könnte wäre denkbar.

Im Rahmen der Arbeiten war ebenfalls mit Polytetrafluorethylen (PTFE) anstelle von PPX als Beschichtungsmaterial gearbeitet worden, das im Hochvakuum auf die Fasern aufgesputtert wurde. Die Fasern wurden dadurch temperaturstabil, jedoch drang das PTFE in die Fasern ein und verblieb nicht ausschließlich auf der Oberfläche. Da es prinzipiell wärmeresistenter als PPX ist, wäre hier noch die Möglichkeit auf ein anderes Kernpolymer auszuweichen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Herstellung von Bismutdrähten bis zu Durchmessern von knapp unter 50 nm erfolgreich war. Die Beschichtung von Nylonfasern mit Bismut zur Ausbildung von Bismutröhrchen hat mit der Einschränkung der Ausbildung von Lücken auf der Polymeroberfläche funktioniert.

Magnetische Anwendungen

Die Vielfalt magnetischer Anwendungen führte zu einer Diversität der Ziele.

Zum einen war es von Interesse magnetische Fasern zu erzeugen, die zwar auf ein angelegtes magnetisches Feld reagieren, nach dessen Abschalten bzw. Entfernen jedoch keine Remanenz zeigen. Für andere Anwendungen wiederum war das Auftreten einer Hysterese erstrebenswert. Das dritte Ziel waren magnetische Fasern, die eine Hysterese aufweisen und zusätzlich elektrisch und thermisch leitend sind.

Die ersten beiden Ziele waren über Polymerfasern mit eingebetteten magnetischen Partikeln unterschiedlicher Materialien zugänglich. Die jeweiligen Eigenschaften waren entweder über die Größe der Partikel oder durch deren Agglomeration einstellbar.

Für die dritte Variante dienten die Polymerfasern lediglich als Templat und wurden später entfernt.

3.2.3. Superparamagnetische Fasern und Fasern mit Hysterese

Für Anwendungen ohne magnetische Remanenz sollten superparamagnetische Polymer-Kompositfasern über das Precursor-Verfahren, d.h. in den gesponnenen Fasern dargestellt werden. Diese zeigten oberhalb der Blocking-Temperatur keine Remanenz. Über das gleiche System sollten ebenfalls Fasern mit magnetischer Remanenz erzeugt werden.

Aus der Literatur sind bisher insgesamt vier Ansätze bekannt, drei davon machten sich das Elektrosplein-Verfahren zu nutze, einer das Nass-Splein-Verfahren. In allen Fällen wurden die Nanopartikel vor dem Splein-Prozess erzeugt.

Gupta et al verwendeten MnZnFe-Ni Ferrit-Partikel, die zusammen mit einem polyesterbasierten segmentierten Polyurethan aus Ethanol zu Fasern versponnen wurden.^[73]

Die Fasern zeigten superparamagnetisches Verhalten mit unterschiedlichen Sättigungsfeldstärken in Abhängigkeit des Massenanteils der Partikel.

Rutledge et al verwendeten Magnetit-Partikel, die zusammen mit PVA und PEO zu Fasern versponnen wurden und ebenfalls im SPM-Regime lagen.^[74, 75]

Einen sehr interessanten Ansatz verfolgten Ramakrishna et al, die Eisen-Platin FePt-Nanopartikel über das Co-Elektrosplein-Verfahren in den Kern von Kern-Hülle

Kompositfasern einbrachten.^[76] Allerdings gelang das Einbringen nur auf begrenzten Abschnitten der Fasern und nicht durchgehend.

Lin et al stellten in wässriger PVA Lösung Magnetit-Partikel her und verspannen die Lösung per Nass-Spinn-Verfahren.^[77] Die Fasern mit Durchmessern von 50 µm zeigten ferromagnetisches Verhalten.

3.2.3.1. Auswahl des Systems

Als magnetisches Material sollten zunächst ungiftige Eisen(II,III)oxid (Magnetit) - Nanopartikel verwendet werden. Da diese „sehr groß“ (vgl. Abschnitt 2.3.2) sein mussten, um eine Remanenz zu zeigen, sollte das System so gestaltet sein, dass das ferromagnetische (hier speziell ferrimagnetische) Verhalten nicht durch Einstellung der Partikelgröße, sondern durch Agglomeration erreicht wird.

Die Agglomeration innerhalb von Polymerfasern ist nur mit sehr hoher Precursor-Beladung zu erreichen, da die Beweglichkeit der Partikel gering ist. Einfacher war es, nach dem TUFT Verfahren vorzugehen und die Agglomeration durch Entfernen der Polymerfaser innerhalb einer PPX-Hohlfaser zu erreichen.

Für Anwendungen, in denen es keine Rolle spielt, ob das eingesetzte Partikelmaterial giftig ist, sollten Cobalt Nanopartikel Verwendung finden. Um eine Freisetzung zu verhindern und die Stabilität der Fasern zu erhöhen, sollte hier ebenfalls die Beschichtung mit PPX erfolgen.

Damit wurden die Rahmenbedingungen für das gewünschte System gegeben:

Da PPX oberhalb von 350 °C merklich spröde wird, mussten sowohl Precursor gefunden werden, die unterhalb dieser Marke in Magnetit bzw. Cobalt umgewandelt werden konnten, als auch ein Polymer, das entweder unterhalb dieser Temperatur thermisch entfernt oder herausgelöst werden konnte.

Als Polymere wurden Poly-D,L-lactid und Polyethylenoxid PEO gewählt. PDLLA zersetzt sich ab einer Temperatur von ca. 260 °C rückstandslos in CO₂ und Wasser. PEO kann aus PPX beschichteten Systemen im Wasserbad herausgelöst werden.

Die Auswahl der Precursor gestaltete sich schwieriger. Zwar gibt es verschiedene Salze, die sich nasschemisch gut umwandeln lassen, aber für die in-situ Reduktion aufgrund schlechter Löslichkeiten ungeeignet sind. Durch die Polymerauswahl und die gewünschte Beladung mussten in Dichlormethan lösliche Precursor gefunden werden.

Eisen(II)acetylacetonat war gut löslich in DCM und die TGA-Messung unter Wasserstoff ergab eine Zersetzungstemperatur unterhalb der von PDLLA. Für Cobalt wurde das Cobaltcarbonyl gewählt, das eine sehr gute Löslichkeit besaß und bereits bei 150 °C vollständig in Cobalt zerfiel (Abb. 3.27).

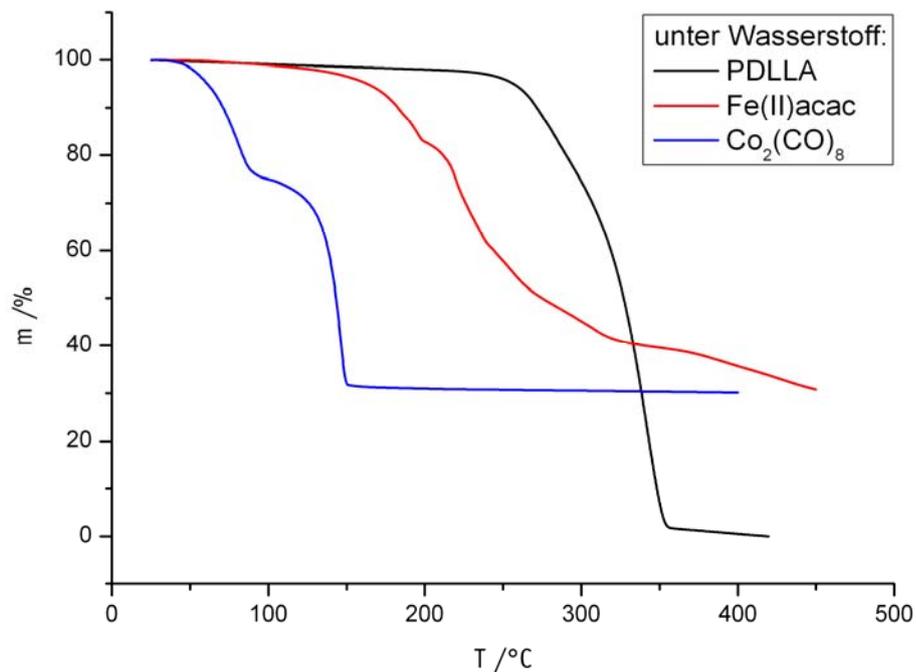


Abb. 3.27 TGA Messungen unter Wasserstoff.

Weitere Zersetzungsmessungen bei einer konstanten Temperatur von 270 °C ergaben für den Precursor eine Abnahme auf einen konstanten Wert und bei PDLLA eine vollständige Zersetzung bei 350 °C. Aus der Restmasse des Eisensalzes konnten jedoch keine Rückschlüsse über die Zusammensetzung gezogen werden, da ein Teil der Einwaage vor Reaktionseintritt sublimierte. Die magnetischen Messungen im weiteren Verlauf machten aber die Umwandlung in Magnetit deutlich (s.u.).

Andere zuvor getestete Eisensalze zeigten sehr schlechte Löslichkeiten (FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{OAc})_2$) oder sublimierten vor Eintreten der Reaktion vollständig ($\text{Fe}(\text{III})\text{acac}_3$, Ferrocen).

3.2.3.2. Faserherstellung

1. PEO als Faserpolymer

Die Faserherstellung erfolgte durch Elektrospinnen einer 2 %igen (m/m) PEO Lösung in Dichlormethan bezogen auf die Lösungsmittelmasse. Der Precursor wurde im Verhältnis PEO / Fe(II)acac 3/1 (m) zugesetzt. Zur Erzeugung einer gleichmäßigen Faserschicht wurde auf eine mit Aluminiumfolie überzogene Walze gesponnen, die etwa mit einer Geschwindigkeit von 28 m/s rotierte. Auf diese Weise wurde ein weitgehend orientiertes Faserfließ erzeugt. Die Spannungsdifferenz betrug bei ca. 6 cm Abstand der Kanülenspitze zur Walzenoberfläche etwa 15 kV.

Die REM-Aufnahmen zeigen die Kompositfasern nach dem Spinnen (Abb. 3.28).

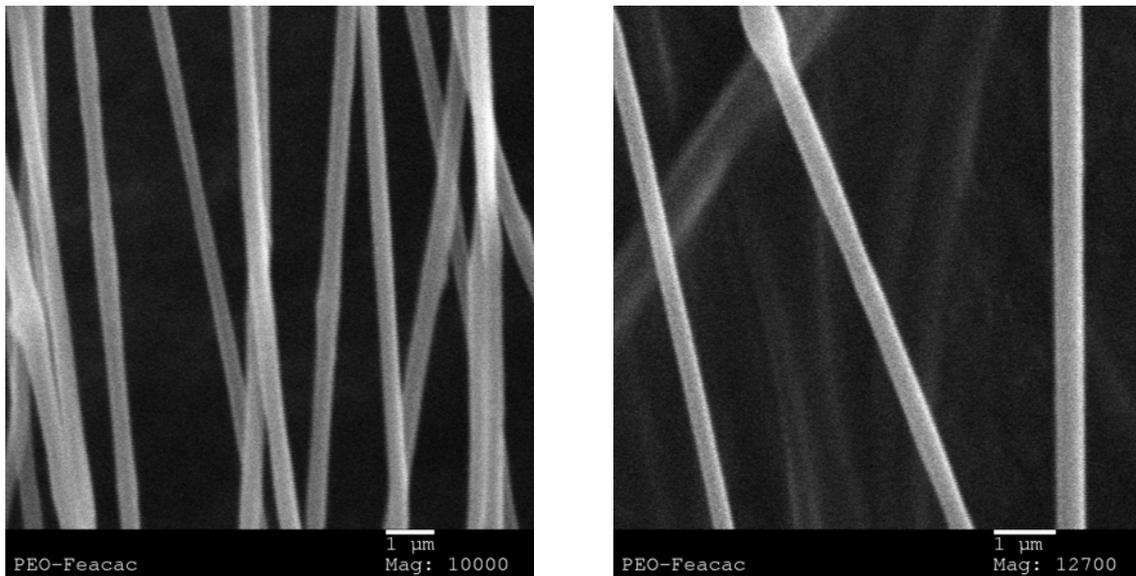


Abb. 3.28 Elektrogesponnene PEO / Fe(II)acac - Kompositfasern.

Der Faserdurchmesser betrug zwischen 200 nm und 500 nm.

Das Verspinnen des Cobaltcarbonyls erfolgte aus 2,5 %iger Lösung, der 5 % Precursor zugemischt waren. Es wurde bei einem Elektrodenabstand von ca. 15 cm auf Aluminiumrahmen versponnen. Die Spannung betrug ca. 22 kV.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 3.29 zeigen die entstandenen Faserstrukturen.

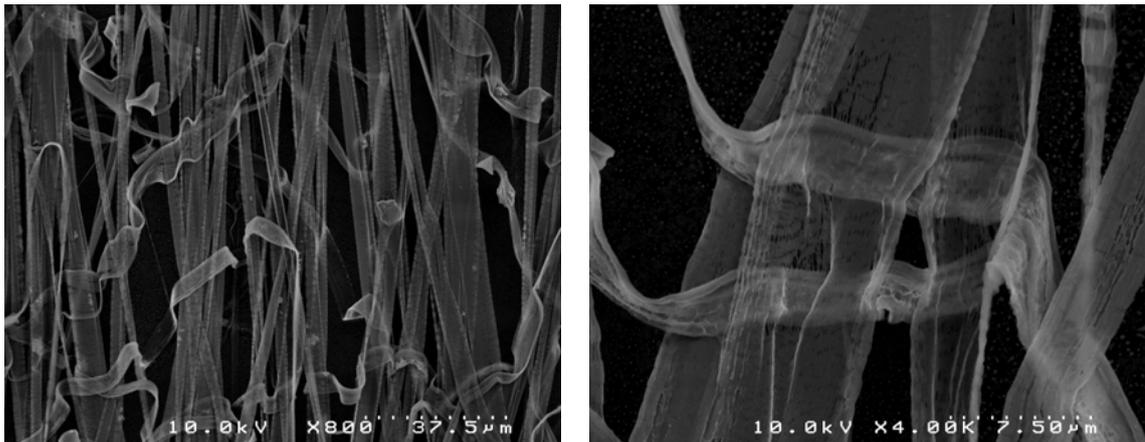


Abb. 3.29 PEO / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - Kompositfasern.

Anstelle von zylindrischen Fasern entstanden löchrige Bandstrukturen. Der sonst übliche Durchmesser für diese Polymer-Konzentration von ca. 400 nm wurde deutlich überschritten. Die Bänder waren zwischen 5 μm und 10 μm breit.

Eine Weiterverwendung der Fasern ist nicht erfolgt.

2. PDLA als Faserpolymer

Die Faserherstellung erfolgte analog zu den PEO-Fasern. Aufgrund der geringeren Lösungsviskosität wurde eine 4 %ige Lösung von PDLA verwendet. Die Spannungsdifferenz betrug 17 kV.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 3.30 zeigen die Kompositfasern nach dem Spinnen.

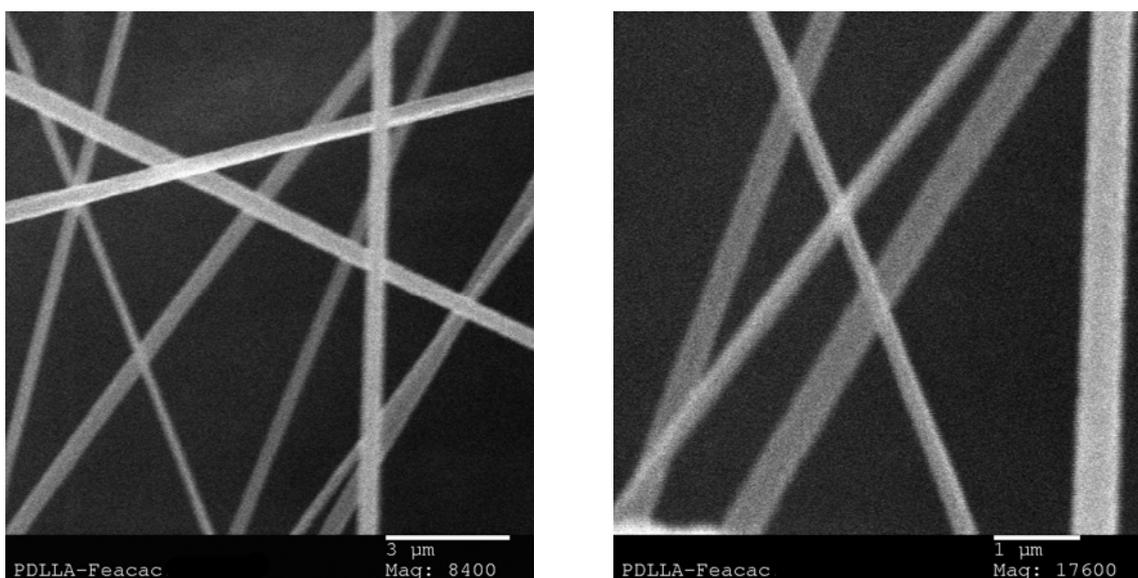


Abb. 3.30 Elektrogewebene PDLA / $\text{Fe}(\text{II})\text{acac}$ - Kompositfasern.

Der Faserdurchmesser betrug zwischen 100 nm und 400 nm, teilweise war das Auftreten von Verdickungen (Beads) in den Fasern zu beobachten. Die Orientierung war aufgrund der geringeren Stabilität gegenüber den PEO-Fasern niedriger. Dies hing allerdings auch mit der Probenvorbereitung zusammen, bei der ein Stück aus der Fasermatte herausgeschnitten wurde.

In Kombination mit dem Cobaltcarbonyl wurde eine 4 %ige PDLLA-Lösung in Dichlormethan unter Zusatz von 1 % $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auf Aluminiumrahmen versponnen. Der Elektrodenabstand betrug ca. 15 cm, die Spannungsdifferenz ca. 14 kV.

Die entstandenen Fasern wiesen, wie für diese Lösungsmittel / Polymer Kombination üblich, eine starke Oberflächenporosität auf (Abb. 3.31).

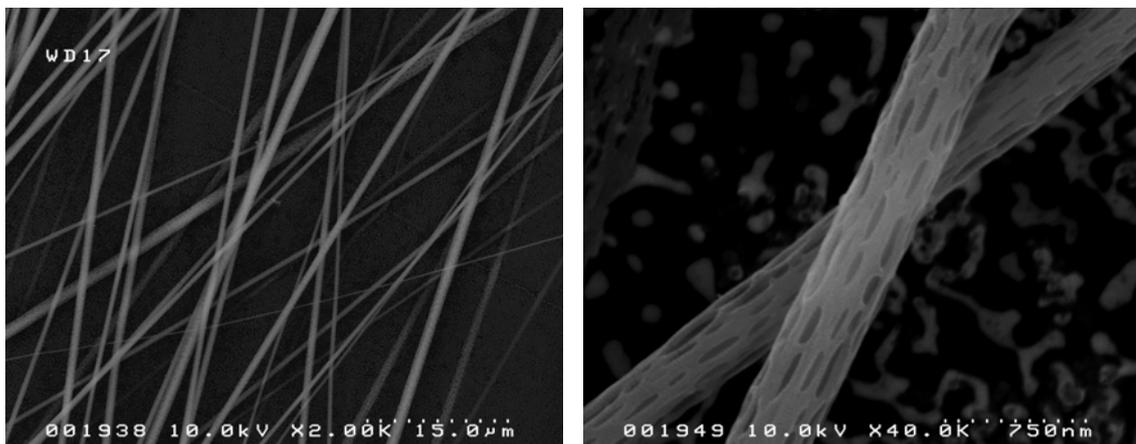


Abb. 3.31 PDLLA / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - Kompositfasern.

3.2.3.3. PPX Beschichtung und Umwandlung

Alle Fasermatten wurden anschließend nach dem oben beschriebenen TUFT-Verfahren mit PPX beschichtet. Dafür wurden 500 mg Paracyclophan eingewogen. Die Schichtdicken betragen nach den Messungen im TEM etwa 250 nm bis 290 nm.

Magnetit-Precursor:

Die Umwandlung des Precursors erfolgte im Röhrenofen unter Wasserstoffatmosphäre. Die PPX beschichteten Fasern wurden in 20 min auf 300 °C erhitzt, eine Stunde getempert und wieder auf Raumtemperatur gebracht.

Zur Erzeugung der ferrimagnetischen Fasern wurden nur die PPX-beschichteten PDLLA-Kompositfasern herangezogen. Für die Entfernung des Polymers und Herbeiführung der Agglomeration wurde das Temperaturprofil verändert. Nach dem Tempern bei 300 °C wurde der Ofen kurz mit Argon gespült und die Fasern für drei Stunden bei 350 °C im Ölpumpenvakuum behandelt. Hierdurch konnte das PDLLA zerstört und die Zersetzungsprodukte entfernt werden. In dem sich bildenden Hohlraum der PPX-Röhrchen trat die Agglomeration zu größeren Aggregaten von Magnetit-Partikeln ein.

Die Untersuchung der entstandenen Fasern wurde mit dem TEM durchgeführt. Für die PPX beschichteten PEO / Magnetit - und die PDLLA / Magnetit - Kompositfasern ergab sich ein ähnliches Bild (Abb. 3.32, Abb. 3.33).

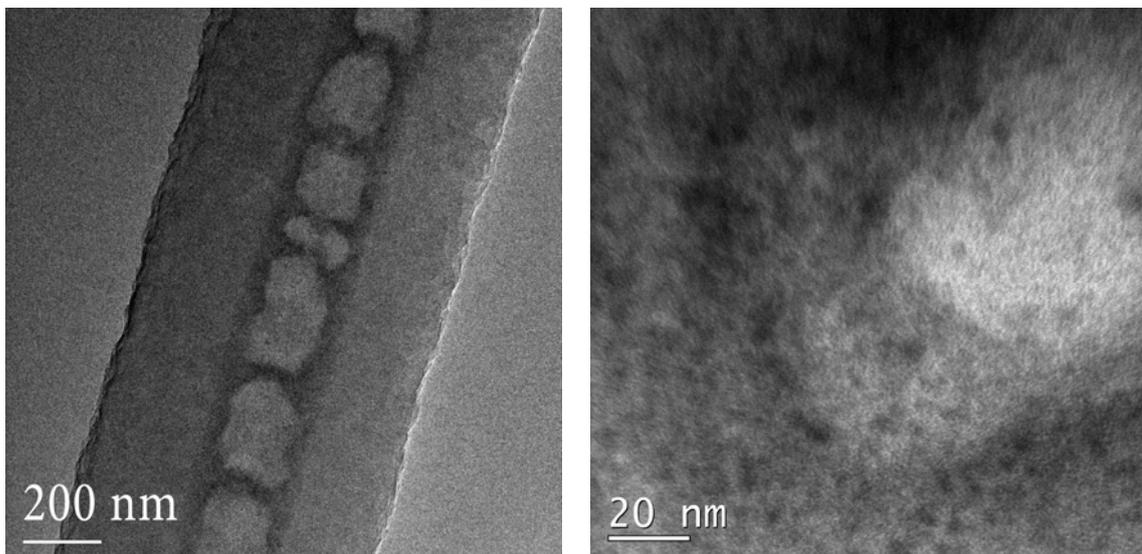


Abb. 3.32 PPX / PEO / Magnetit Kompositfaser mit PPX-Hülle, Vergrößerung der Entmischungsstruktur.

Im Falle der PEO-Fasern zeigten sich leiterähnliche Strukturen, die an aufgereichte Tropfen erinnerten. Bei hoher Vergrößerung kann man im rechten Bild erkennen, dass in den dunkleren Bereichen die Dichte der Magnetit Partikel sehr groß ist. Hier hat jedoch keine Agglomeration stattgefunden, sondern die einzelnen Partikel sind homogen in der Polymermatrix verteilt und liegen dadurch voneinander getrennt vor.

Die PPX beschichteten PDLLA-Fasern zeigten ein übereinstimmendes Muster (Abb. 3.33).

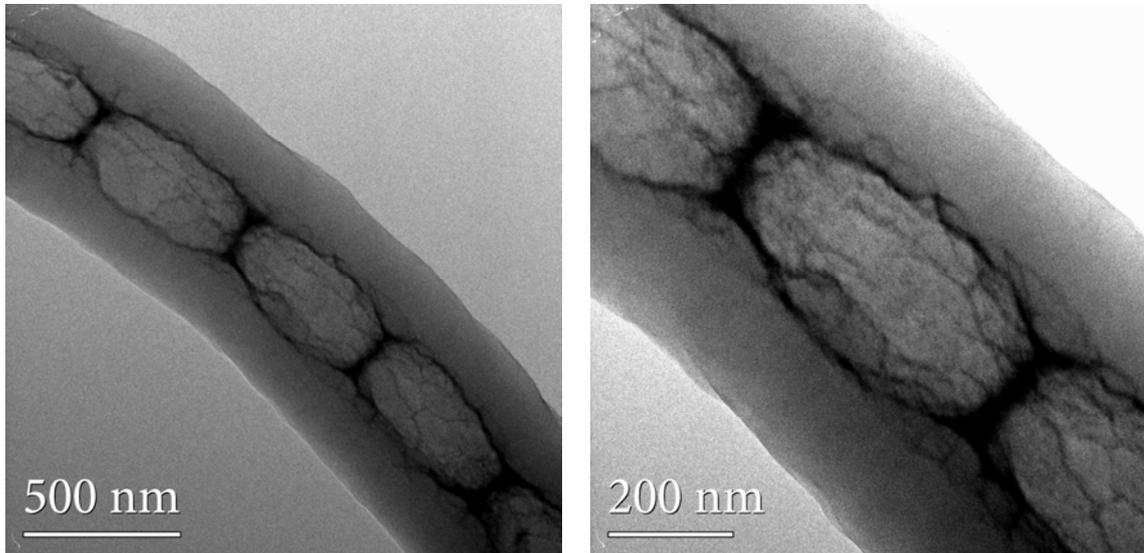


Abb. 3.33 PPX / PDLLA / Magnetit - Kompositfaser mit PPX Hülle, Vergrößerung der Entmischungsstruktur.

Auffällig ist die ausgeprägte Tropfenform. Im Gegensatz zu den geraden Innenwänden der PEO-Fasern scheint die PPX Hülle ausgebeult zu sein. Auch hier hatte keine Agglomeration der Magnetit Partikel stattgefunden, sie waren noch von der Polymermatrix umgeben.

Das Zustandekommen der Leiterstruktur bzw. die Bildung der Kompartimente ist auf den Zerfall der Kernfasern durch Aufschmelzen zu erklären. Bei Temperaturen von 300 °C sind beide Polymere oberhalb des Schmelzbereichs (PDLLA ist zwar nicht kristallin, aber bei einem Vergleich mit PLLA wäre der Schmelzbereich überschritten). Aufgrund der dann auftretenden Rayleigh-Instabilität zerfallen die Kernfasern in Tropfen.

Für solche Systeme ist bekannt, dass es dabei zu Entmischungen kommt und die Nanopartikel an bzw. in die Grenzflächen wandern.^[78-81]

Wird der PDLLA-Kern der Fasern entfernt, entsteht eine PPX-Hohlfaser mit agglomerierten Magnetit-Partikeln (Abb. 3.34).

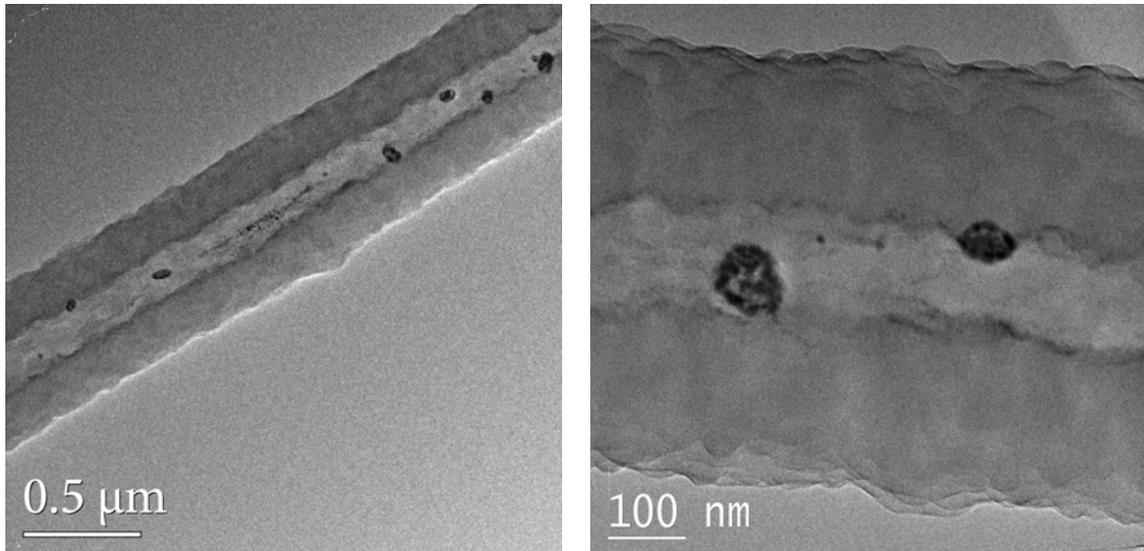


Abb. 3.34 PPX / PDLLA / Magnetit - Kompositfaser mit PPX Hülle nach Entfernen des PDLLA-Kerns, agglomerierte Magnetit-Partikel.

War die Zersetzung unvollständig, konnte der Übergang von agglomerierten zu noch in der Kernfaser dispergierten Magnetit Partikeln beobachtet werden (Abb. 3.35).

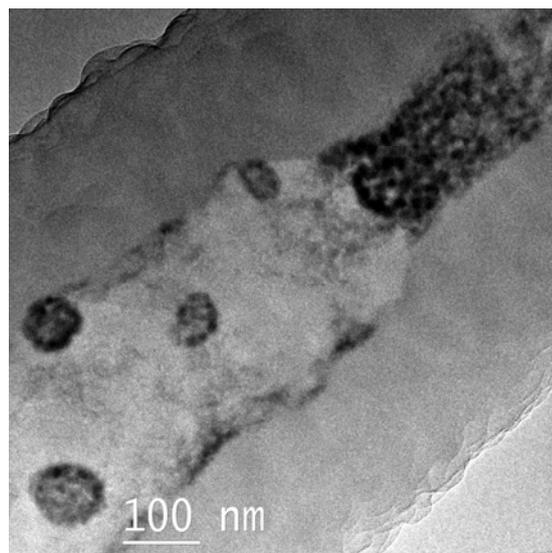


Abb. 3.35 PPX / PDLLA / Magnetit - Kompositfaser mit PPX-Hülle nach unvollständigem Entfernen des PDLLA-Kerns.

Cobalt-Precursor:

Die Reduktion erfolgte unter Wasserstoffatmosphäre. Die Proben wurden in 40 min auf 160 °C erhitzt, 10 min getempert und innerhalb von 20 min wieder abgekühlt.

Die PPX / PDLA / Co - Fasern wiesen nach der Reduktion keine innere Struktur auf, die auf eine Tropfenbildung hindeutet. Von den Partikeln wurde die poröse Oberflächenstruktur der PDLA-Fasern nachgebildet (Abb. 3.36).

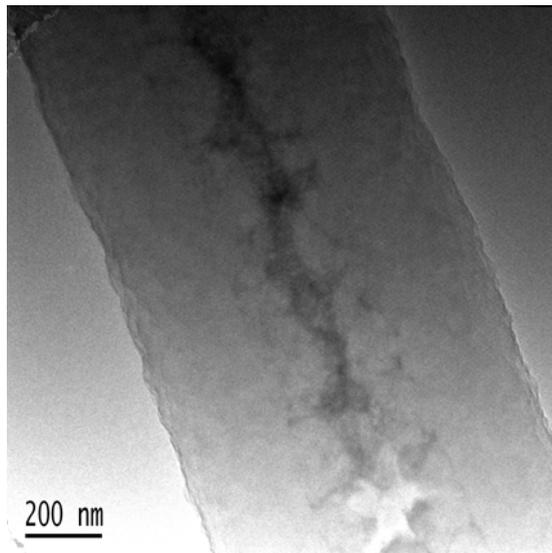


Abb. 3.36 PPX / PDLA / Co - Kompositfaser.

Auch bei Reduktionstests bei 300 °C war kein Zerfall der Kernfaser zu Tropfen festzustellen.

3.2.3.4. Magnetische Messungen

Zur Ermittlung der Blocking Temperatur wurden ZFC (zero field cooled) und FC (field cooled) – Messungen an den hergestellten Fasersystemen durchgeführt.

Abb. 3.37 zeigt die Messungen für die PEO / Magnetit - Fasern.

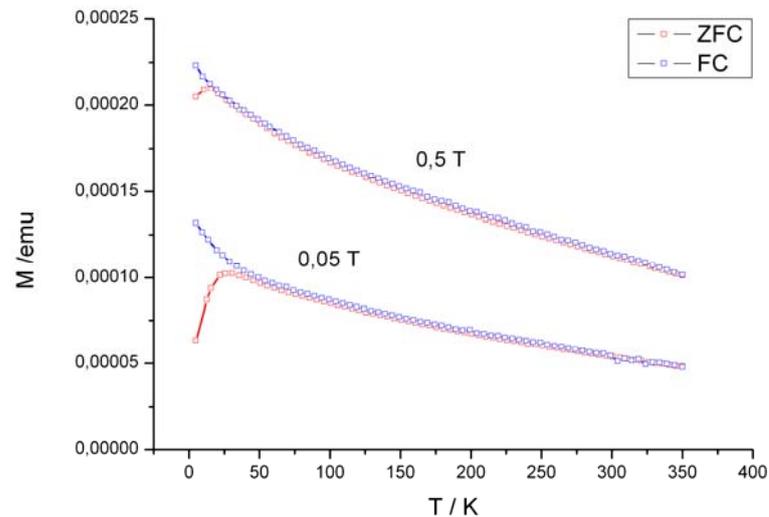


Abb. 3.37 FC und ZFC Magnetisierung der PEO / Magnetit - Fasern.

Die Blocking Temperatur beträgt ca. 30 K für die Messung bei 0,05 T und ca. 16 K bei 0,5 T.

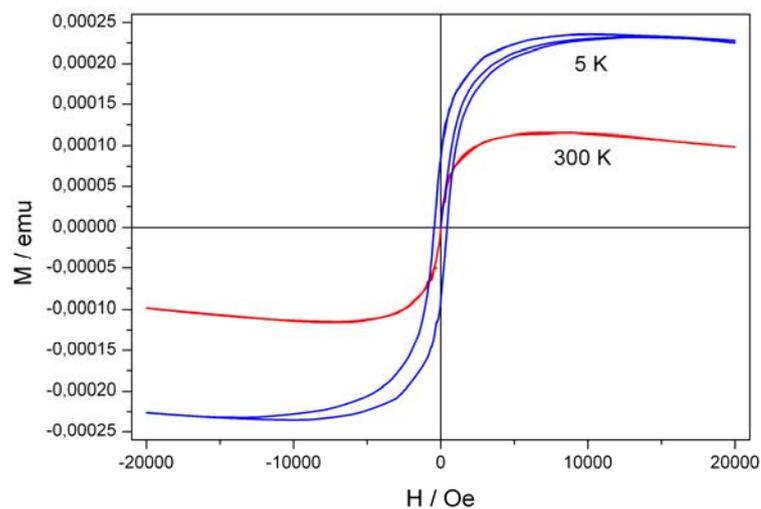


Abb. 3.38 Magnetische Hysterese bei 5 K und 300 K.

Unterhalb der Blocking Temperatur zeigt das Material eine deutliche Hysterese bei 5 K, während es bei 300 K superparamagnetisch ist (Abb. 3.38).

Die Messungen für die PDLLA / Magnetit - Fasern waren ähnlich (Abb. 3.39).

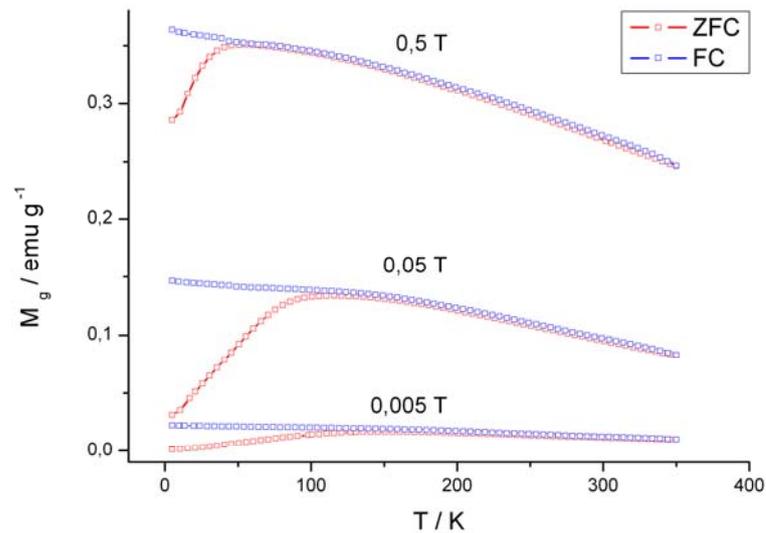


Abb. 3.39 FC und ZFC Magnetisierung der PDLLA / Magnetit - Fasern.

Die Blocking-Temperatur betrug ca. 150 K für die Messung bei 0,005 T, ca. 110 K bei 0,05 T und 50 K bei 0,5 T. Nach diesen Messergebnissen sind die Partikel in den PDLLA-Fasern größer geworden als in den PEO Fasern.

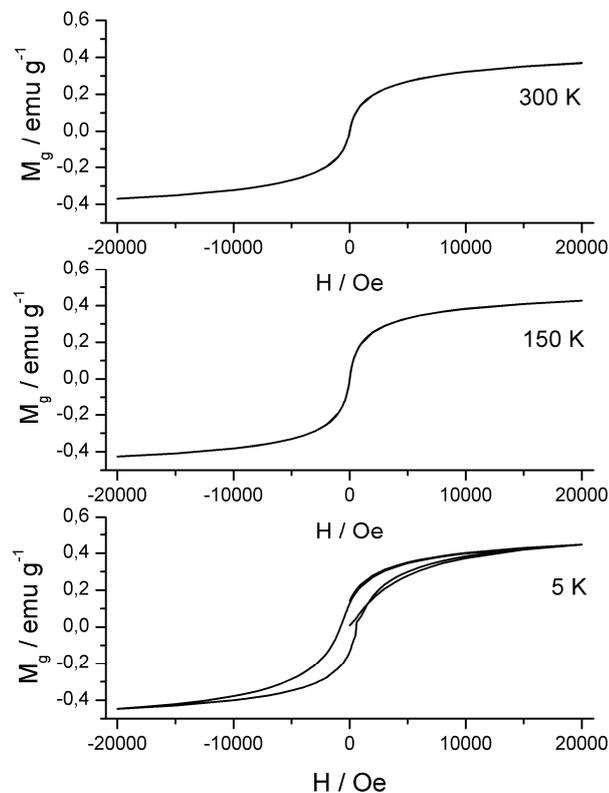


Abb. 3.40 Magnetische Hysterese bei 300 K, 150 K und 5 K.

Die feldabhängige Messung zeigte auch bei 150 K noch superparamagnetisches Verhalten (Abb. 3.40). Die Lage des Maximums der temperaturabhängigen ZFC-Messung bei 0,005 T war aufgrund der Breite ungenau und somit die Bestimmung der Blocking Temperatur nur vage.

Die durch Entfernen des Polymer-Kerns als ferromagnetisch ausgelegten PPX / PDLLA / Magnetit - Fasern zeigten in den temperaturabhängigen Messungen keine Blocking-Temperatur. In feldabhängigen Messungen wurde auch bei 300 K magnetische Remanenz festgestellt (Abb. 3.41).

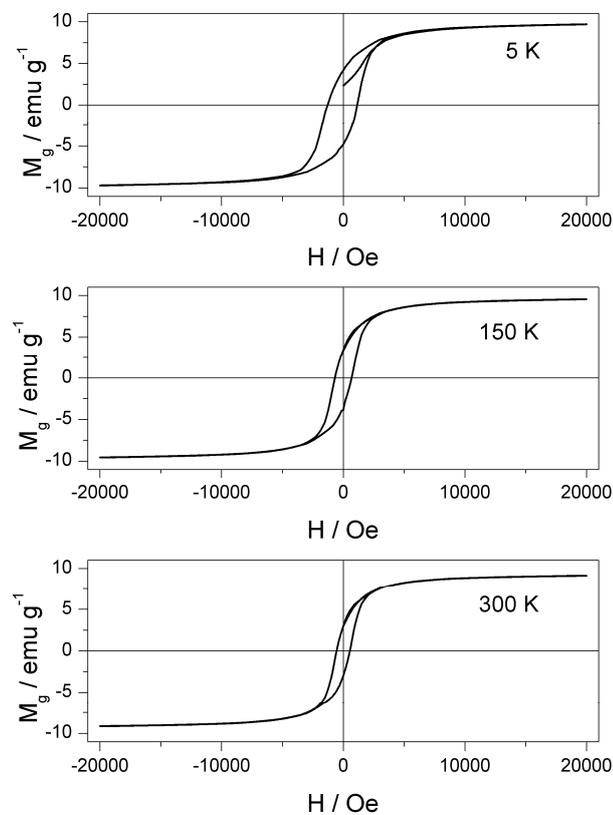


Abb. 3.41 Magnetische Hysterese bei 5 K, 150 K und 300 K.

Die Agglomeration der Magnetit Partikel führte folglich zur Ausbildung mehrerer Domänen und/oder zu ausreichend Anisotropie, so dass die thermische Energie nicht mehr für das Umklappen der Spins ausreichte.

Bei den temperaturabhängigen Messungen der PPX / PDLLA / Co - Fasern war keine Blocking Temperatur festzustellen. Die feldabhängigen Messungen ergaben aufgrund der geringen Partikelbeladung nur undeutliche, stark von der diamagnetischen Umgebung überlagerte, Hystereseschleifen. Zur besseren Messbarkeit wäre ein höherer

Cobaltanteil nötig gewesen, aufgrund der dann entstehenden größeren Partikel hätte dies dann zu ferromagnetischen Fasern geführt (vgl. Abschnitt 3.2.4)

3.2.4. Ferromagnetische Metall-Nanofasern

Für Anwendungen mit hoher magnetischer Remanenz sollten ferro- und ferrimagnetische Metalldrähte bzw. Metalloxidfasern hergestellt werden, wobei erstere ebenfalls elektrisch und thermisch leitend sein sollten. Um dies über das Elektrosplein-Verfahren zu erreichen, musste eine sehr hohe Salzkonzentration mitversponnen werden, damit die Partikel nach der Reduktion zusammengesintert werden konnten. Anschließend musste das Matrixpolymer, in diesem Fall die Templatfaser, entfernt werden.

Anwendungen für ferromagnetische Drähte könnten u. a. in den Bereichen der magnetischen Datenspeicherung (perpendicular recording) sowie der Sensortechnik liegen.^[82, 83]

Denkbar wäre auch die Verwendung als Mikromanipulatoren z. B. für biologische Anwendungen.^[84]

Als Materialien wurden Cobalt, Nickel und Eisen gewählt, sowie die Eisenoxide Fe_2O_3 (Hämatit) und Fe_3O_4 (Magnetit).

Die Herstellung solcher Drähte ist bislang hauptsächlich über Elektro-Depositions-Verfahren in porösen Membranen erfolgt. Xia et al haben als erste das Elektrosplein-Verfahren genutzt, um über das Sol-Gel-Verfahren rein anorganische ferrimagnetische Nickelferrit (NiFe_2O_4) - Fasern herzustellen und daran magnetische Messungen durchzuführen.^[85] Zhu et al stellten antiferromagnetische Hämatit-Fasern über das Verspleinen von PVA mit Eisenacetat und anschließendem Calcinieren dar.^[86] Die Fasern zeigten teils superparamagnetisches, teils antiferromagnetisches Verhalten.

3.2.4.1. Darstellung von Cobaltdrähten

Cobalt weist von allen bekannten Ferromagnetika mit 1121 °C die höchste Curie-Temperatur auf, der Schmelzpunkt liegt bei 1495 °C. Dies macht das Metall insbesondere für die Darstellung in nm-Dimensionen attraktiv.

Als erstes System zur Darstellung von Cobaltdrähten wurde die Kombination PDLLA als Polymer und Cobaltcarbonyl als Precursor verwendet (s.o.). Die Masse an Cobalt nach

der Reduktion musste etwa der Masse an Kernfaserpolymer entsprechen, um durchgehende Drähte zu erhalten. Versponnen wurden Lösungen aus 4 % PDLLA mit 12 % und 16 % Zusatz an Cobaltcarbonyl auf Aluminiumrahmen.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 3.42 zeigten bisher nicht aufgetretene Strukturen.

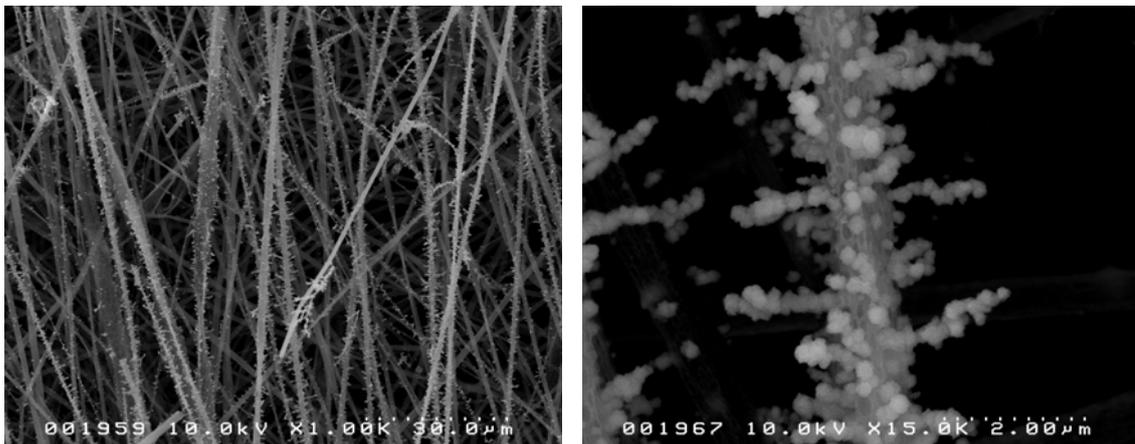


Abb. 3.42 PDLLA (4 %) / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (16 %) - Kompositfasern.

Die Fasern hatten eine stacheldrahtartige Struktur, die aus der porösen Oberfläche aus den Poren herausgewachsen war. Die Fasern selbst hatten die für PDLLA übliche durch Phasenseparation entstehende Morphologie. Um festzustellen, aus welchem Material die „Stacheln“ bestanden, wurden die Fasern mit PPX beschichtet und bei 280 °C in Wasserstoffatmosphäre reduziert (Abb. 3.43).

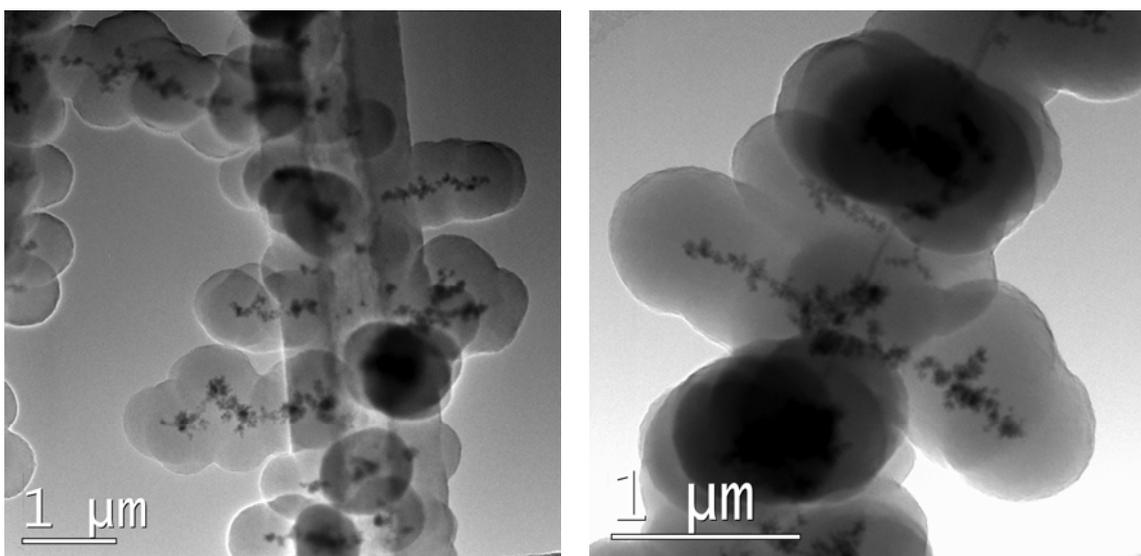


Abb. 3.43 PPX / PDLLA / Co - Kompositfaser.

Nach der Reduktion in der PPX-Hülle wurde ersichtlich, dass die „Stacheln“ aus Cobalt-carbonyl bestanden. In der eigentlichen Kernfaser hingegen war nur ein geringer Kontrast zu sehen, was auf einen geringen Anteil an Cobalt-Partikeln schließen lässt. Welche Ursachen für die Ausbildung der „Stacheln“ verantwortlich sind, wurde nicht klar. Der Prozess muss während des Spinnvorgangs in sehr kurzer Zeit abgelaufen sein.

3.2.4.1.1 Auswahl des Systems

Für die Drahtherstellung musste eine neue Polymer / Cobaltsalz - Kombination gefunden werden. Aufgrund der Unlöslichkeit der meisten Precursor in organischen Lösungsmitteln, konnte nur ein Polymer verwendet werden, das in Wasser und/oder kurzkettigen Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol oder deren Gemisch löslich war. Es musste aus recht niedrig konzentrierten Lösungen verspinnbar sein, damit die Salzkonzentration nicht zu groß wird. Die Fasern sollten einen geringen Durchmesser besitzen und frei von Beads sein. Des Weiteren waren eine hohe Zersetzungstemperatur und ein hoher Schmelzbereich wichtig, weil die Templatfaser nicht frühzeitig abbauen oder mit anderen verschmelzen durfte. Als letzte Bedingung durfte bei der thermischen Zersetzung des Polymers kein, oder nur ein sehr geringer Rückstand verbleiben. Diese Vorgaben wurden von zwei getesteten Polymeren gut erfüllt (Abb. 3.44).

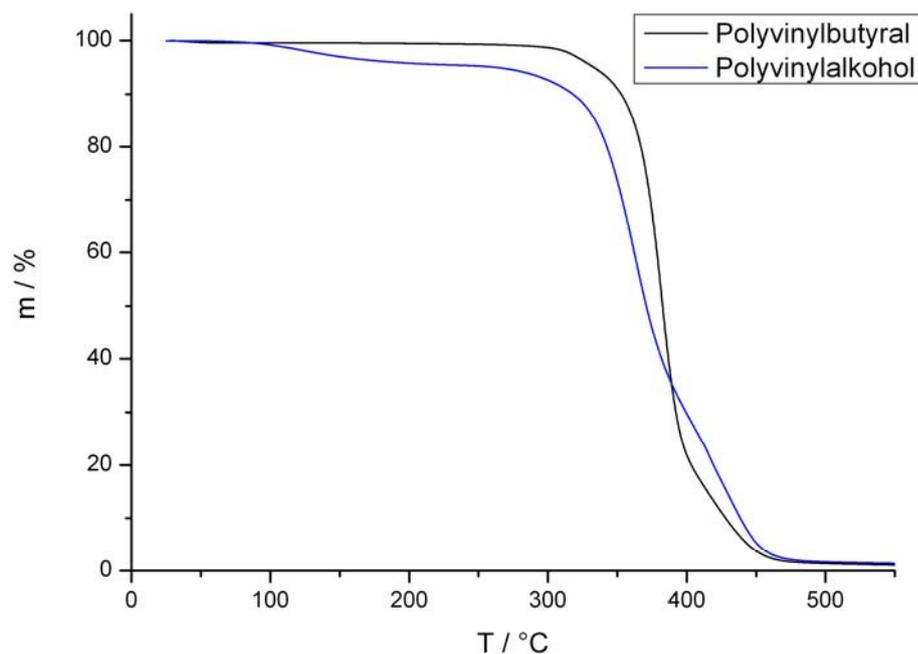


Abb. 3.44 TGA-Untersuchung von PVA und PVB unter Wasserstoff.

Polyvinylbutyral (PVB) ergab beim Verspinnen dünnere Fasern und wurde deshalb als Templatpolymer ausgewählt.

Als Cobalt-Precursor standen drei Salze in der engeren Auswahl: das Acetat, das Chlorid und das Nitrat. In Abb. 3.45 sind die TGA-Messungen dargestellt.

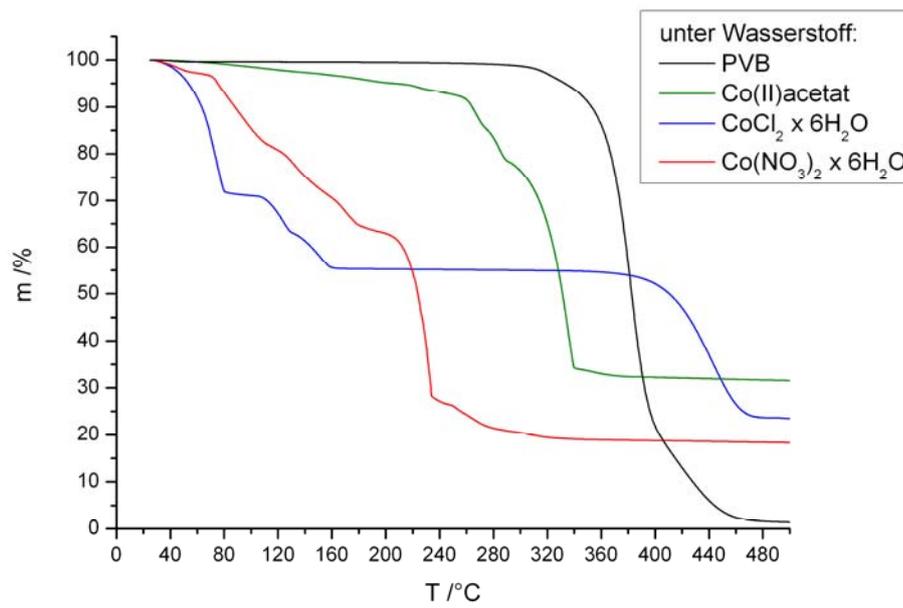


Abb. 3.45 TGA Messungen der relevanten Cobalt Salze unter Wasserstoff.

Trotz des höchsten Metallanteils wies das Acetat keine ausreichende Löslichkeit auf. Daher wurde zunächst Cobaltchlorid verwendet.

3.2.4.1.2 Verspinnen und Entwickeln der Fasern zu Drähten

Obwohl das Cobaltchlorid erst oberhalb der Zersetzung des Polyvinylbutyrals vollständig zum Metall reduziert wird, wurden hiermit Spinnversuche unternommen.

Eine Lösung von 4 % PVB in einem Lösungsmittelgemisch von 70 % Isopropanol und 30 % Wasser mit einem Zusatz von 15 % wasserfreiem Cobaltchlorid ergab gute beadfreie Fasern. Verspinnen wurde auf Siliziumwafer-Bruchstücke. Die hohe Salzbeladung führte zu leitfähigen Fasern, wodurch während des Spinnvorgangs Kurzschlüsse zwischen den Hochspannungselektroden auftraten. Die Fasern ließen sich nicht auf der Gegenelektrode abscheiden, sondern spannten immer ein Netzwerk, das von der Gegenelektrode nach oben wuchs und gelegentlich „abgewischt“ werden musste.

Die entstandenen Fasern wurden im Röhrenofen unter Wasserstoff reduziert. Dazu wurde die Probe auf dem Siliziumträger in einer Stunde auf 550 °C erhitzt, drei Stunden getempert und innerhalb von drei Stunden abgekühlt.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 3.46 zeigen die erhaltenen Strukturen.

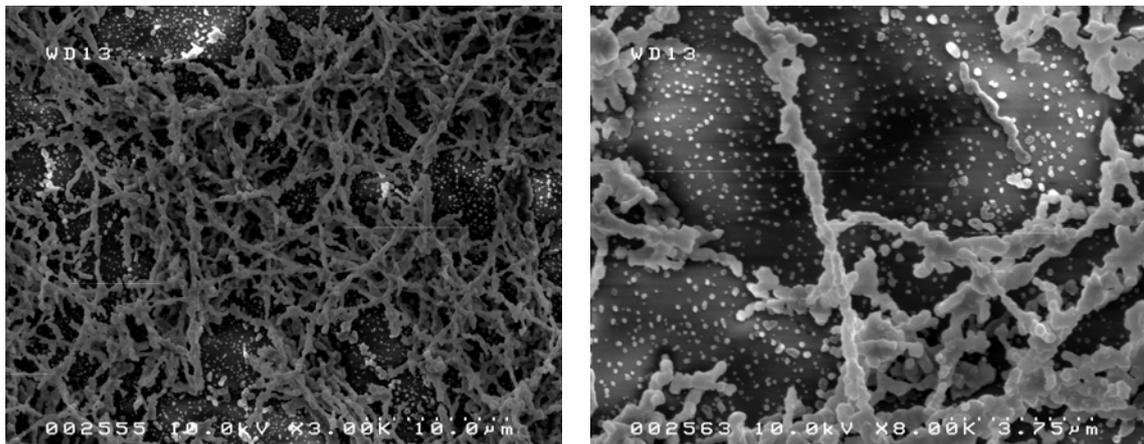


Abb. 3.46 Cobaltdrähte aus PVB / CoCl_2 - Kompositfasern.

Es ist zwar eindeutig noch die Faserstruktur erkennbar, aber die bereits vor der eigentlichen Reduktion zum Cobaltmetall einsetzende thermische Zerstörung der Fasern führt zu Bruchstücken und Verdickungen.

Somit blieb das Cobaltnitrat als bester Precursor übrig, da dessen Zersetzungstemperatur unterhalb der des PVBs liegt.

Die Fasern wurde aus einer 5 %igen Lösung von PVB in dem LM Gemisch 80 % Isopropanol, 20 % Wasser unter Zusatz von 25 % Cobaltnitrat versponnen. Da das Verspinnen auf Aluminiumrahmen aufgrund der starken Aufladung nicht möglich war, wurden die Fasern während des Spinnens aufgewickelt. Hierzu wurden bei einem Elektrodenabstand von ca. 30 cm etwa 30-35 kV Spannungsdifferenz angelegt und die sich zwischen Kanüle und Gegenelektrode aufspannenden Fasern von Hand auf einen Rahmen aufgewickelt. Zur Isolation war der Rahmen am Ende eines Kunststoffstabes angebracht.

Eine bessere Möglichkeit war das Verspinnen auf Aluminiumfolie auf Walze bei einem Elektrodenabstand von ca. 8 cm und einer Spannungsdifferenz von +17 kV an der Kanüle gegen -1kV bis -3 kV. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3200 Umdrehungen pro Minute wurden ausreichend Luftverwirbelungen erzeugt, so dass die Fasern keine dauerhafte Überbrückung der Elektroden erzeugen konnten. So wurden orientierte Faserfliese von gleichmäßiger Dicke erzeugt. Bei zu geringem Elektroden-

abstand und/oder zu hoher Luftfeuchtigkeit bildete sich ein zusammengeklebter Film von Fasern, der nicht mehr von der Aluminiumfolie abgezogen werden konnte.

Die so erzeugten Fasern waren von recht gleichmäßigem Durchmesser (Abb. 3.47).

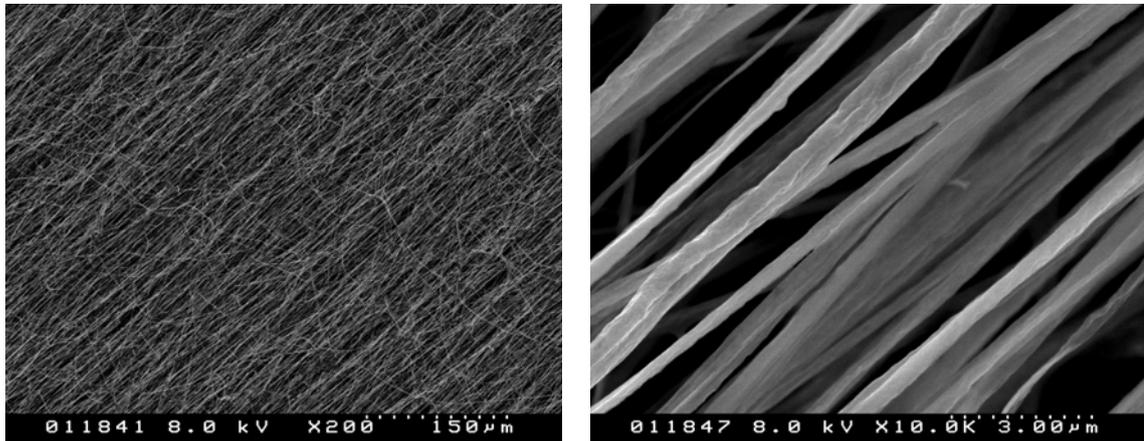


Abb. 3.47 PVB / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x6\text{H}_2\text{O}$ - Kompositfasern auf Walze gesponnen.

Im linken Bild sind einige Fasern zu erkennen, die quer zur Orientierung liegen. Dies ist nur an der Oberfläche, also am Ende des Spinnprozesses, oder während der Probenvorbereitung für das REM aufgetreten. Damit spielten sie für die daran durchgeführten Messungen nur eine untergeordnete Rolle. Der Rest der Fasern wies eine gute Orientierung auf, wie das rechte Bild zeigt.

Die Fasern mussten bei erhöhter Luftfeuchtigkeit in einem Exsikkator aufbewahrt werden, um das Verkleben zu verhindern.

Die Weiterverarbeitung der Fasern erfolgte je nach Herstellung unterschiedlich. Die auf Rähmchen gesponnenen Fasern wurden mit diesen in den Röhrenofen gelegt, die auf die Walze gesponnenen wurden von der Aluminiumfolie als Streifen abgezogen und auf Objektträgern oder lose auf strukturierter Aluminiumfolie in den Ofen gelegt.

Um mit einer Spinnprobe möglichst viele Versuche durchführen zu können, konnten die Fasern auch direkt in TEM Grids (in diesem Fall Klappnetze) eingelegt werden, was die Untersuchung von Folgeschritten an der gleichen Probe erleichterte.

Für die im Wasserstoffstrom (einige Blasen pro Minute) erfolgende Reduktion wurde die Probe im Röhrenofen innerhalb von drei Stunden auf 550 °C erhitzt, für fünf Stunden getempert und anschließend innerhalb von sechs Stunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die so gewonnenen Drähte hatten eine glatte Oberfläche und wiesen keine Polymerreste oder amorphes Material auf (Abb. 3.48, Abb. 3.49).



Abb. 3.48 Cobaltdrähte reduziert aus PVB / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - Kompositfasern.

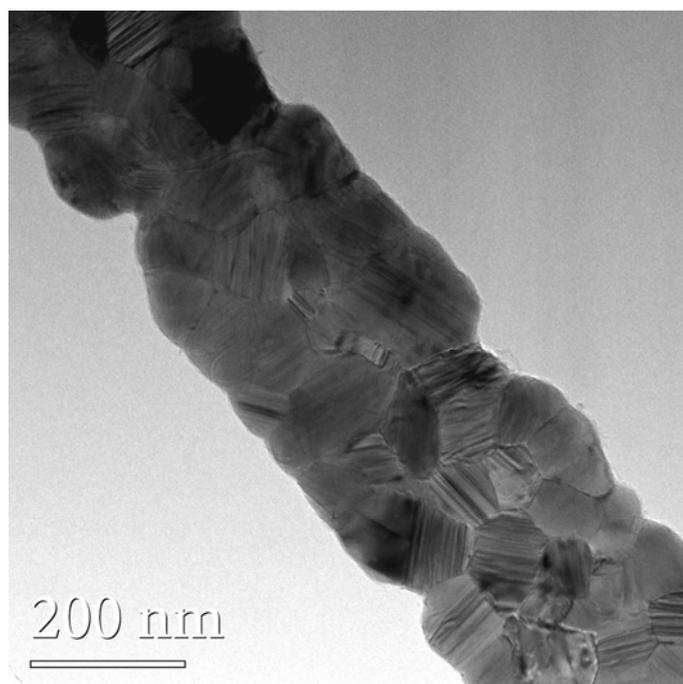


Abb. 3.49 Ausschnitt eines aus vielen Kristalliten gesinterten Cobaltdrahtes.

Die Drähte bestanden aus vielen zusammengesinterten Kristalliten, die die ursprüngliche Templatfaser nachbildeten. Die Reduktion des Nitrats zum Metall erfolgte deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur des PVBs, wodurch die einzelnen Partikel während des weiteren Aufheizens zusammengehalten wurden und damit der Sinterprozess noch innerhalb der vorgegebenen Faserform erfolgte.

Während der Behandlung im Röhrenofen trat eine starke Längskontraktion ein, die mehr als die Hälfte der Länge der ursprünglichen Polymerfasern betragen konnte.

Im REM sind die einzelnen großen Kristallite als Oberflächenstruktur erkennbar (Abb. 3.50).

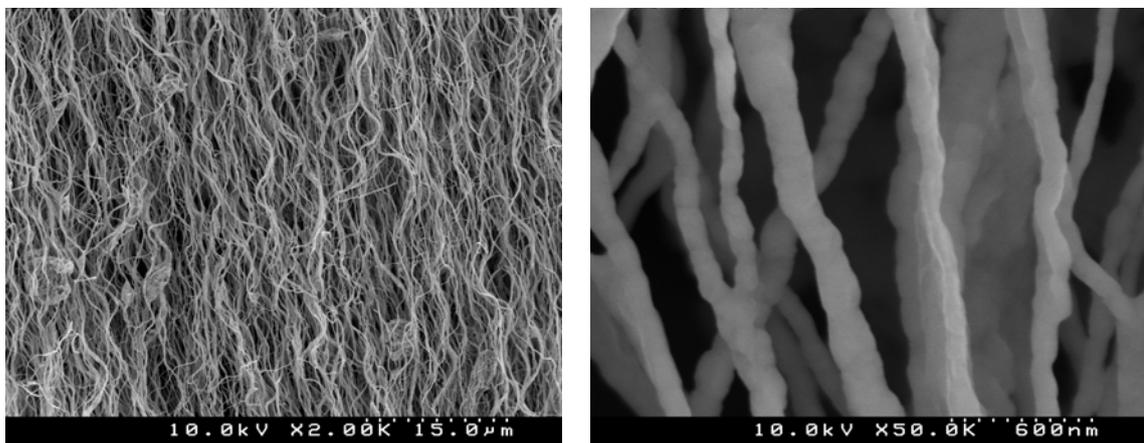


Abb. 3.50 Cobaltdrähte aus PVB / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - Kompositfasern.

Die linke Aufnahme zeigt einen größeren Ausschnitt von Cobaltdrähten, die aus orientiert versponnenen Fasern entwickelt wurden. Hier ist zu erkennen, dass ein Teil der Längenschrumpfung nicht auf den Volumenverlust an Polymer und Anionen zurückzuführen war, sondern teilweise auf die Verkrümmung der Fasern, die während der Reduktion und des Sinterprozesses eintrat.

Die Vorzugsorientierung blieb dennoch sehr gut erhalten.

3.2.4.1.3 Bildungsprozess der Drähte

Die einzelnen Schritte der Drahtentstehung wurden mit dem TEM untersucht.

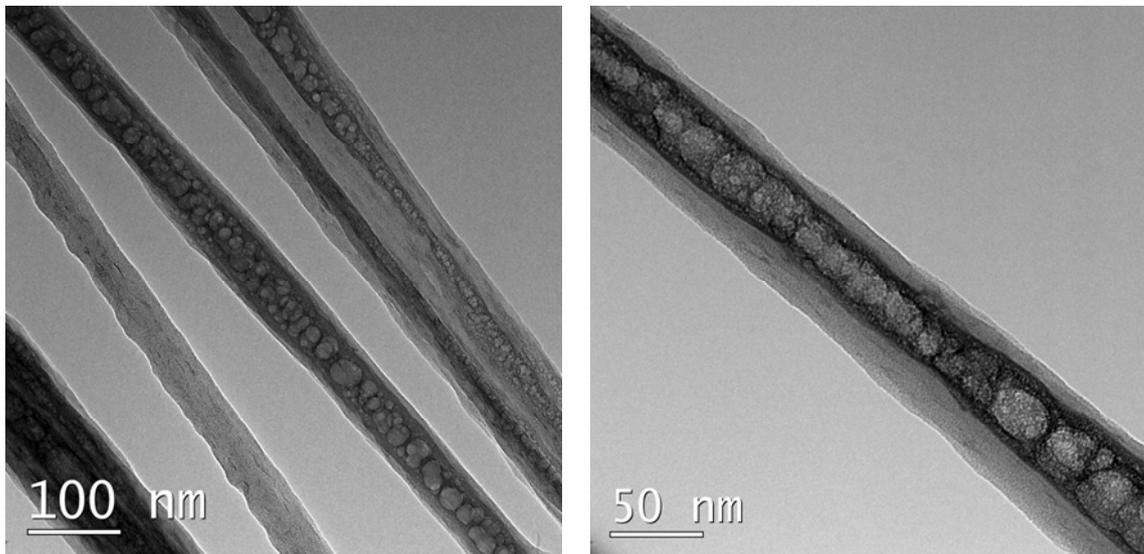


Abb. 3.51 PVB / Co(NO₃)₂ - Kompositfasern nach dem Spinnprozess.

Bereits während des Spinnprozesses fand eine Phasenseparation innerhalb der Fasern statt. Wie die linke Aufnahme (Abb. 3.51) zeigt, ergaben sich unterschiedliche Strukturen, überwiegend jedoch die mit einer hohen Salzkonzentration im Kern der Faser. Abb. 3.52 zeigt die Struktur nach der Reduktion bei 300 °C im Wasserstoffstrom.

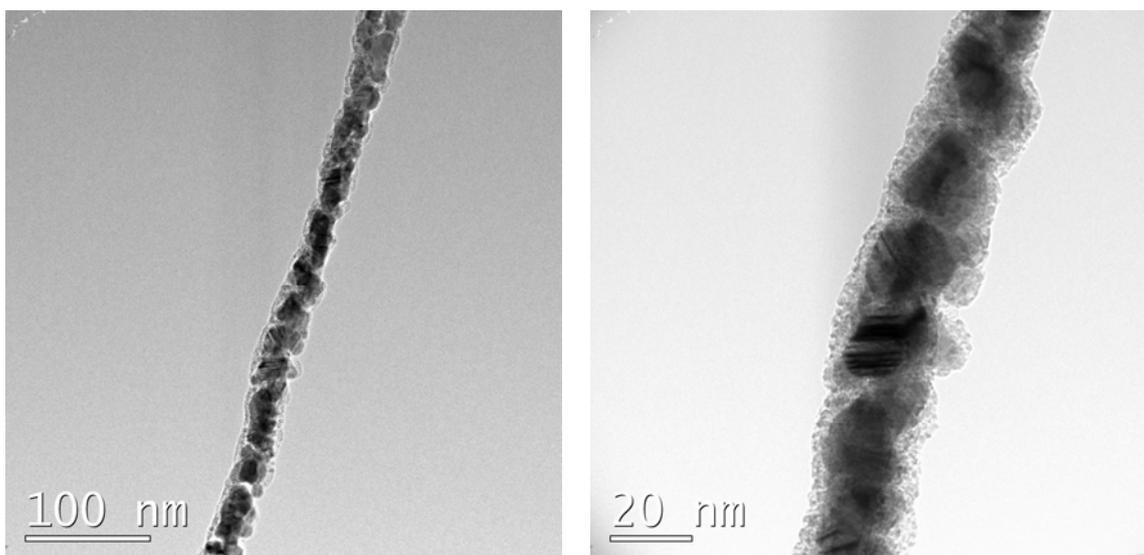


Abb. 3.52 PVB / Co - Kompositfasern nach der Reduktion.

Die Metallpartikel sind im Kern der Faser angeordnet und berühren sich, das Polymer bzw. dessen Überreste bilden eine Hülle darum und geben damit während des Sinterprozesses als Templat die Form für den Draht vor.

Durch das Tempern bei 550 °C erfolgte zum einen das Zusammensintern der einzelnen Partikel zu kompakten Drähten und zum anderen das Entfernen der Polymerrückstände.

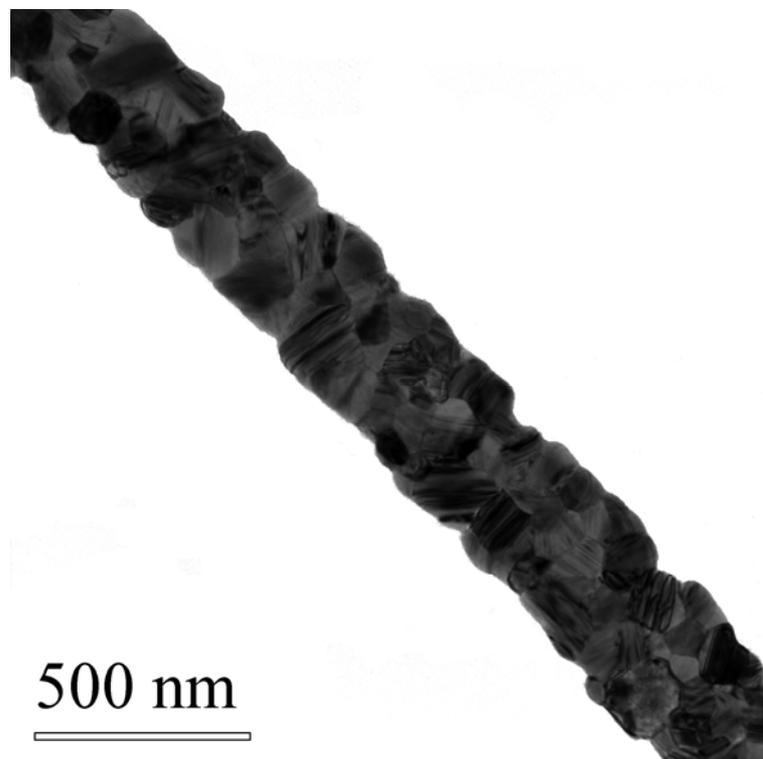


Abb. 3.53 Cobaltdraht nach der Reduktion und Sinterung.

Im TEM waren nach fünf Stunden Tempern im Wasserstoffstrom bei 550 °C keine amorphen Polymerreste mehr zu erkennen (Abb. 3.53).

3.2.4.1.4 XRD – Untersuchung

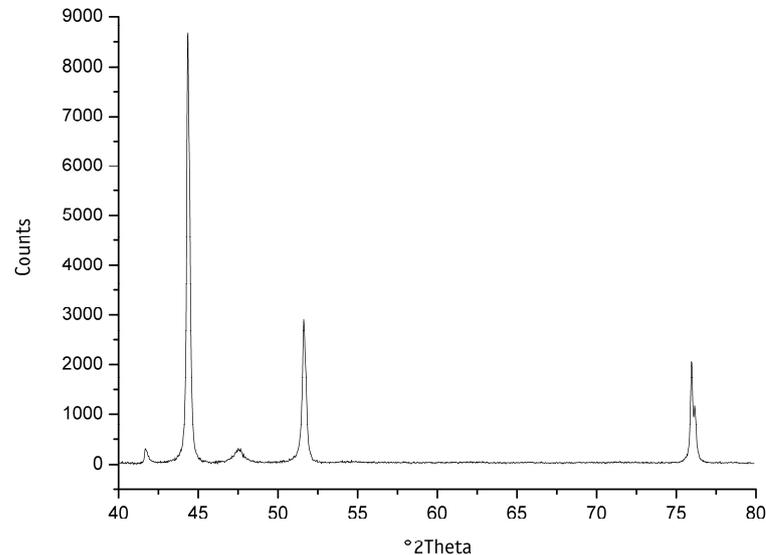


Abb. 3.54 XRD Spektrum der Cobaltdrähte.

Das Spektrum zeigt kristallines Cobalt in zwei Kristallstrukturen (Abb. 3.54). Die Rietveldanpassung ergab eine Zusammensetzung aus 74,2(4)% (m/m) kubischem (fcc, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, $a = 3,5459(2) \text{ \AA}$) und 25,8(4)% (m/m) hexagonalem (hcp, Raumgruppe $P63/mmc$, $a = b = 2,5038(9) \text{ \AA}$, $c = 4,093(5) \text{ \AA}$) Cobalt. Diese Werte unterscheiden sich nur sehr geringfügig von denen für Bulk-Material.^[87]

Die Berechnung nach der Scherrer-Gleichung aus Gauss-Fits des Spektrums ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 41 nm.^[88]

Für Bulk-Cobalt ist unterhalb von 400 °C die hexagonale Kristallstruktur (ϵ -Form) stabiler, oberhalb die kubisch flächenzentrierte α -Form. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 421,5 °C. Kleinere Korngrößen bevorzugen die α -Form und führen zu deren Stabilität auch bei Raumtemperatur.^[89] Dies gilt ebenfalls für Drähte mit sehr kleinen Durchmessern.^[49, 90]

3.2.4.1.5 Magnetische Messungen – SQUID

Für magnetische Messungen wurde zunächst eine auf Rahmen gesponnene, unorientierte Fasermatte nach dem oben beschriebenen Verfahren zu Drähten verarbeitet.

Untersucht wurde das feldabhängige Verhalten (Abb. 3.55).

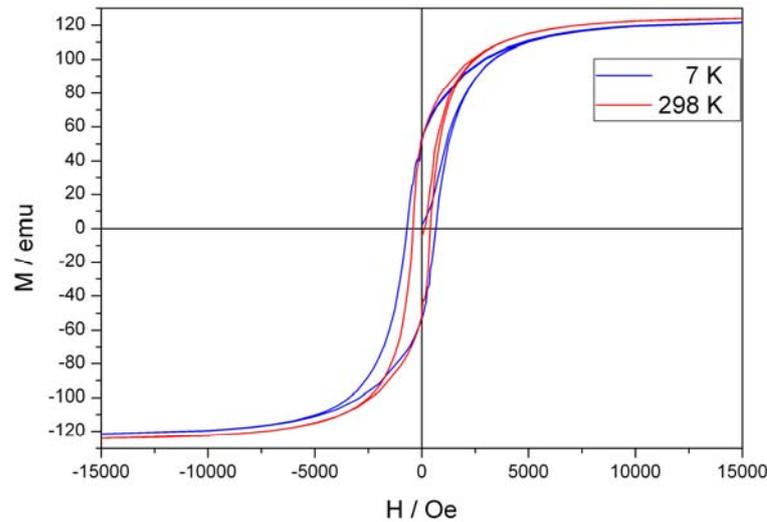


Abb. 3.55 Magnetische Hysterese unorientierter Cobaltdrähte.

Die Drähte zeigten deutliches ferromagnetisches Verhalten. Bei Raumtemperatur betrug die Remanenz 52 emu und die Koerzitivfeldstärke 450 Oe. Die Sättigungsmagnetisierung wurde erreicht bei ca. 1,5 T und liegt bei 125 emu. Bei 7 K lag die Koerzitivfeldstärke mit 700 Oe aufgrund der stark herabgesetzten thermischen Anregung höher. Cobalt Bulk-Material erreicht die Sättigungsmagnetisierung bei 1,79 T.

Von Interesse war nun festzustellen, wie sich orientierte Cobaltdrähte im magnetischen Feld verhalten. Es sollte sich ein unterschiedliches Magnetisierungsverhalten parallel und senkrecht zu den Drahtachsen beobachten lassen.^[47, 49, 54]

Hierzu wurden unter möglichst optimalen Bedingungen auf Walze versponnene Fasern zu Drähten reduziert und bei Raumtemperatur (298 K) feldabhängige Messungen vorgenommen. Das $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Drahtflies wurde mit den Drahtachsen einmal parallel und einmal senkrecht zur in Fliese ebene liegenden Feldrichtung eingebaut. Die Messungen brachten ein stark richtungsabhängiges Ergebnis (Abb. 3.56).

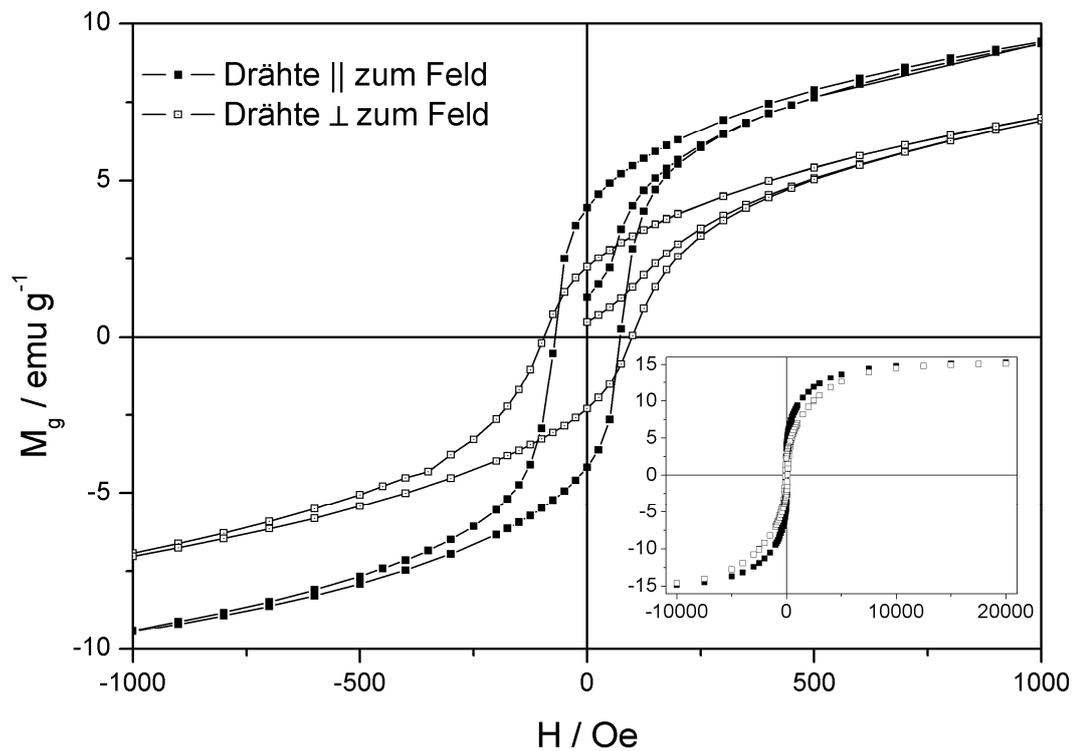


Abb. 3.56 Magnetische Hysterese orientierter Cobaltdrähte. Das Inset zeigt die Kurve über den gesamten Messbereich.

Die Messung der Drähte parallel zum Feld ergab eine Remanenz von $4,2 \text{ emu g}^{-1}$ und eine Koerzitivfeldstärke von 72 Oe .

Bei senkrechter Orientierung zueinander ergaben sich für die Remanenz $2,3 \text{ emu g}^{-1}$ und eine Koerzitivfeldstärke von 100 Oe .

Für beide Ausrichtungen ist die Sättigungsmagnetisierung gleich bei $15,3 \text{ emu g}^{-1}$.

Der Anstieg der Magnetisierung bei der Ausrichtung der Drähte parallel zum Feld ist deutlich steiler und die Sättigungsmagnetisierung wird bei niedrigeren Feldstärken erreicht. Es ist leichter, alle Spins parallel entlang der Drahtachse auszurichten, dies ist aufgrund der Formanisotropie die Easy-Axis. Das entstehende magnetische Streufeld ist gering. Daher ist auch die Remanenz verglichen mit der senkrechten Ausrichtung größer.

Bei der Ausrichtung der Drähte senkrecht zum Feld müssen bei der Änderung der Feldrichtung die Spins über die energetisch günstigere Orientierung parallel zur Drahtachse gedreht werden, was eine höhere Koerzitivfeldstärke zur Folge hat.

3.2.4.1.6 Leitfähigkeitsmessungen – LEEPS Mikroskop

Mit Hilfe eines Low Energy Elektron Point Source Mikroskops (LEEPS) wurden Messungen zur Leitfähigkeit an einem einzelnen Cobaltdraht durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde ein mit Gold bedampftes TEM Kupfergrid mit einer Suspension der Drähte in Alkohol benetzt. Das Lösungsmittel wurde verdampft, die Messung erfolgte im Hochvakuum.

Einzelne Drähte stehen über den Gitterlöchern über, d. h. sind an einem Ende mit dem Grid in Kontakt und an dem anderen frei. Mit einer Mikromanipulator-Spitze kann der überstehende Teil des Drahtes kontaktiert werden. Dies kann in unterschiedlichen Abständen zu dem Draht / Grid - Kontakt erfolgen und so durch Anlegen einer Spannung eine längenabhängige Messung des Widerstandes erfolgen. Ist der Anstieg des Widerstandes oder respektive der Abfall der Stromstärke linear, wie dies für Metalle zu erwarten ist, so gilt das Ohmsche Gesetz. Aus einer solchen Messung kann durch Extrapolation der Kontaktwiderstand berechnet werden.

Eine längenabhängige Messung konnte für den Cobaltdraht leider nicht durchgeführt werden, stattdessen nur an einer Kontaktstelle eine Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung, die Aufnahme einer I / V – Kurve (Abb. 3.57).

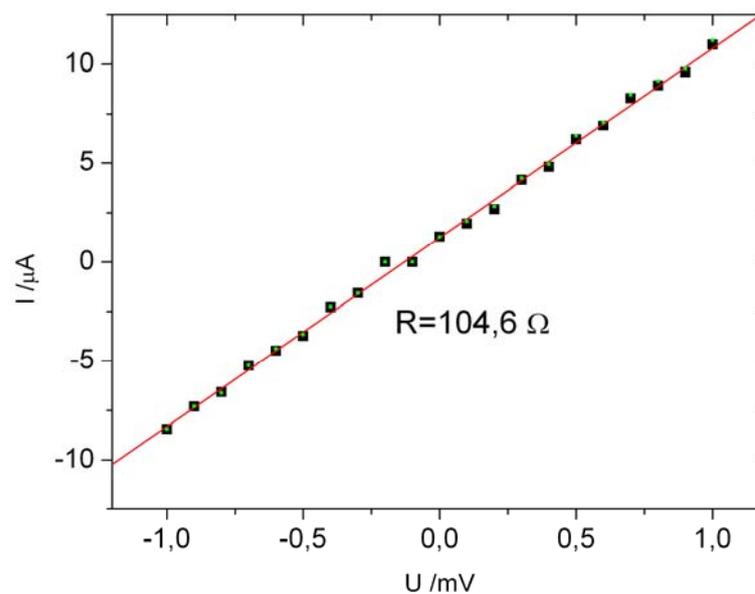


Abb. 3.57 I / V Messkurve an einem einzelnen Cobalt Draht.

Die lineare Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung in Kombination mit dem geringen Widerstand ist ein Zeichen dafür, dass ein metallischer Leiter vorliegt. Der Widerstand ist um den Faktor 10 bis 40 größer als der für das Bulk-Material zu erwartende Wert. Aus den durchgeführten Messungen konnte jedoch kein Rückschluss auf den Kontaktwiderstand zwischen Mikromanipulator-Spitze und Draht sowie Draht und Grid gezogen werden. Früher durchgeführte Messungen zeigten, dass diese bei ca. 10 Ohm liegen können.

Die entscheidende Aussage der Messung ist, dass die Cobaltdrähte gute elektrische Leitfähigkeit besaßen, die grob in der Größenordnung des Bulk-Materials liegt.

3.2.4.1.7 Isolation und Trennung der Drähte voneinander

Die Zusammenlagerung der Drähte innerhalb eines magnetischen Feldes oder aufgrund der Remanenz nach dessen Abschaltung ist u. U. unerwünscht. Auch für den Fall des Einsatzes der Drähte als elektrische Leiter ist es erstrebenswert, diese gegeneinander zu isolieren.

Um dies zu erreichen, wurden die Drähte nach dem Sinterprozess mit PPX beschichtet (Abb. 3.58).

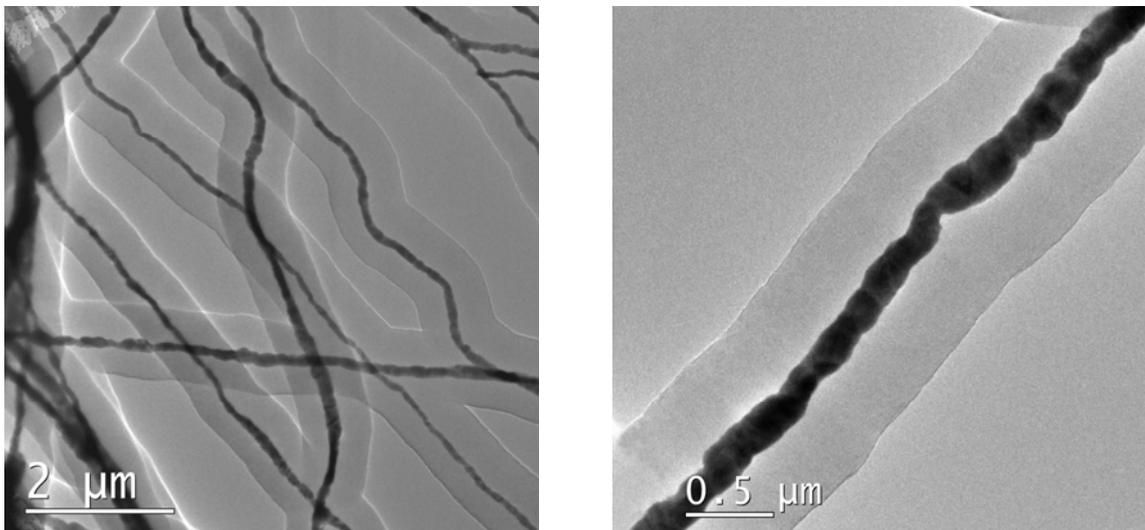


Abb. 3.58 PPX beschichtete Cobaltdrähte.

Durch die Beschichtung werden die einzelnen Drähte vollständig gegeneinander isoliert. Untersuchungen haben gezeigt, dass ab einer Schichtdicke von 500 nm eine porenfreie PPX Schicht vorliegt.^[91]

Mit deren Variation können auch die magnetischen Eigenschaften verändert werden, weil die magnetischen Wechselwirkungen der Drähte untereinander von deren Abstand abhängen und direkten Einfluss auf die Gesamtmagnetisierung eines Drahtensembles haben.^[40, 92, 93]

3.2.4.1.8 Variation des Drahtdurchmessers

Für unterschiedliche Anwendungen werden Drähte unterschiedlichen Durchmessers benötigt. Die Variation sollte über Veränderungen an der Spinnlösung erfolgen.

Dies konnte auf zwei Wegen geschehen:

1. Unveränderte PVB Konzentration, Veränderung der Salzmenge
2. Veränderung der PVB Konzentration bei gleichbleibendem Polymer / Salz Verhältnis

Bisher war aus 5 %iger PVB Lösung mit einem Zusatz der 5-fachen Menge Cobaltnitrat versponnen worden.

Das Verspinnen erfolgte nun aus 4 %iger Lösung von PVB aus dem Lösungsmittelgemisch 80 % Isopropanol, 20 % Wasser unter Zusatz von 12 % Cobaltnitrat. Dies entsprach nur noch einem dreifachen Salzüberschuss.

Das Ergebnis nach der Reduktion und dem Entfernen des Polymers zeigt Abb. 3.59.

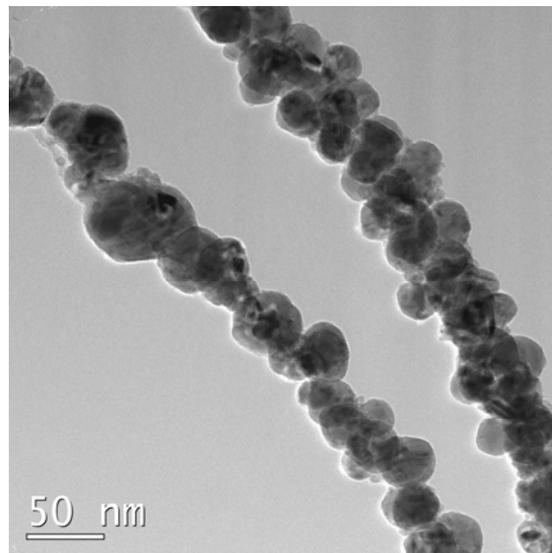


Abb. 3.59 Cobaltdrähte aus Fasern mit PVB / Salz - Verhältnis 1 zu 3.

Die Drähte waren nicht mehr kompakt zusammen gesintert, sondern bestanden aus einem recht losen Konglomerat von überwiegend sphärischen Partikeln. Im Anschluss wurde untersucht, ob durch ein sehr schnelles Aufheizen der Probe die Korngröße verkleinert werden kann, um wieder zu kompakten Drähten zu gelangen. Die Ergebnisse unterschieden sich jedoch nicht von dem obigen.

Für die zweite Möglichkeit der Einstellung der Durchmesser wurden vier Lösungen versponnen mit 3 %, 4 %, 5 % und 6 % Polymer in dem bekannten Lösungsmittel Gemisch und jeweils dem fünffachen Überschuss an Cobaltnitrat.

Alle Lösungen wurden auf Aluminiumfolie auf Walze versponnen und anschließend nach dem oben geschilderten Verfahren zu Drähten entwickelt (Abb. 3.60, Abb. 3.61).

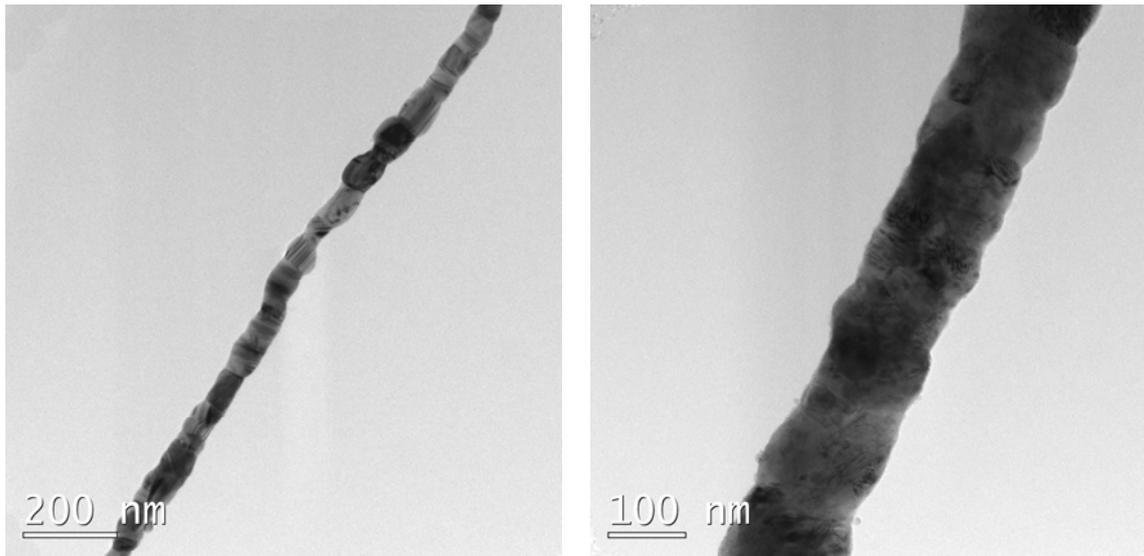


Abb. 3.60 Cobaltdrähte aus Fasern, versponnen aus 3 % PVB / 15 % Cobaltnitrat und 4 % PVB / 20 % Cobaltnitrat.

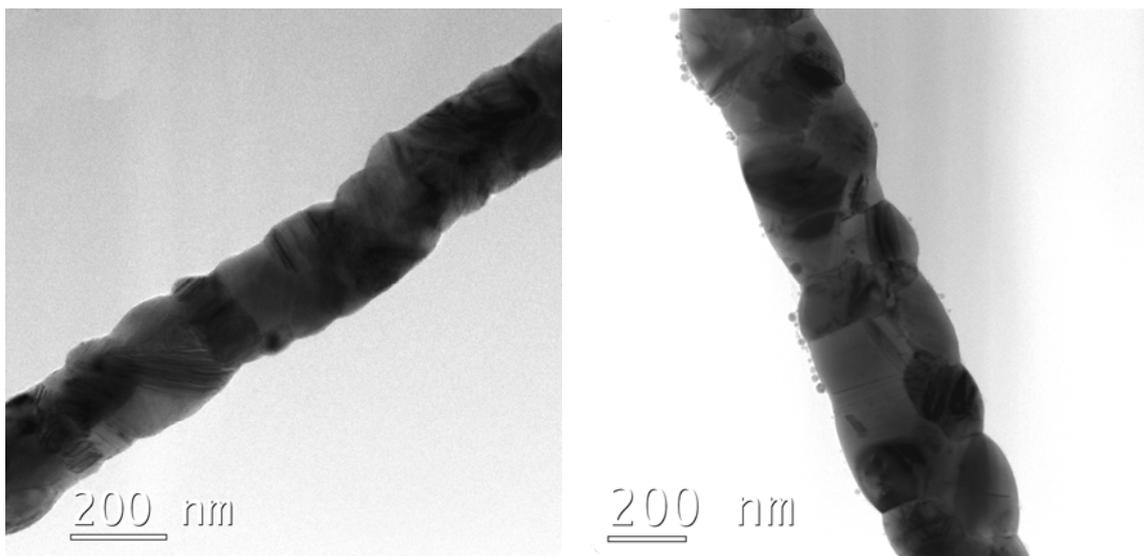


Abb. 3.61 Cobaltdrähte aus Fasern, versponnen aus 5 % PVB / 25 % Cobaltnitrat und 6 % PVB / 30 % Cobaltnitrat.

Auf den Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass mit höherer Polymerkonzentration die erwünschte Zunahme bzw. mit deren Verringerung eine Abnahme des Durchmessers erreicht werden konnte.

Die gezeigten Aufnahmen sind Beispiele aus einer vorhandenen Größenverteilung, die bei jeder der Konzentrationen gegeben war. Es gab jedoch keine großen Abweichungen. Die dünnsten erhaltenen Drähte aus der 3 %igen PVB Lösung hatten einen Durchmesser von knapp unter 30 nm und waren dennoch kompakt gesintert. Die dicksten Drähte aus der 6 %igen Lösung lagen bei einem Durchmesser um 700 nm.

Konzentrationen unterhalb von drei Prozent ließen sich nur noch schlecht verspinnen bzw. es dauerte sehr lange, ausreichend dicke Schichten zu erhalten. Konzentrationen größer als 6 % waren hochviskos und die Verspinnbarkeit auch mit Kanülen großen Durchmessers (> 0,6 mm) schwierig.

3.2.4.1.9 Optimierung der Drähte

Aufgrund von Untersuchungen an Kupferdrähten aus elektrogesponnenen Fasern (vgl. Kapitel über elektrische und thermische Anwendungen) sollte untersucht werden, ob eine Optimierung der Cobaltdrähte auf gleichem Wege möglich ist.^[94]

Von den nach obigem Verfahren hergestellten Drähten wurden EDX Messungen unter dem REM vorgenommen. Dazu wurde ein Drahtfließ auf einem blanken Aluminium-Probenteller mit Hilfe eines Metallringes festgeschraubt. Der Träger war zuvor gut gereinigt worden. Um den Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil bestimmen zu können wurde bei Beschleunigungsspannungen von 10 kV respektive 6 kV gearbeitet.

Die Messungen zeigten einen Kohlenstoffgehalt (m/m) von 1,45 % (6 kV) bzw. 1,65 % (10 kV) und einen Sauerstoffgehalt (m/m) von 3,25 % bzw. 3,56 %.

Ob der Kohlenstoff im Metall gelöst vorliegt oder an der Oberfläche, kann mit dem Verfahren genauso wie für den Sauerstoff nicht geklärt werden. Da die Ungenauigkeit der Methode bei leichten Elementen stark ansteigt, sagen die Zahlen nur etwas über die Größenordnung des Gehaltes an diesen Elementen aus. Es ist auch schwierig zu sagen, ob nicht ein Anteil durch Verunreinigungen der Probenkammer und des Probenträgers zustande gekommen ist.

Zur Verminderung des Kohlenstoffs, der aus dem Polymer stammte, musste eine vollständigere Zersetzung des PVBs durch eventuelle Voroxidation erfolgen. Zuvor wurden die Oxidations- und Reduktionstemperaturen von Cobalt-Nanopulver und Cobalt(II,III)oxid (Co_3O_4) bestimmt (Abb. 3.62).

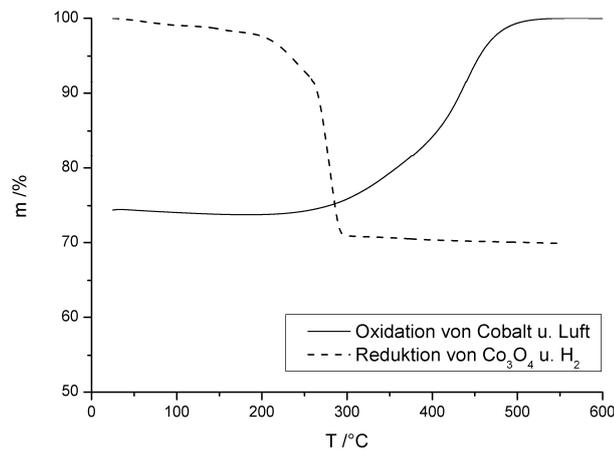


Abb. 3.62 TGA der Oxidation von Cobalt unter Luft und der Reduktion von Cobaltoxid unter Wasserstoff.

Aus dem Graphen war ersichtlich in welchem Bereich oxidativ gearbeitet werden musste und welche Reduktionstemperatur nötig war, um vom Cobaltoxid wieder zum Metall zu gelangen. Die Reduktion war bei 300 °C vollständig abgelaufen.

Als erstes wurden die Precursor-Kompositfasern einmal bei 120 °C und einmal bei 250 °C unter Luft vorbehandelt. Die Fasern färbten sich nach braun um und wurden sehr spröde.

Nach der Reduktion und dem Entfernen des Polymers bzw. dessen Zersetzungsprodukten zeigten sich unter dem TEM keine strukturellen Verbesserungen gegenüber der direkten Reduktion ohne Vorbehandlung. Die Drähte wiesen mehr Unregelmäßigkeiten auf, da offensichtlich die Faser während der Drahtbildung nicht mehr vollständig als Templat wirken konnte.

Die aus den bei 120 °C vorbehandelten Fasern entwickelten Drähte zeigten unter dem TEM eine vorher nicht beobachtete Struktur aus verschiedenen Korngrößen (Abb. 3.63).

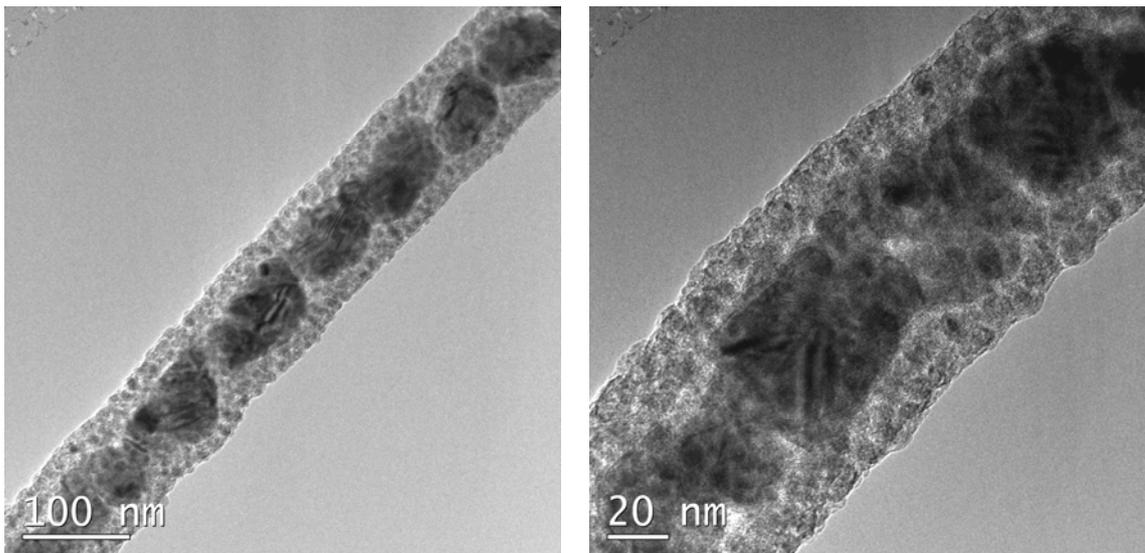


Abb. 3.63 Cobaltdrähte aus bei 120 °C u. Luft voroxidierten Fasern.

Der Kern der Drähte wurde wie bei der bisherigen Reduktionsmethode von großen Kristalliten gebildet, die hier allerdings von Metallpartikeln von ca. 10 nm Größe umschlossen waren. Dies gab den Drähten eine glatte Oberflächenmorphologie.

Der Weg wurde wegen des schlechteren Gesamtbildes der Drähte nicht weiter verfolgt.

Eine weitere Möglichkeit bestand darin, die Fasern direkt zu Cobaltoxidfasern zu oxidieren und so das Polymer oxidativ vollständig abzubauen. Dies hatte im Fall der Kupferdrähte gut funktioniert.^[94]

Die Kompositfasern wurden unter Luft in drei Stunden auf 550 °C erhitzt, fünf Stunden getempert und dann innerhalb von sechs Stunden abgekühlt. Das gleiche Programm wurde anschließend unter Wasserstoff für die Reduktion verwendet.

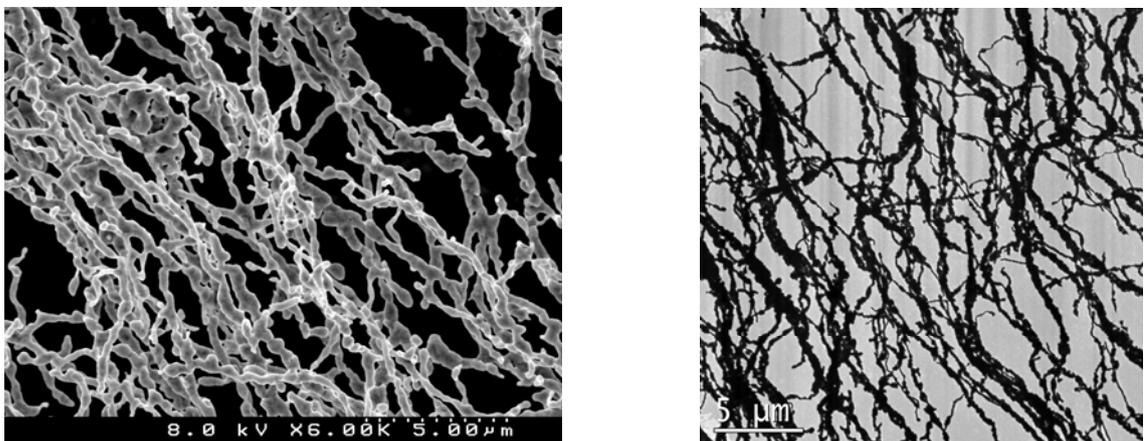


Abb. 3.64 Cobaltdrähte nach Voroxidation der Fasern.

Die Drähte waren zwar sehr gut kristallin und glänzend, aber die Struktur war weitgehend zerstört, wie Abb. 3.64 anhand einer REM und TEM Aufnahme zeigt.

Als dritte Möglichkeit bestand, die Fasern zu Drähten zu reduzieren, anschließend zu Metalloxid zu oxidieren und dann wieder zu reduzieren. Die Reduktion erfolgte nach dem oben beschriebenen Programm unter Wasserstoff, die Oxidation unter Luft bei 550 °C. Dann wurde in zwei Stunden auf 200 °C abgekühlt und auf Wasserstoff gewechselt, in zwei Stunden auf 550 °C erhitzt, fünf Stunden getempert und in sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

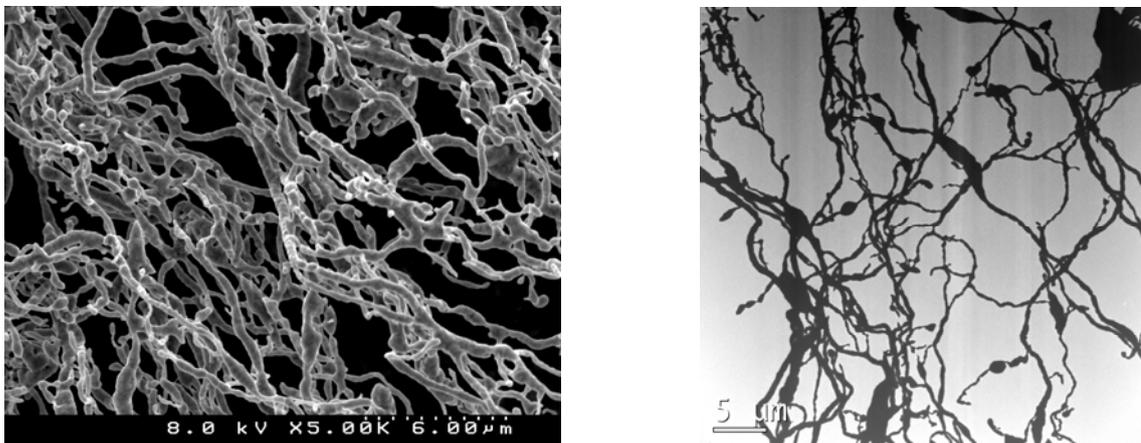


Abb. 3.65 Cobaltdrähte nach Reduktion der Fasern, Oxidation, Reduktion.

Das Ergebnis war ähnlich dem der direkt oxidierten Fasern. Die resultierenden Drähte waren zwar kristallin und metallisch glänzend, aber die Fasermorphologie war nur noch eingeschränkt vorhanden (Abb. 3.65, REM und TEM Aufnahme).

Abschließend ist festzustellen, dass im Falle der Cobaltdrähte die direkte Reduktion unter Entfernen des Polymers der Kompositfasern zum besten Ergebnis führte.

3.2.4.2. Darstellung von Nickeldrähten

Nickel ist ein wichtiges Legierungsmaterial insbesondere in der Herstellung von rostfreiem Stahl. Hier spielt es auch eine Rolle in Materialien für magnetische Anwendungen, wird aber nur sehr selten als reines Material eingesetzt. Nickel besitzt von den drei ferromagnetischen Metallen mit 631 °C die niedrigste Curie Temperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten ferromagnetische Nickel-Nanodrähte über den Elektrosinn-Prozess hergestellt werden.

3.2.4.2.1 Auswahl des Systems

Das System wurde parallel zu dem der Cobaltdrähte entwickelt, beide sind daher ähnlich.

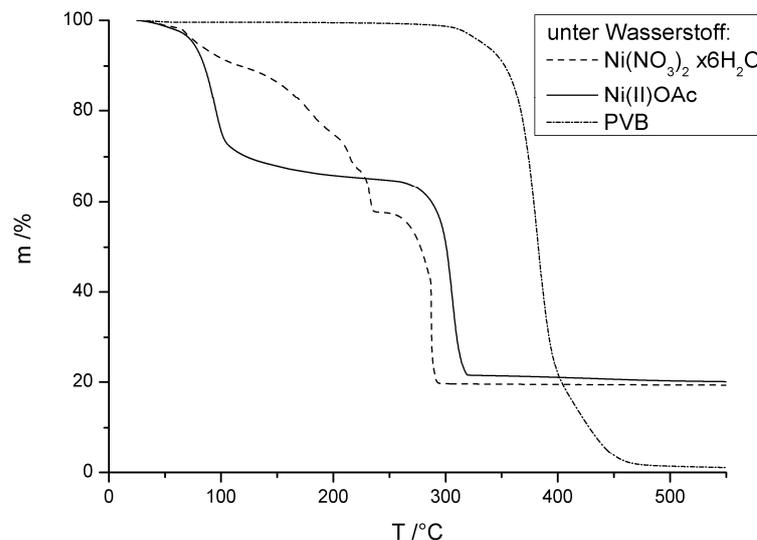


Abb. 3.66 TGA Messungen der Nickelsalze und von PVB unter Wasserstoff.

Wie die TGA-Messung zeigt (Abb. 3.66), werden Nickelnitrat und Nickelacetat deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur des PVBs reduziert und der Metallgehalt in den Salzen war nahezu gleich. Jedoch wies das Nickelacetat wie bei den Cobaltdrähten eine zu geringe Löslichkeit auf, um daraus Drähte herstellen zu können.

Die Drahtherstellung erfolgte daher mit Nickelnitrat.

3.2.4.2.2 *Verspinnen und Entwickeln der Fasern zu Drähten*

Die Fasern wurde aus einer 5 %igen Lösung von PVB in dem LM Gemisch 80 % Isopropanol, 20 % Wasser unter Zusatz von 25 % Nickelnitrat versponnen.

Die Spinnmethode, die Aufnahme der Fasern und die Spinnbedingungen sind mit denen der Cobaltfasern identisch (vgl. Abschnitt 3.2.4.1.2).

Die PVB / Nickelnitrat - Fasern waren leichter zu handhaben als die mit Cobaltnitrat, weil das Salz deutlich weniger hygroskopisch war und somit kein Verkleben der Fasern eintrat.

Die so erzeugten Fasern waren, wie Abb. 3.67 zeigt, von recht gleichmäßigem Durchmesser.

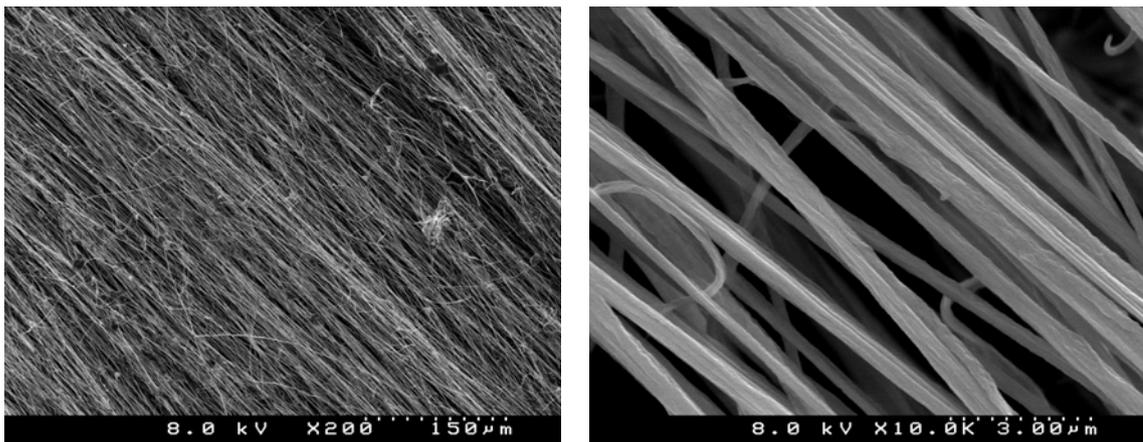


Abb. 3.67 PVB / Ni(NO₃)₂ · x6H₂O - Kompositfasern auf Walze gesponnen.

Auf den Bildern ist eine gute Orientierung durch das Spinnen auf Walze zu erkennen, nur wenige Fasern lagen, meist an der Oberfläche, quer zur Rotationsrichtung. Dies war entweder auf das Reißen während des Spinnprozesses oder auf die Probenvorbereitung für das REM zurückzuführen. Die Fasern konnten an der Luft gehandhabt werden und waren nicht hygroskopisch.

Die Weiterverarbeitung der Fasern erfolgte analog den Fasern für Cobaltdrähte.

Für die im Wasserstoffstrom erfolgende Reduktion wurde die Probe im Röhrenofen innerhalb von drei Stunden auf 550 °C erhitzt, für fünf Stunden getempert und anschließend innerhalb von sechs Stunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die so gewonnenen Drähte hatten eine glatte Oberfläche und wiesen keine Polymerreste oder amorphes Material auf (Abb. 3.68, Abb. 3.69).

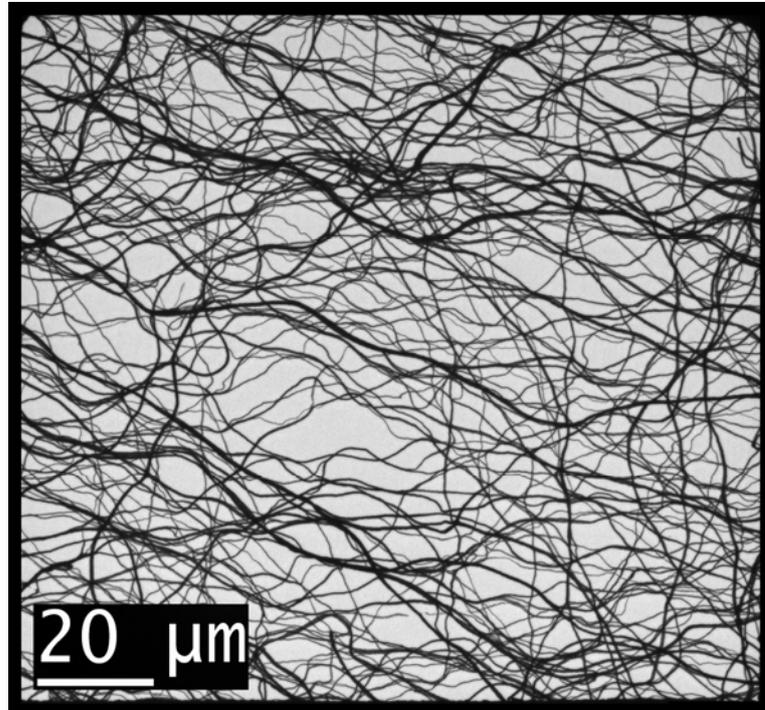


Abb. 3.68 Nickeldrähte, reduziert aus PVB / Ni(NO₃)₂ - Kompositfasern.

Die Abb. 3.68 zeigt eine Übersicht über ein Quadrat eines 200 mesh TEM-Grids.

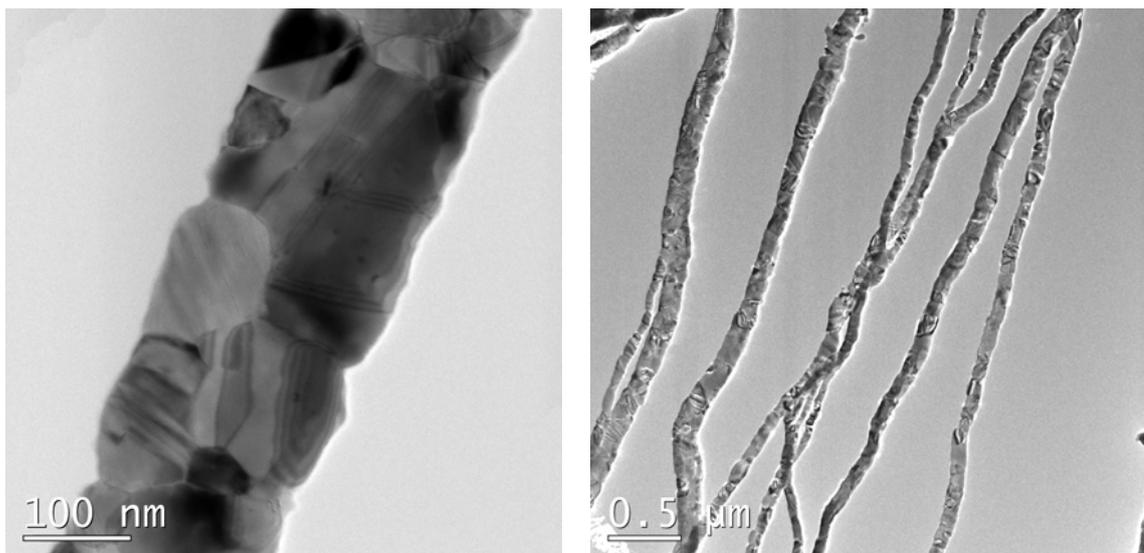


Abb. 3.69 Ausschnitte von aus vielen Kristalliten gesinterten Nickeldrähten.

Die Drähte bestehen wie die Cobaltdrähte aus vielen zusammengesinterten Kristalliten, die die ursprüngliche Templatfaser nachbilden. Die Reduktion des Nitrats zum Metall erfolgte deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur des PVBs. Die Nachbildung der Polymer-Templatfaser erfolgte bei den Nickeldrähten unter Ausbildung einer weitgehend glatten Drahtoberfläche.

Während der Behandlung im Röhrenofen trat auch hier eine starke Längskontraktion ein, die mehr als die Hälfte der Länge der ursprünglichen Polymerfasern betrug.

Im REM zeigen die Drähte eine schwach ausgeprägte Oberflächenstruktur.

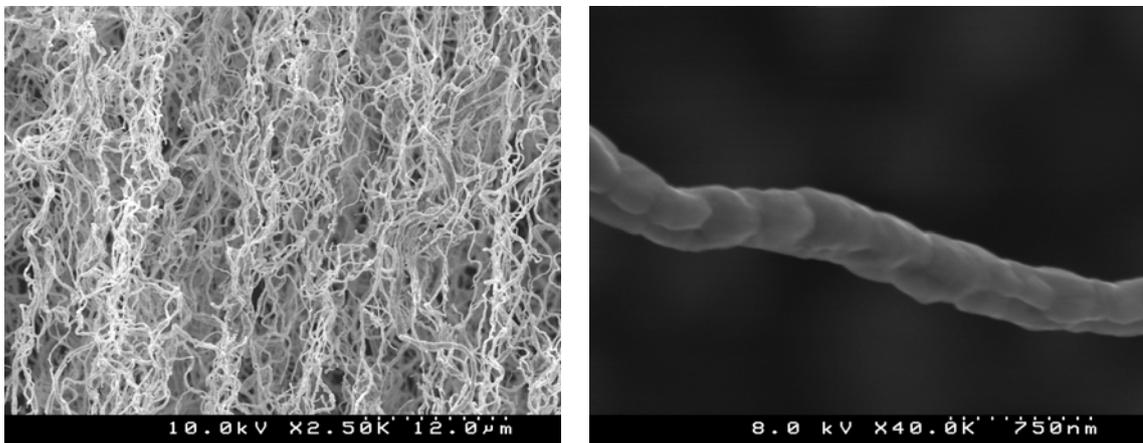


Abb. 3.70 Nickeldrähte aus PVB / $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - Kompositfasern.

Das linke Bild zeigt einen größeren Ausschnitt von Nickeldrähten, die aus orientiert versponnenen Fasern entwickelt wurden. Ein großer Teil der Längenschrumpfung war nicht auf den Volumenverlust an Polymer und Anionen zurückzuführen, sondern auf die starke Verkrümmung der Fasern, die während der Reduktion und des Sinterprozesses eintrat.

Die Vorzugsorientierung war nur noch unzureichend vorhanden.

3.2.4.2.3 XRD - Untersuchung

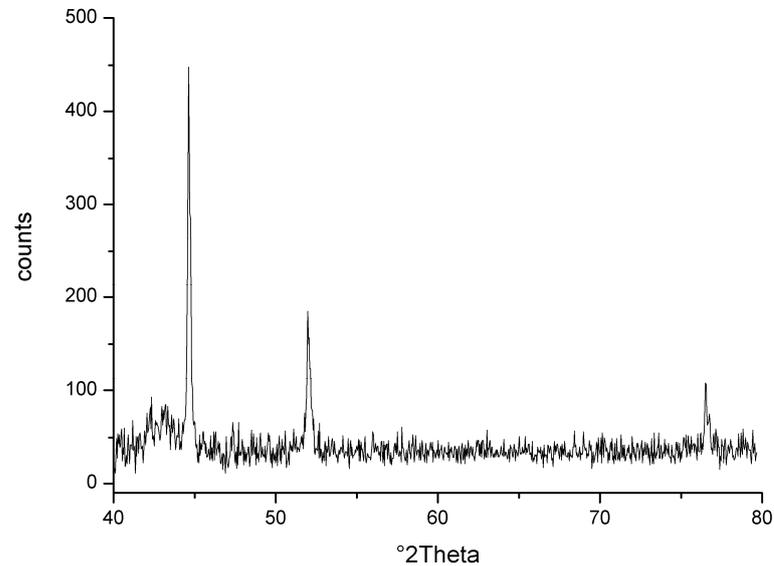


Abb. 3.71 XRD Spektrum der Nickeldrähte.

Das Spektrum zeigt kristallines kubisches Nickel (fcc). Die Rietveldanpassung ergab eine Gitterkonstante von $a = 3.523780 \text{ \AA}$ (Raumgruppe $Fm \bar{3}m$).

Die Berechnung nach der Scherrer-Gleichung nach einem Gauß-Fit ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 46 nm.^[87, 88]

Nickel existiert nur in der kubischen Form.^[89]

3.2.4.2.4 Magnetische Messungen – SQUID

Für magnetische Messungen wurde zunächst eine auf Rahmen gesponnene, unorientierte Fasermatte nach oben beschriebenem Verfahren zu Drähten verarbeitet.

Untersucht wurde das feldabhängige Verhalten (Abb. 3.72).

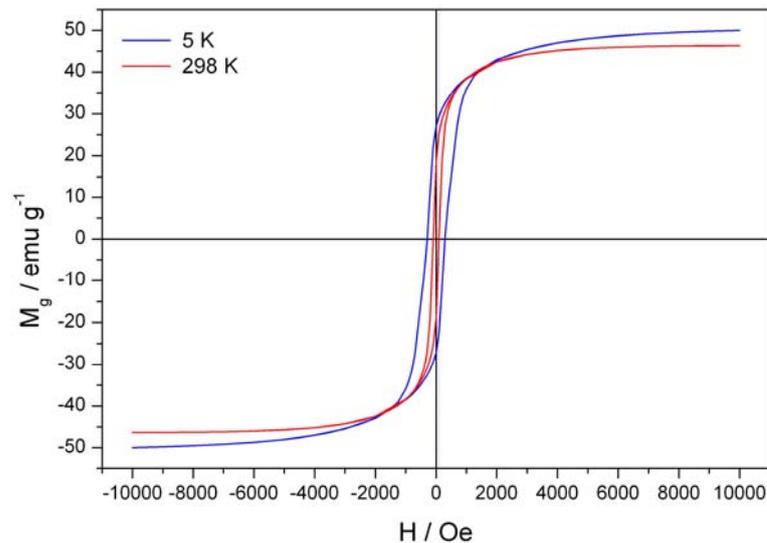


Abb. 3.72 Magnetische Hysterese unorientierter Nickeldrähte.

Die Drähte zeigten deutliches ferromagnetisches Verhalten. Bei Raumtemperatur betrug die Remanenz 20 emu g^{-1} und die Koerzitivfeldstärke 100 Oe . Die Sättigungs-Magnetisierung wird bei ca. $1,5 \text{ T}$ erreicht und liegt bei 46 emu g^{-1} . Bei 5 K vergrößerte sich aufgrund der fehlenden thermischen Anregung die Koerzitivfeldstärke auf 300 Oe und die Remanenz auf 27 emu g^{-1} .

Nickel Bulk-Material erreicht die Sättigungsmagnetisierung bei $0,61 \text{ T}$.^[95]

Hier war ebenso wie bei den Cobaltdrähten von Interesse, festzustellen, wie sich orientierte Nickeldrähte im magnetischen Feld verhalten. Es sollte sich ebenso ein unterschiedliches Magnetisierungsverhalten parallel und senkrecht zu den Drahtachsen beobachten lassen.^[47, 48]

Für die Messungen wurden Fasern auf Walze gesponnen und die Fasern zu Drähten reduziert / gesintert. Wie aus den oben gezeigten REM-Aufnahmen hervorgeht (Abb. 3.70), wird durch die Längenkontraktion der Drähte jedoch die Orientierung soweit zerstört, dass die Messung kein anisotropes Verhalten der Drähte mehr zeigte.

3.2.4.3. Darstellung von Eisendrähten

Eisen besitzt mit 768 °C nach Cobalt die zweithöchste Curie Temperatur der ferromagnetischen (reinen) Metalle. Der Schmelzpunkt liegt bei 1539 °C.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten ferromagnetische Eisen-Nanodrähte über den Elektrosinn-Prozess hergestellt werden.

3.2.4.3.1 Auswahl des Systems

Die Darstellung der Eisendrähte erfolgte wie die der Cobalt- und Nickeldrähte mit PVB als Polymer und dem Lösungsmittelgemisch 80% Isopropanol, 20 % Wasser.

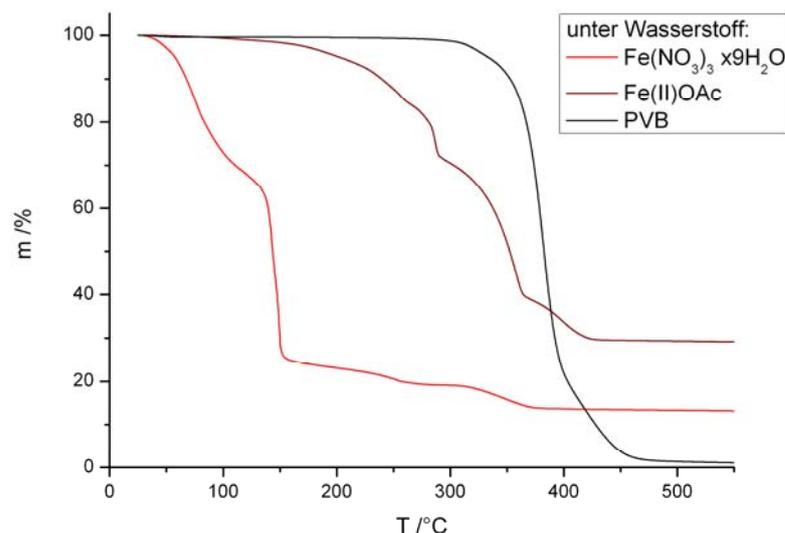


Abb. 3.73 TGA-Messungen der Eisensalze und von PVB unter Wasserstoff.

Das aus der Herstellung der Cobalt- und Nickeldrähte favorisierte Nitrat wies im Fall von Eisen eine Hydrathülle aus neun Wassermolekülen und einem zusätzlichen Anion auf, wodurch der Massenanteil an Eisen auf 13 % schrumpft (Abb. 3.73). Daher wurde zunächst Eisenacetat als Precursor eingesetzt, das in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch sehr gut löslich war. Aufgrund des höheren Metallanteils konnte ein Polymer / Salz - Verhältnis von 1:4 verwendet werden.

Die Verspinnbarkeit der Lösungen war sehr schlecht, es entstanden hauptsächlich Tropfen anstelle von Fasern. Die Reduktion gewonnener Fasern ergab Drähte schlechter

Morphologie mit vielen tropfenförmigen Verdickungen. Dies könnte auch wieder auf die zu hohe Reduktionstemperatur zurückzuführen sein, die mit der Zersetzung des PVBs zusammenfällt. Im Folgenden wurde daher das Eisennitrat als Precursor verwendet.

3.2.4.3.2 *Verspinnen und Entwickeln der Fasern zu Drähten*

Die Fasern wurden aus einer 5 %igen Lösung von PVB unter Zusatz von 35 % Eisennitrat (7-facher Überschuss) verspinnen. Es entstand eine hellorange, klare Lösung, die frisch angesetzt sein musste, weil sie innerhalb von einem Tag ausfiel.

Das Spinnen erfolgte unter anderen Bedingungen als bei Cobalt und Nickel ausschließlich auf Walze. Anstelle der Aluminiumfolie wurde sie mit sehr breitem Tesafilm® beklebt, auf dem sich die Fasern sehr gut abschieden und wieder leicht abzuziehen waren. Die Spannung an der Spritzenkanüle war mit ca. +11 kV sehr niedrig, an der Walze lagen -3 kV an.

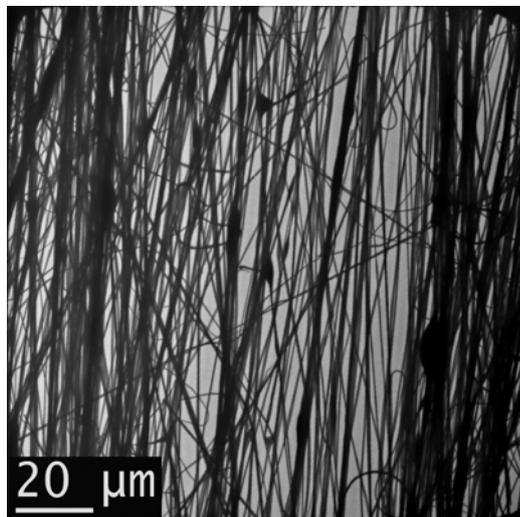


Abb. 3.74 PVB / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - Kompositfasern auf Walze gesponnen.

Die Fasern waren von sehr einheitlichem Durchmesser und wiesen nur sehr wenige Tropfen auf (Abb. 3.74). Die Orientierung auf der Walze erfolgte besser als die der Cobalt-Precursorfasern, die quer liegenden Fasern auf der TEM-Aufnahme waren auf die Probenvorbereitung zurückzuführen. Die Lagerung der Faserfliese erfolgte an Luft, auch bei hoher Luftfeuchtigkeit erfolgte kein Verkleben.

Bei höherer Vergrößerung zeigen die Fasern alle die gleiche innere Morphologie.

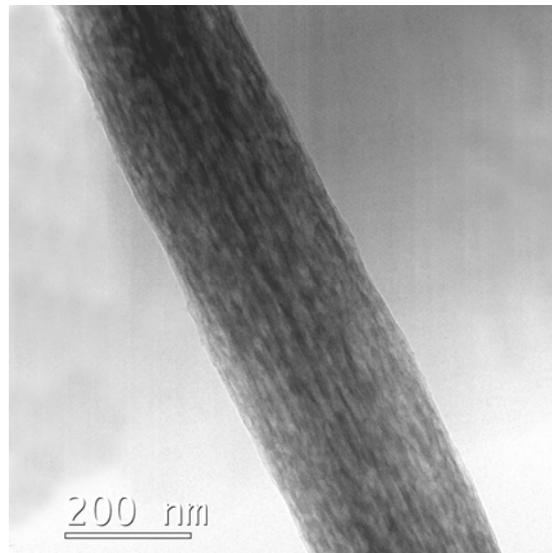


Abb. 3.75 Entmischung in PVB / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Kompositfaser.

Abb. 3.75 zeigt, dass die Entmischung von Salz und Polymer nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den PVB / Cobaltnitratfasern. Das Salz war nach dem Spinnprozess nicht im Kern angereichert, sondern noch gleichmäßig in der Faser verteilt.

Die Weiterverarbeitung erfolgte analog den Cobalt-Precursorfasern im Röhrenofen nach dem gleichen Reduktionsprogramm (Abb. 3.76).

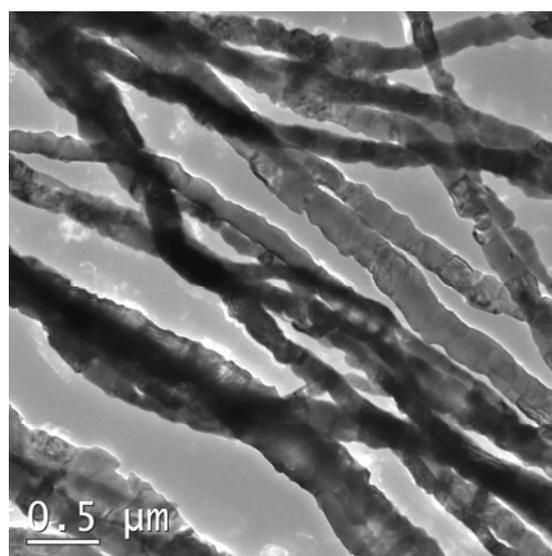


Abb. 3.76 Eisendrähte, reduziert aus PVB / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - Kompositfasern.

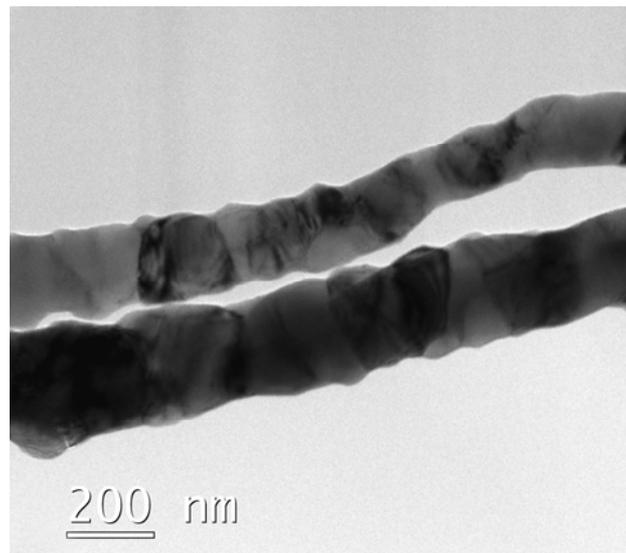


Abb. 3.77 Ausschnitt von aus vielen Kristalliten gesinterten Eisendrähten.

Die Drähte bestehen wie die Cobalt- und Nickeldrähte aus vielen zusammengesinterten Kristalliten, die die ursprüngliche Templatfaser nachbilden (Abb. 3.76, Abb. 3.77). Während die anderen Metalle eine „beulige“ Oberflächen-Morphologie aufwiesen, erfolgte bei den Eisendrähten die Ausbildung einer leicht „zackigen“ Drahtoberfläche. Die einzelnen Kristallite erscheinen kubisch anstelle von sphärisch.

Während der Behandlung im Röhrenofen trat auch hier eine starke Längenkontraktion ein, die mehr als die Hälfte der Länge der ursprünglichen Polymerfasern betrug.

Im REM zeigen die Drähte eine schwach ausgeprägte Oberflächenstruktur (Abb. 3.78).

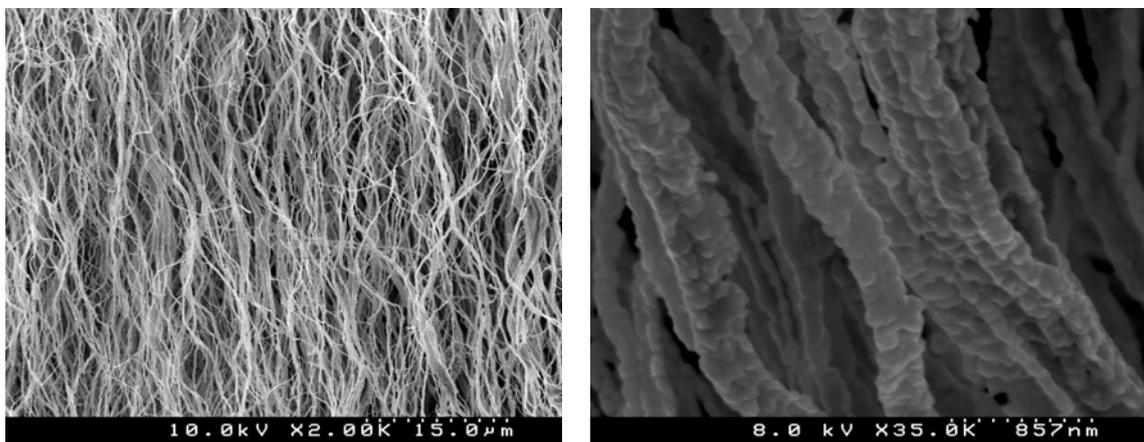


Abb. 3.78 Eisendrähte aus PVB / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - Kompositfasern.

Die linke Aufnahme in Abb. 3.78 zeigt einen größeren Ausschnitt von Eisendrähten. Es ist gut zu erkennen, dass die Längenkontraktion der Fasern während der Reduktion und des Entferns des Polymers hier weitgehend durch den Volumenverlust bedingt war. Die Drähte sind nach der Behandlung noch sehr gut orientiert.

3.2.4.3.3 XRD – Untersuchung

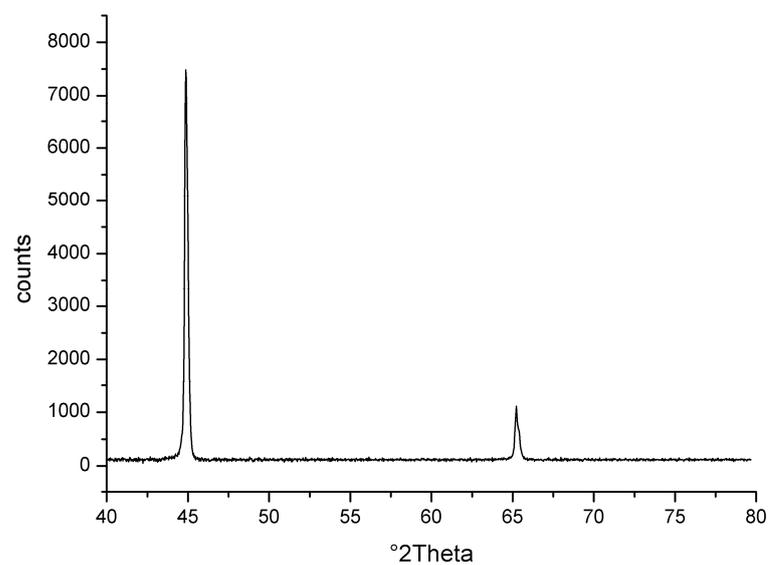


Abb. 3.79 XRD-Spektrum der Eisendrähte.

Das Spektrum (Abb. 3.79) zeigt kristallines kubisches α -Eisen (bcc). Die Rietveldanpassung ergab eine Gitterkonstante $a = 2.8667(3) \text{ \AA}$ (Raumgruppe $\text{Im } \bar{3}m$). Dieser Wert unterscheidet sich nur sehr geringfügig von dem Literaturwert ($a = 2.8665 \text{ \AA}$).^[87]

Die Berechnung nach der Scherrer-Gleichung ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 43 nm.^[88]

3.2.4.3.4 Magnetische Messungen – SQUID

Für magnetische Messungen wurden unter möglichst optimalen Bedingungen auf Walze versponnene Fasern zu Drähten reduziert. Es sollte untersucht werden, wie stark sich die Formanisotropie auf die Magnetisierung der Eisendrähte auswirkt.^[53, 54]

Bei Raumtemperatur (298 K) wurden feldabhängige Messungen an einem $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Drahtflies vorgenommen. Die Probe wurde mit den Drahtachsen einmal parallel und einmal senkrecht zur in Fliesebene liegenden Feldrichtung eingebaut.

Die Messungen zeigen eine starke Orientierungsabhängigkeit (Abb. 3.80, Abb. 3.81).

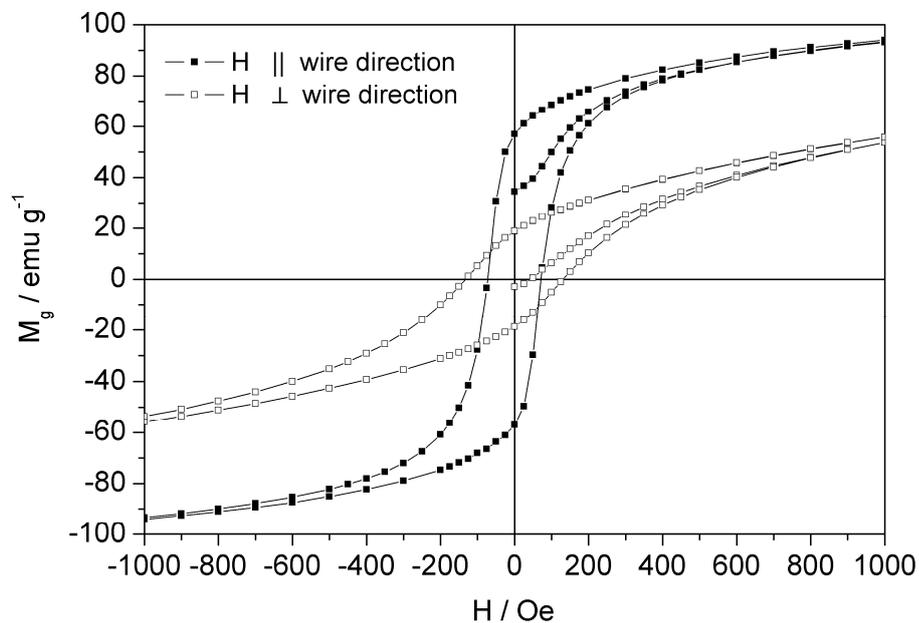


Abb. 3.80 Magnetische Hysterese orientierter Eisendrähte, Ausschnitt.

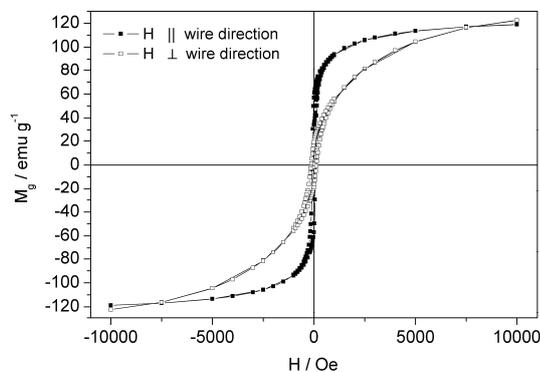


Abb. 3.81 Magnetische Hysterese orientierter Eisendrähte, gesamter Messbereich.

Die Messung der Drähte parallel zum Feld ergab eine Remanenz von 57 emu g^{-1} und eine Koerzitivfeldstärke von 73 Oe .

Bei senkrechter Orientierung zueinander ergaben sich für die Remanenz 18 emu g^{-1} und eine Koerzitivfeldstärke von 132 Oe .

Für beide Ausrichtungen ist die Sättigungsmagnetisierung gleich bei 123 emu g^{-1} bei 1 T . Eine Messung bei höheren Feldstärken erfolgte nicht.

Eisen Bulk-Material erreicht die Sättigungsmagnetisierung erst bei $2,12 \text{ T}$.

An den Drähten durchgeführte temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen (Abb. 3.82) zeigen in der ZFC-Kurve einen steten Anstieg in der Magnetisierung ohne das Auftreten von Peaks. Dies spricht für sehr reine Eisendrähte, da sowohl Fe_2O_3 als auch Fe_3O_4 - Übergänge zeigen (s. u.). Bei Hämatit ist dies der Morin-Übergang bei 263 K und bei Magnetit der Verwey-Übergang bei ca. 120 K .^[53] Die Messungen wurden mit einer Feldstärke von 100 Oe durchgeführt.

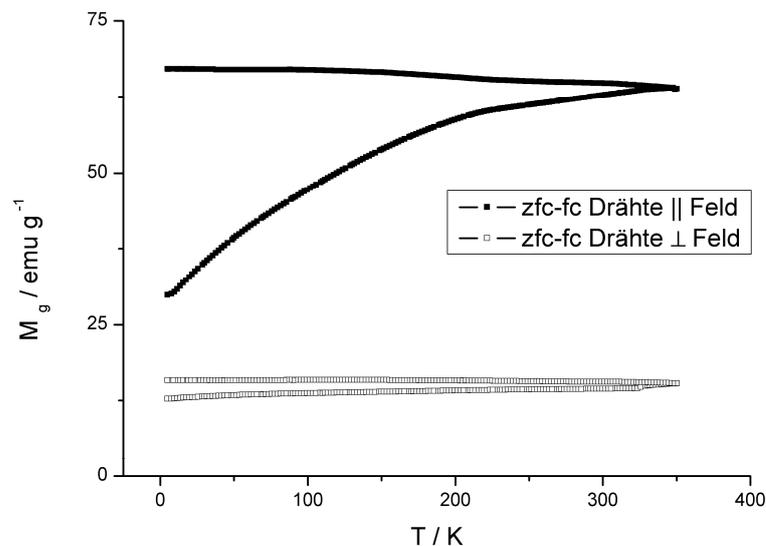


Abb. 3.82 ZFC und FC Magnetisierung in Abhängigkeit der Drahtausrichtung.

Die Erklärung für das anisotrope Verhalten erfolgte bereits bei den magnetischen Messungen an den Cobaltdrähten (vgl. Abschnitt 3.2.4.1.5).

Aus der wesentlich stärkeren Ausprägung der Magnetisierungsunterschiede gegenüber den Cobaltdrähten kann eine bessere Orientierung der Eisendrähte gefolgert werden. Dies zeigten auch die REM Aufnahmen (Abb. 3.78).

3.2.4.4. Darstellung von Eisenoxidfasern

Aufbauend auf den Eisendrähten konnten Fasern aus Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit (Fe_3O_4) hergestellt werden.

3.2.4.4.1 Darstellung von Hämatit-Fasern

Hämatit bildete bei der Herstellung von Magnetit eine Zwischenstufe, weist aber als solches auch interessante magnetische Eigenschaften auf.

Als Ausgangsmaterial wurden poröse Eisendrähte erzeugt (Abb. 3.83).

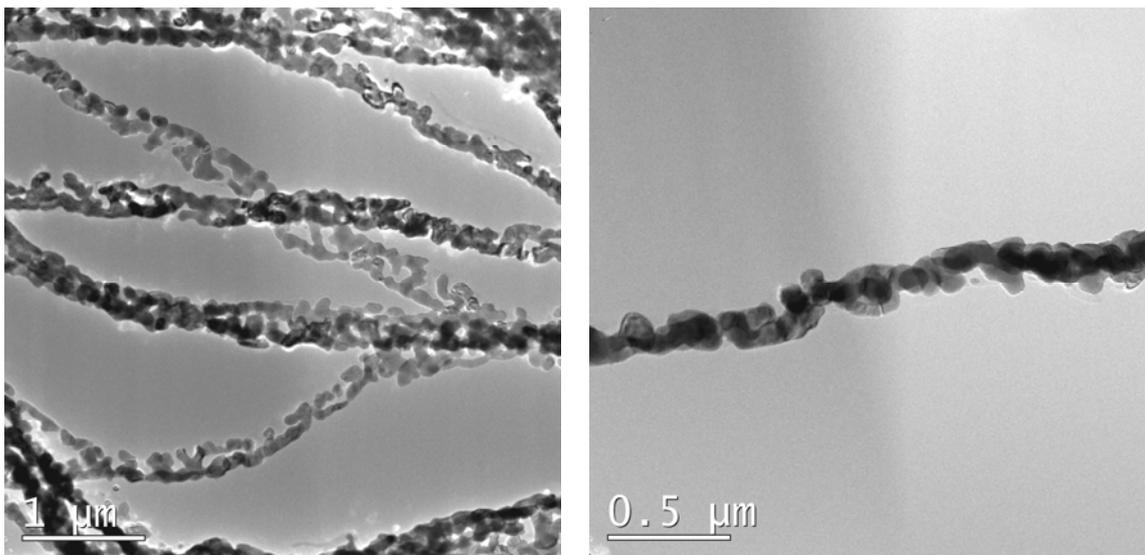


Abb. 3.83 Poröse Eisendrähte als Ausgangsmaterial für Eisenoxide.

Die Drähte wurden mit etwas verminderter Eisennitrat Konzentration hergestellt und bieten durch die Porosität die Möglichkeit, die während der Oxidation stattfindende Volumenzunahme zu kompensieren.

Die Oxidation der Drähte erfolgte im Röhrenofen unter Luft. Die Probe wurde in drei Stunden auf 600 °C erhitzt, zwei Stunden getempert und in sechs Stunden langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Während des Abkühlvorgangs konnte sehr gut beobachtet werden, wie sich die Probe von braun in mehreren Stufen nach rot umfärbte.

Abb. 3.84 zeigt TEM Aufnahmen der entstandenen Fasern.

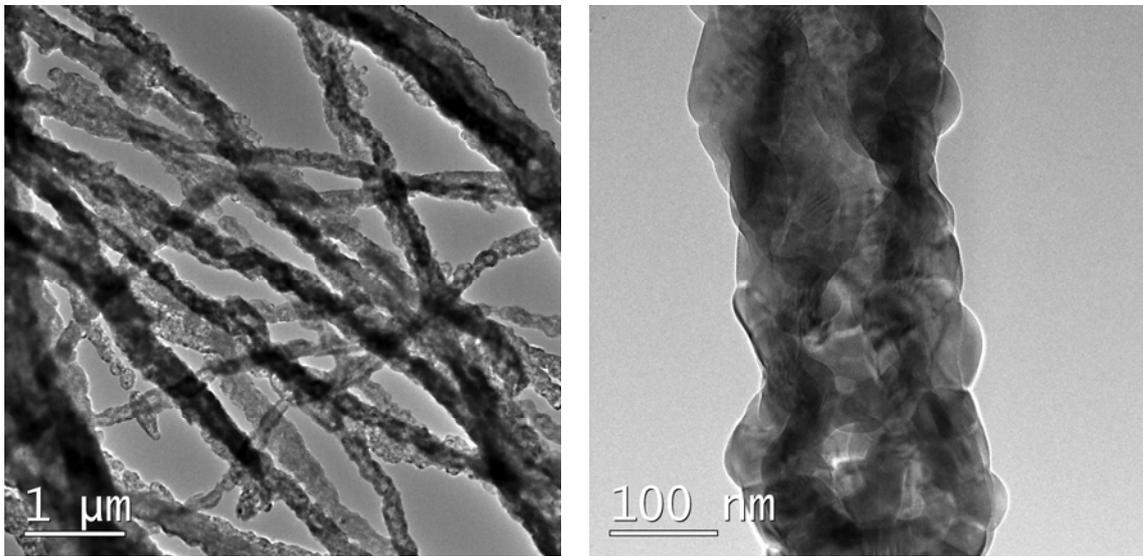


Abb. 3.84 Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - Fasern.

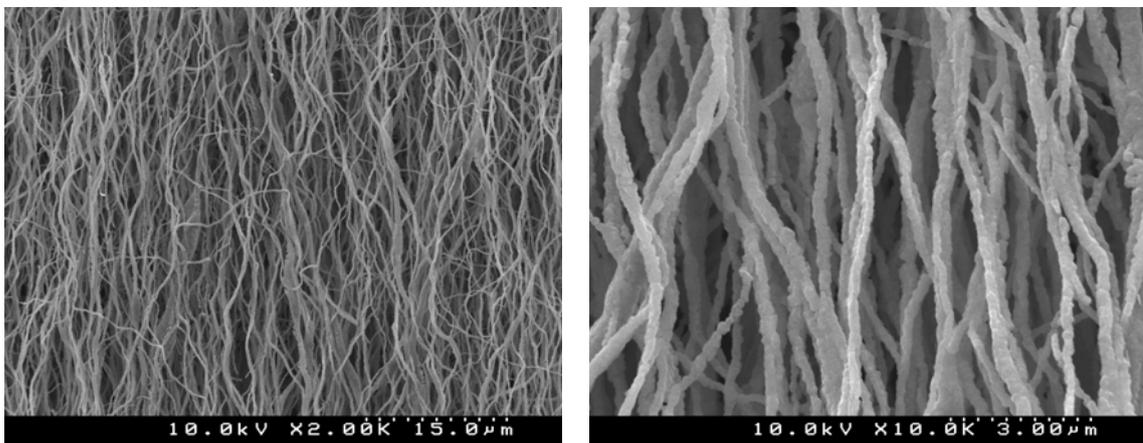


Abb. 3.85 Orientierte Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - Fasern.

Die REM Aufnahmen (Abb. 3.85) zeigen, dass bei der Oxidation der Eisendrähte die Orientierung des Drahtfließes nicht verloren gegangen ist, die Eisenoxidfasern sind sehr gut parallel ausgerichtet.

Zur Kontrolle wurde ein Röntgendiffraktogramm erstellt (Abb. 3.86).

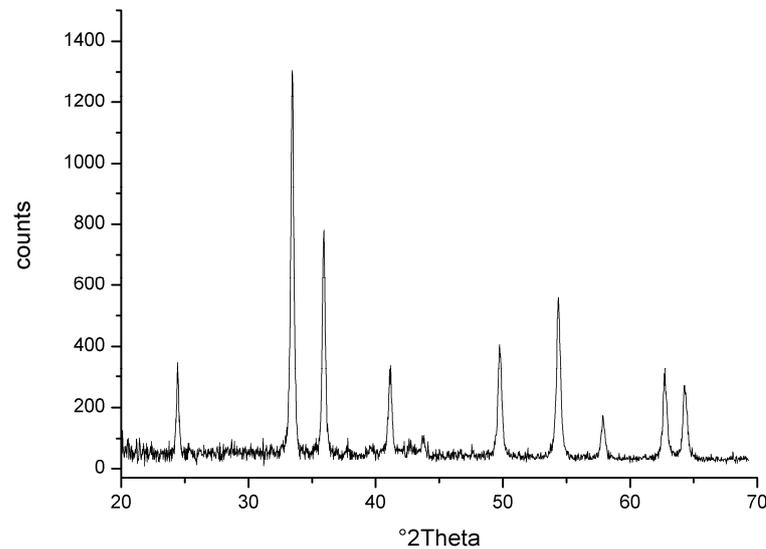


Abb. 3.86 XRD-Spektrum der Hämatit-Fasern.

Das Spektrum zeigt kristallines trigonales α - Fe_2O_3 . Die Rietveldanpassung ergab die Gitterkonstanten $a = b = 5.0360(6)\text{\AA}$ und $c = 13.752(2)\text{\AA}$ (Raumgruppe $R\bar{3}c$).

Die Berechnung nach der Scherrer-Gleichung ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 34 nm.^[88]

Hämatit besitzt Korundstruktur mit hexagonal dichtester Packung der Sauerstoffionen. Die Fe^{III} - Ionen besetzen $2/3$ der Oktaederplätze.

Im Gegensatz zum kubischen γ - Fe_2O_3 (Maghemit) ist Hämatit nicht ferromagnetisch, sondern antiferromagnetisch, unterhalb des Morin-Überganges liegt schwacher Ferromagnetismus vor.^[95]

An den orientierten Fasern wurden sowohl temperaturabhängige (Abb. 3.87) als auch feldabhängige (Abb. 3.88) magnetische Messungen durchgeführt.

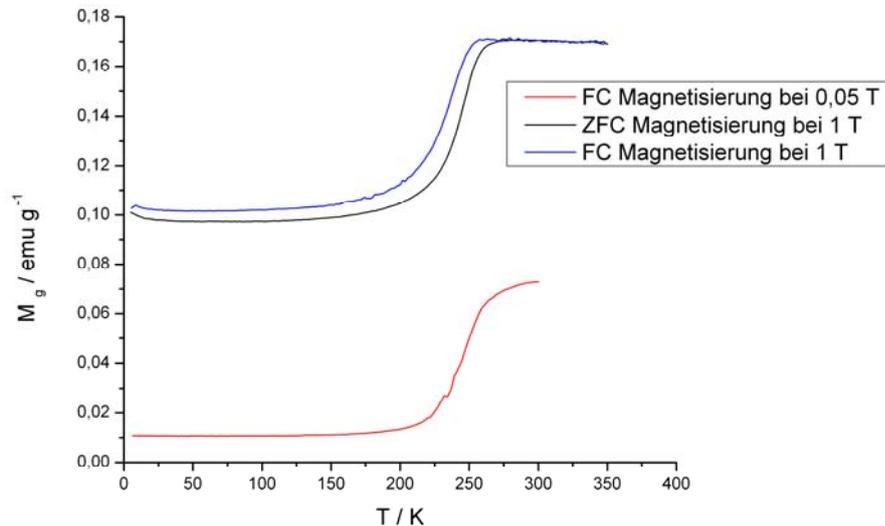


Abb. 3.87 FC und ZFC Magnetisierung der Hämatit-Fasern.

Die Fasern zeigten bei ca. 240 K in der ZFC - bzw. bei 225 K in der FC Magnetisierungskurve einen Sprung. Bei dieser Temperatur findet in den Fasern der Morin-Übergang statt,^[96, 97] dessen Lage stark von der Partikelgröße abhängt. Für Bulk-Material liegt die Übergangstemperatur bei 263 K.^[98, 99]

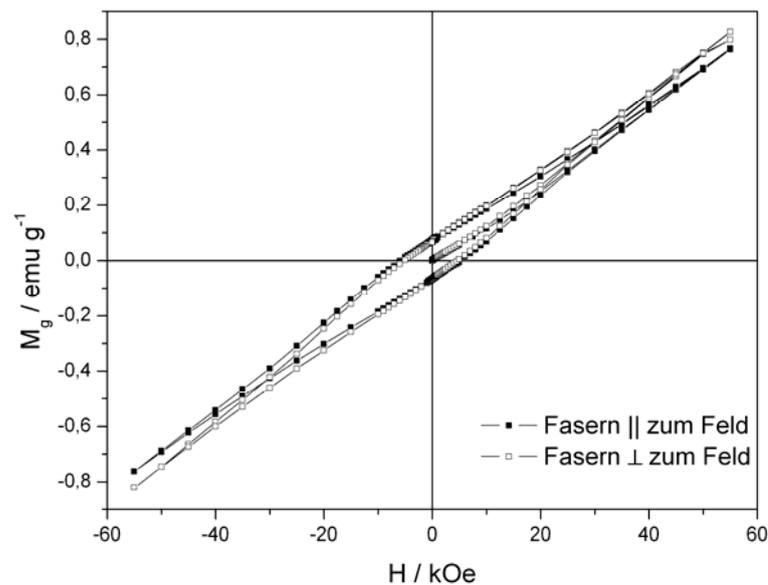


Abb. 3.88 Magnetische Hysterese orientierter Hämatit-Fasern.

Die feldabhängige Magnetisierung zeigt keine großen Unterschiede in Abhängigkeit von der Faserrichtung. Eine Sättigungsmagnetisierung wird auch bei sehr hohen Feldern (5,5 T) nicht erreicht. Dieses Verhalten ist für antiferromagnetische Materialien typisch.

3.2.4.4.2 Darstellung von Magnetit-Fasern

Magnetit ist wie bereits oben beschrieben ein ferrimagnetisches Material, das über eine vergleichsweise hohe Suszeptibilität verfügt. Die Curie Temperatur liegt bei 578 °C. Im Vergleich zu Hämatit besitzt es eine höhere elektrische Leitfähigkeit.

Magnetit (Fe_3O_4) oder Magneteisenstein-Fasern konnten aus den Hämatit-Fasern durch partielle Reduktion gewonnen werden (Abb. 3.89).

Die Reduktion erfolgte bei 400 °C mit Wasserstoff, der bei 60 °C mit Wasserdampf gesättigt war.^[100] Die Hämatitprobe wurde unter Argon in 100 Minuten auf 400 °C erhitzt und dann auf Wasserstoff gewechselt, der durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche bei 60 °C geleitet wurde. Nach einer Stunde unter diesen Bedingungen erfolgte innerhalb von 100 Minuten das Abkühlen unter Argon.

Während des Abkühlens konnte ein Farbwechsel von rötlich nach schwarz beobachtet werden.

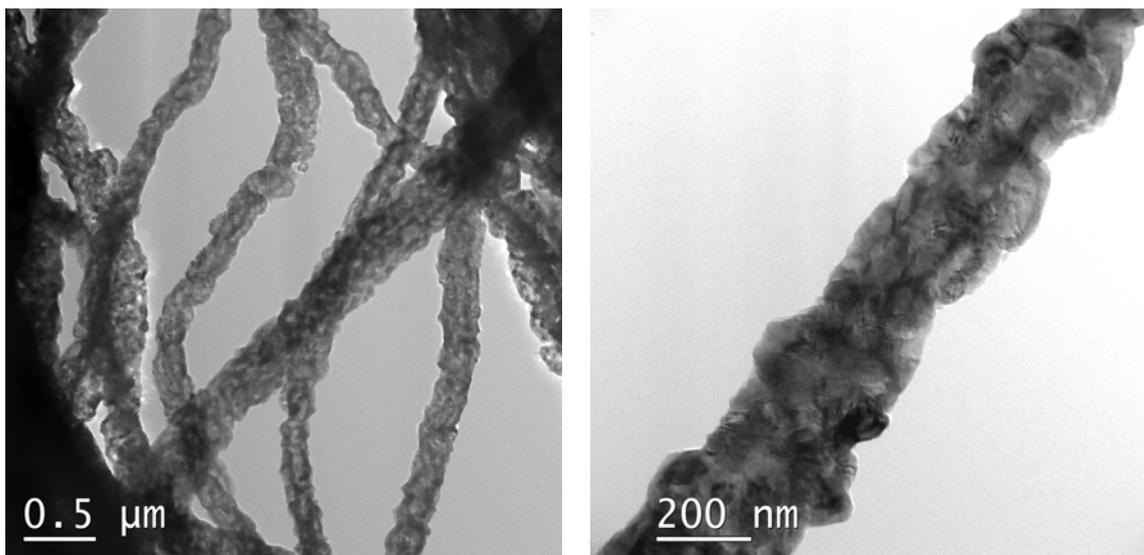


Abb. 3.89 Magnetit (Fe_3O_4) - Fasern.

Der polykristalline Aufbau der Fasern war im TEM gut zu erkennen (Abb. 3.89).

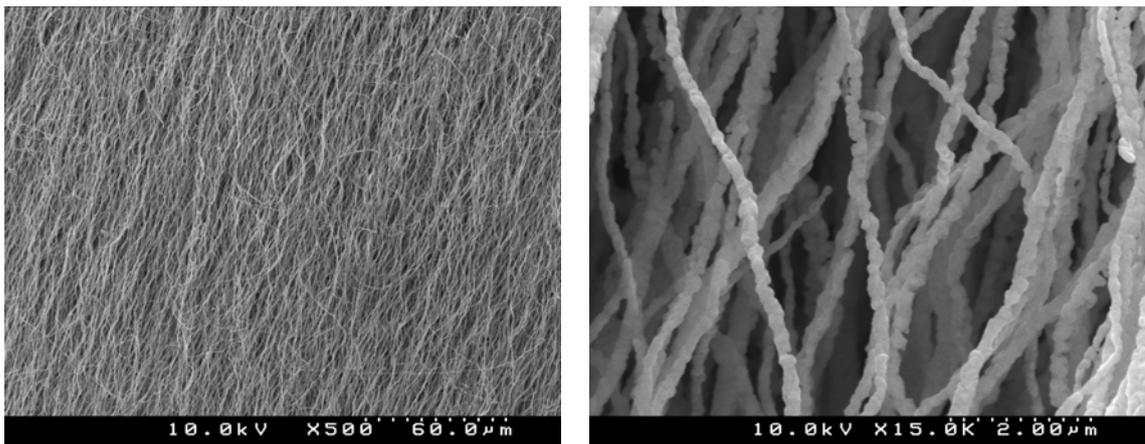


Abb. 3.90 Magnetit (Fe_3O_4) - Fasern.

Die REM-Aufnahmen (Abb. 3.90) zeigen, dass die parallele Orientierung der Fasern auch im zweiten Reduktionsschritt zu den Magnetit-Fasern erhalten blieb. Auf der rechten Aufnahme sind anhand der Oberflächenmorphologie die einzelnen Kristallite zu erkennen.

Zur Analyse wurde ein Röntgendiffraktogramm erstellt (Abb. 3.91).

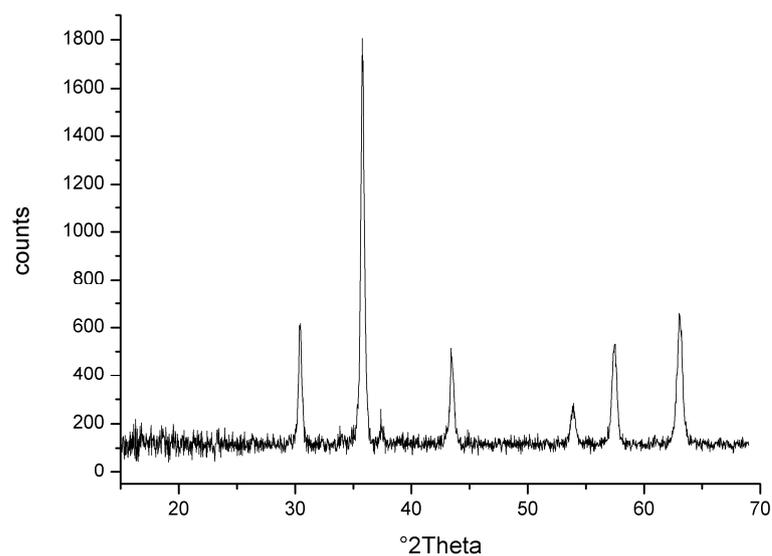


Abb. 3.91 XRD Spektrum von (Fe_3O_4) - Fasern.

Das Spektrum zeigt kristallines, kubisches Fe_3O_4 . Die Rietveldanpassung ergab die Gitterkonstante $a = 8,360(1)\text{\AA}$ (Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$).

Nach der Scherrer-Gleichung wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von 28 nm berechnet.^[88]

Magnetit besitzt die Struktur eines inversen Spinells mit kubisch dichtester Packung der Sauerstoffionen. Die Hälfte der Fe^{III} - Ionen besetzen 1/8 der Tetraederplätze, die andere Hälfte und die Fe^{II} - Ionen gehen in die Oktaederplätze. Da die Spins der Fe^{III} - Ionen sich gegenseitig kompensieren, sind nur die Fe^{II} - Ionen für die magnetische Wirkung verantwortlich.

An den orientierten Fasern wurden sowohl feldabhängige (Abb. 3.92) als auch temperaturabhängige (Abb. 3.93) Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Analog zu den Cobalt- und Eisendrähten und den Hämatit-Fasern erfolgten diese in mit den Faserorientierungen parallel und senkrecht zur Feldrichtung.

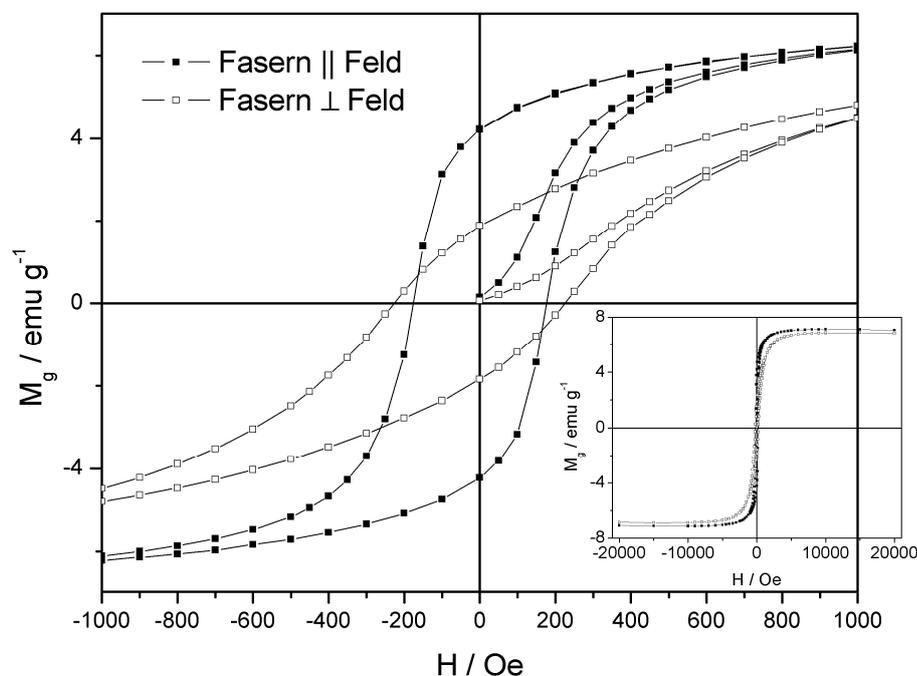


Abb. 3.92 Magnetische Hysterese von Magnetit-Fasern.

Die Messung der Fasern parallel zum Feld ergab eine Remanenz von $4,23 \text{ emu g}^{-1}$ und eine Koerzitivfeldstärke von 175 Oe .

Bei senkrechter Orientierung zueinander ergaben sich für die Remanenz $1,85 \text{ emu g}^{-1}$ und eine Koerzitivfeldstärke von 225 Oe .

Für beide Ausrichtungen wurde die Sättigungsmagnetisierung bei ca. 1 T erreicht und beträgt unabhängig von der Ausrichtung $7,14 \text{ emu g}^{-1}$.

Die temperaturabhängigen Messungen zeigen bei niedrigen Temperaturen einen steilen Anstieg in der Magnetisierung (Abb. 3.93).

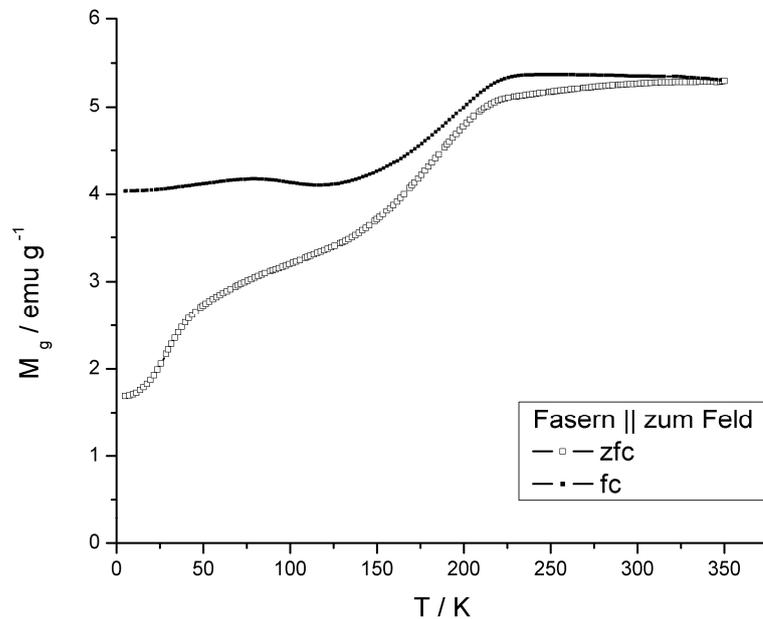


Abb. 3.93 Temperaturabhängige Magnetisierung von orientierten Magnetit-Fasern parallel zum Feld mit 500 Oe.

Bei diesem Anstieg handelt es sich um den Verwey-Übergang.^[101] Hier findet ein starker Sprung der elektrischen Leitfähigkeit von Magnetit statt. Für Bulk-Material liegt der Übergang bei ca. 120 K, kann jedoch durch Verringerung der Korngröße analog dem Morin-Übergang von Hämatit verschoben werden.^[50]

3.3. Elektrische und thermische Anwendungen

Metall / Polymer - Kompositmaterialien für elektrische und thermische Anwendungen sind in einer Vielzahl von Varianten denkbar. Das Einbringen von Metallpartikeln erhöht z.B. die thermische Leitfähigkeit von Polymeren. Daneben tritt eine Veränderung der Dielektrizitätskonstante auf.

Im Rahmen dieser Arbeiten sollten elektrogesponnene Fasern verwendet werden und daher ging die Untersuchung in Richtung der Darstellung von gut elektrisch leitenden Drähten.

Wie die Leitfähigkeitsmessungen an den Cobaltdrähten gezeigt haben, war deren Leitfähigkeit in der Größenordnung von Bulk-Metall. Hinsichtlich von Anwendungen für elektrisch leitende Bauteile bot es sich jedoch an, auf Materialien überzugehen, die über eine höhere Leitfähigkeit verfügen, wie Kupfer und Silber. Letzteres besitzt von allen Metallen die beste elektrische und auch thermische Leitfähigkeit.

Insbesondere auch wegen der Fähigkeit dieser Metall-Nanodrähte, Wärme zu leiten, bestand großes Interesse, weil sie als sogenannte Heatpipes in Mikro- und Nanostrukturen zum Einsatz kommen können.

Über das Elektrosplein-Verfahren wurden bisher nur sehr wenige rein anorganische Fasern dargestellt. Dabei handelte es sich ausschließlich um Metalloxide und gemischte Metalloxide wie CuO ,^[102] ZnO ,^[103] SnO_2 ,^[104] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,^[86] NiO/ZnO ^[105] sowie NiFe_2O_3 .^[85] Erstaunlicherweise wurde in keinem Fall versucht, die Oxide zu den Metallen zu reduzieren.

3.3.1. Darstellung von Kupfer-Nanodrähten^[94]

Als das wichtigste Material für elektrische Leitungen war Kupfer das interessanteste Material für die Drahtherstellung. Es war auch das erste Metall aus dem über das Verfahren des Elektrospleinens Metalldrähte ohne PPX Beschichtung über die Precursor-Route dargestellt wurden.^[94]

3.3.1.1. Auswahl des Systems

Für die Kupferdrähte wurde Polyvinylbutyral (PVB) als Polymer und Kupfernitrattrihydrat als Precursor ausgewählt. Kupfernitrattrihydrat war aus der Literatur als Kupferprecursor bekannt.^[94] Zwar gab es auch in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan gut lösliche Salze wie Kupferacetylacetonat, die sich auch mit Wasserstoff reduzieren ließen, allerdings fand hier auch bei schnellen Heizraten stets anteilig Sublimation statt.

Um die optimalen Reduktionsbedingungen zu finden wurden TGA Messungen unter Wasserstoff durchgeführt (Abb. 3.94).

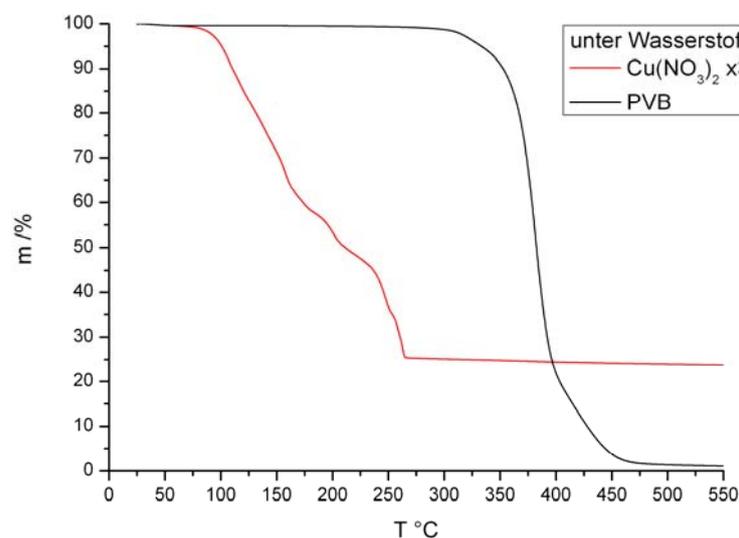


Abb. 3.94 TGA Messungen von Kupfernitrattrihydrat und unter Wasserstoff.

Das Kupfernitrattrihydrat hat in Kombination mit PVB optimale Reduktionseigenschaften. Von allen hier für diese Kombination getesteten Metallen hat es die niedrigste Zersetzungstemperatur.

3.3.1.2. Verspinnen und Entwickeln der Drähte I

Das Verspinnen der Fasern erfolgte aus 5 %iger Lösung von PVB in reinem Isopropanol mit dem Zusatz des fünffachen Überschusses an Kupfernitrat. Bei dieser Lösung sind die einzelnen Anteile auf die Gesamtmasse bezogen, die Polymerkonzentration nach dem bisher verwendeten System, die Lösungsmittelmasse zugrunde zu legen, ist folglich höher (6,67 %). Die Aufnahme der Fasern erfolgte ausschließlich auf Walze, die mit strukturiertem Karton beklebt war. Als Spannungsdifferenz wurden bei 10 cm Abstand an der Kanüle +16 kV gegen -2 kV an der Walze angelegt.

Die Fasern waren äußerst empfindlich gegenüber zu hoher Luftfeuchtigkeit und verklebten zu Polymerfilmen. Letzteres trat insbesondere dann auf, wenn zu dicke Faserschichten erzeugt wurden. Die Aufbewahrung erfolgte grundsätzlich im Exsikkator. Die REM-Aufnahmen zeigen bereits, wie empfindlich die Fasern sind (Abb. 3.95).

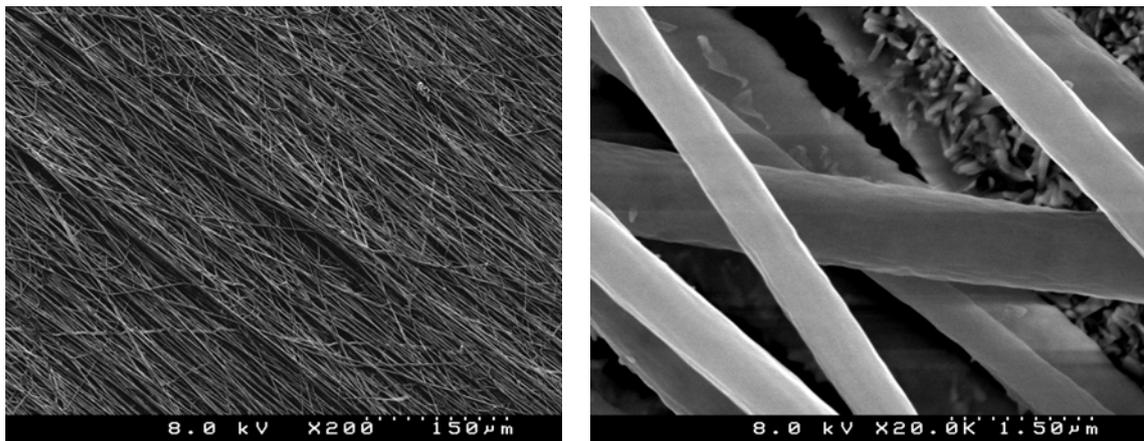


Abb. 3.95 PVB / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x3\text{H}_2\text{O}$ - Kompositfasern auf Walze gesponnen.

Wie insbesondere an der linken Aufnahme zu erkennen ist, wurde trotz der geänderten Walzenbelegung und der damit zu ändernden Rotationsgeschwindigkeit ein sehr guter Orientierungsgrad der Fasern erreicht.

Die Entwicklung erfolgte als von der Walze abgezogener Faserfließ auf Aluminiumfolie im Röhrenofen. Unter Wasserstoff wurde die ca. 20 cm lange Probe innerhalb von drei Stunden auf 550 °C erhitzt, fünf Stunden getempert und langsam über sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

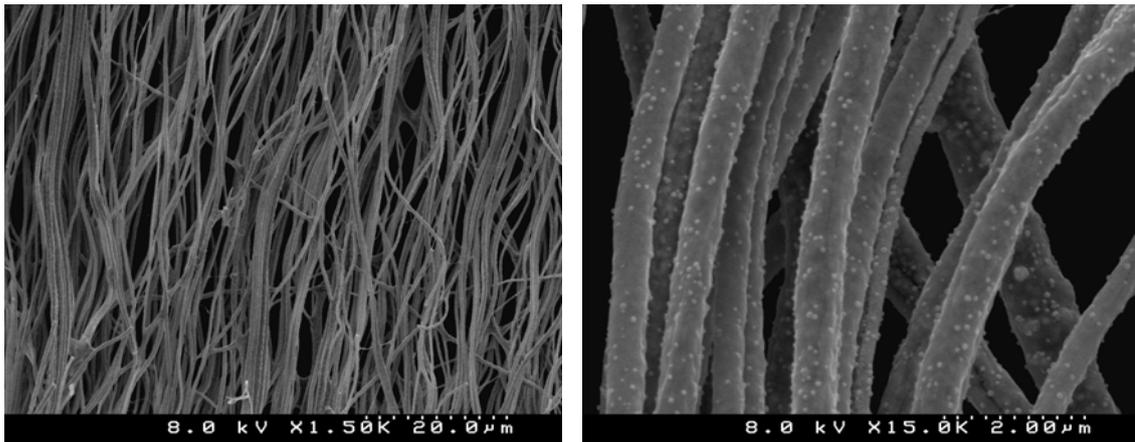


Abb. 3.96 Kupferdrähte nach der Reduktion und dem Entfernen des Polymers.

Nach der Reduktion zeigten die Drähte die gleiche gute Orientierung der Precursorfasern (Abb. 3.96). Auf der weitgehend sehr glatten Oberfläche waren kleine Noppen erkennbar. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass während der Reduktion keine Verkrümmung der Fasern eingetreten war, wie dies bei den Cobalt- und insbesondere bei den Nickeldrähten aufgefallen war.

Das Verhalten der Fasern während der Verarbeitung wich von denen der magnetischen Drähte ab. Bei der Behandlung im Röhrenofen war keine Schrumpfung in der Länge des Faserfließes aufgetreten. Die entstandenen Drähte waren schwarz mit einem dunkelroten Anflug ohne metallischen Glanz.

Die entstandenen Drähte wurden im TEM untersucht (Abb. 3.97).

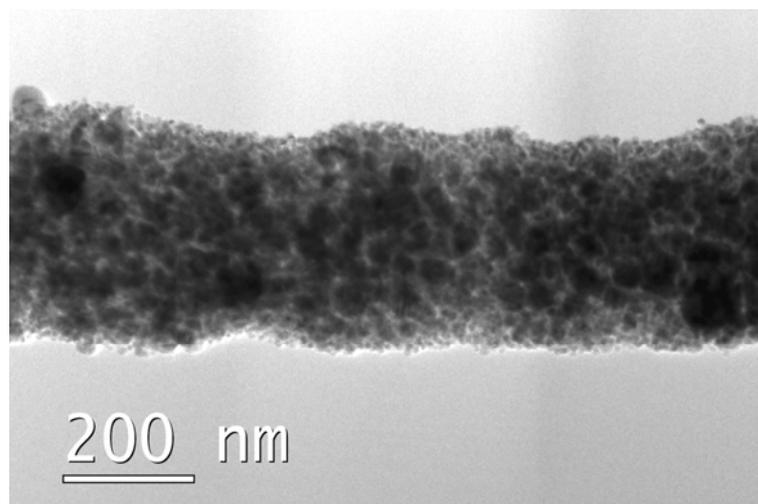


Abb. 3.97 Kupferdraht nach der Reduktion und dem Entfernen des Polymers.

Es ist zu erkennen, dass die Drähte aus sehr kleinen Kristalliten von 5 nm bis 20 nm Durchmesser aufgebaut sind, die einen Größengradienten entlang des Drahradius zeigten. Die kleinen Kristallite überzogen den Draht wie eine Hülle und bildeten so eine scheinbar glatte Oberfläche deren Struktur im REM nicht mehr aufgelöst wurde. Die zu erkennenden Noppen sind einzelne größere Kristallite, die aus der Oberfläche herausstanden.

Da die einzelnen Körner nicht zu kompakten Kristallstrukturen zusammen gesintert waren und somit eine sehr poröse Faser bildeten, ist das Fehlen des Schrumpfungsprozesses zu verstehen.

Die schwarze Farbe der Drähte ist auf deren Korngrößen zurückzuführen. Metalle in Form von Pulvern aus Nanopartikeln sind immer schwarz (von Gold abgesehen).

3.3.1.2.1 XRD Messungen

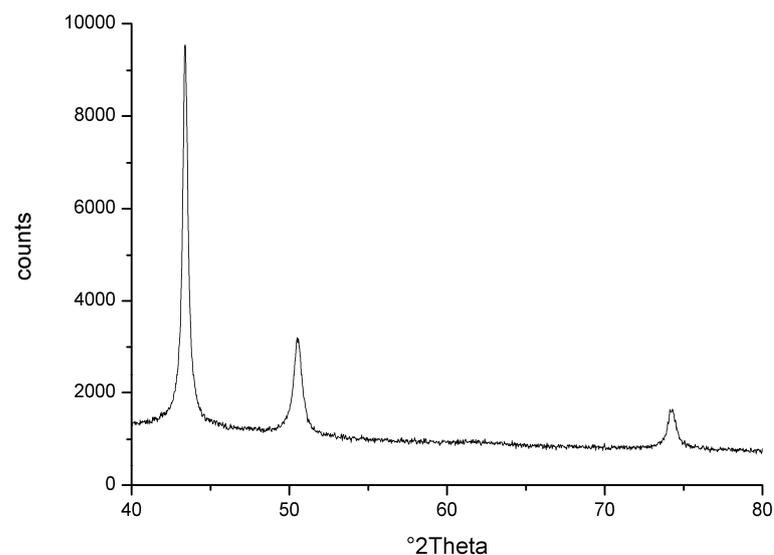


Abb. 3.98 XRD Spektrum der einfach reduzierten Kupferdrähte.

Das Spektrum (Abb. 3.98) zeigt kristallines kubisches Kupfer. Eine Rietveldanpassung wurde nicht vorgenommen. Aufgrund der geringen Größe der Kristallite trat eine starke Linienverbreiterung auf. Die Berechnung nach der Scherrer-Gleichung ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 15 nm.^[88]

Zusätzlich im REM durchgeführte EDX-Messungen ergaben bei einer Beschleunigungsspannung von 6 kV einen Kohlenstoffanteil von 5,4 % (m/m) und einen Sauerstoffanteil von 3,5 % (m/m).

3.3.1.3. Entwickeln der Drähte II

Das Ziel war, gut leitfähige Kupferdrähte zu erzeugen; über die Route der einfachen, direkten Reduktion war dies nicht möglich. Es musste erreicht werden, dass die sehr kleinen Nanopartikel zu kompakten Kristalliten zusammensintern.

Eine Erhöhung der Temperatur im Röhrenofen brachte keinen Erfolg hinsichtlich besser gesinterter Drähte.

Der Grund für die Ausbildung der sehr kleinen Partikel war offensichtlich die sehr homogene Verteilung des Precursorsalzes in dem Faserpolymer und die geringe Diffusion während der Reduktion. Da diese Ursache nicht durch Änderung der Parameter aufgehoben werden konnte, blieb nur der Weg, die fertige Drahtfaser nachzubehandeln.

Durch Oxidation und anschließende erneute Reduktion war es möglich, die Drahtstruktur aus kompakten Kristalliten zu sintern.

Um dies unter optimalen Bedingungen durchzuführen wurde die Oxidation von Kupfer-Nanopulver unter Luft und die Reduktion von Kupferoxid-Nanopulver unter Wasserstoff thermogravimetrisch untersucht (Abb. 3.99).

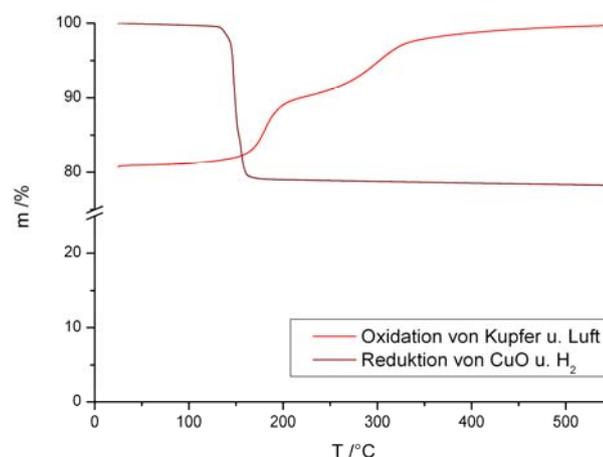


Abb. 3.99 TGA Messungen der Oxidation von Kupfer unter Luft und der Reduktion von Kupfer(II)oxid unter Wasserstoff.

Während die Oxidation von Kupfer in zwei Stufen über Cu_2O zu CuO erfolgte und bei ca. 450°C als vollständig betrachtet werden konnte, verläuft die Reduktion von CuO direkt zu Cu^0 und ist bei 170°C abgeschlossen.

Nach den erhaltenen Temperaturprofilen wurden die Darstellungsparameter der Drähte angepasst. Die Reduktion der PVB / Kupfernitrat - Kompositfasern wurde auf 500°C gesenkt, weil bei 550°C Sublimation des Kupfers aufgetreten war. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Oxidation bei 450°C zu Kupfer(II)oxid.

Charakterisiert wurden die entstandenen Fasern mit REM, TEM und durch XRD.

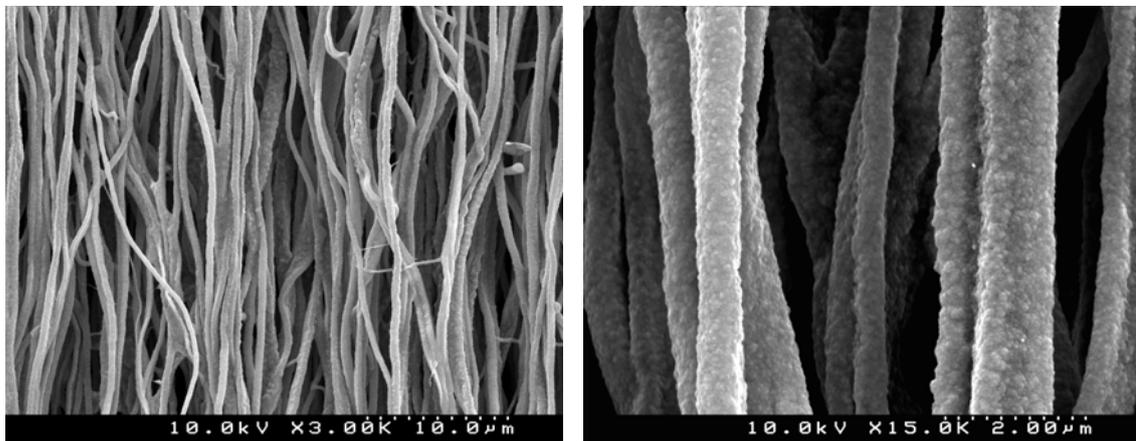


Abb. 3.100 Kupfer(II)oxid-Fasern aus porösen Kupferdrähten.

Während des Oxidationsschrittes wurde die Orientierung der Fasern beibehalten, wie die linke REM-Aufnahme zeigt (Abb. 3.100). Anhand der Oberflächenmorphologie der Fasern im rechten Bild ist zu erkennen, dass die Kupferoxidkristalle größer sind als die des Kupfers in den porösen Kupferdrähten. Die Fasern sind jeweils von konstantem Durchmesser ohne Einschnürungen.

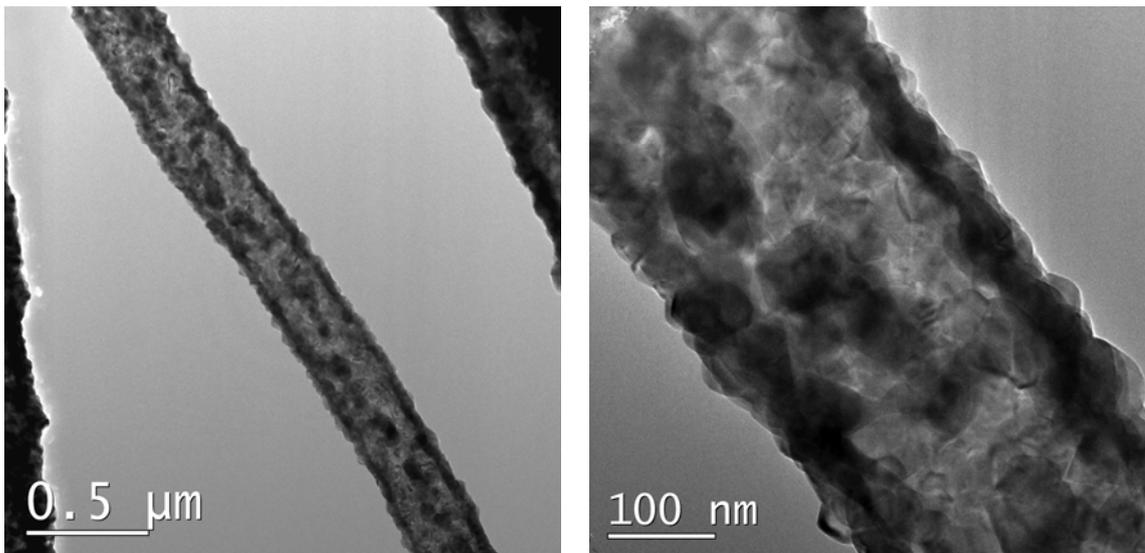


Abb. 3.101 Kupfer(II)oxid-Fasern aus porösen Kupferdrähten.

In den TEM Aufnahmen sind die einzelnen Kristallite gut zu erkennen (Abb. 3.101). Auffällig sind die hohe Kristallitdichte an der Oberfläche der Fasern und ein Strang hoher Dichte, der im Kern liegt. In einigen Fällen ergab dies den Eindruck, dass eine Faser in einer Röhre aus Kupferoxid Kristalliten liegt.

Das Röntgendiffraktogramm zeigt die Bildung von reinem, gut kristallinem Tenorit (CuO) (Abb. 3.102).

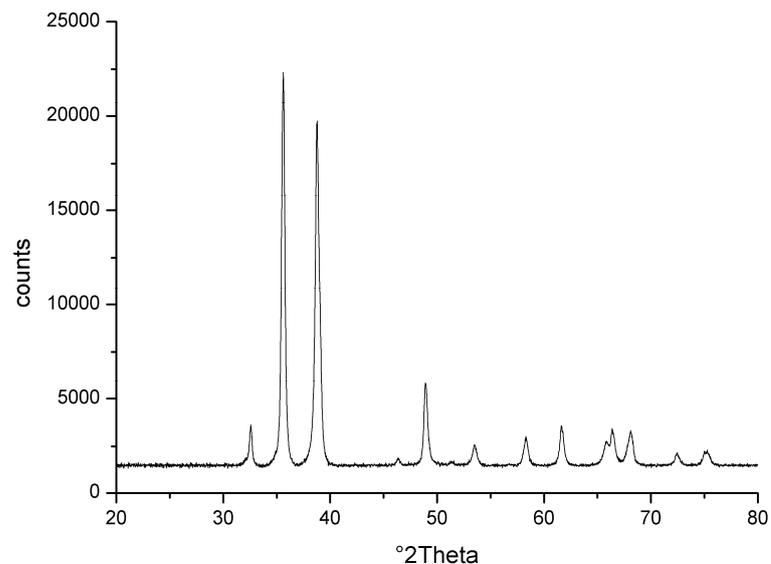


Abb. 3.102 XRD Spektrum der Kupfer(II)oxid-Fasern.

Die Rietveldanpassung ergab die Gitterkonstanten $a = 4.6771(2) \text{ \AA}$, $b = 3.4240(1) \text{ \AA}$ und $c = 5.1244(3) \text{ \AA}$.

Die Berechnung nach der Scherrer-Gleichung ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 20 nm.^[88]

Durch Reduktion der Kupferoxidfasern konnten im Anschluss wieder Kupferdrähte hergestellt werden. Hierzu wurden die Fasern unter Wasserstoff auf 220 °C erhitzt, kurz getempert und langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei Überschreiten von 170 °C konnte beobachtet werden, wie aus den zuvor schwarzen Fasern die hellroten, glänzenden Kupferdrähte entstanden (Abb. 3.103).

Die Untersuchung erfolgte wieder mit REM, TEM, durch XRD und EDX.

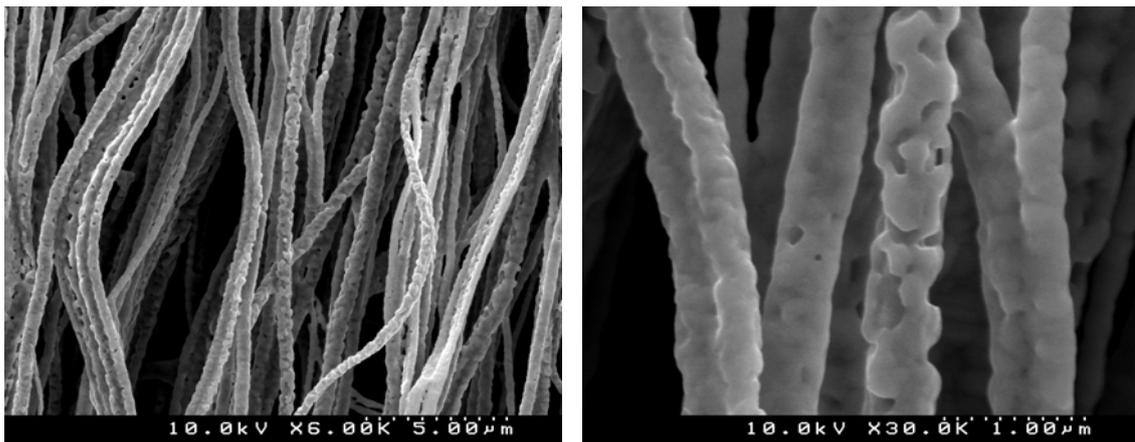


Abb. 3.103 Kupferdrähte nach dem zweiten Reduktionsschritt.

Die parallele Orientierung war auch nach der dritten Umwandlung noch sehr gut und die Drähte besaßen nun wieder eine weitgehend glatte Oberfläche, wie die linke REM-Aufnahme zeigt. Die Morphologie gibt den Eindruck, als wären die Drähte aufgeschmolzen gewesen.

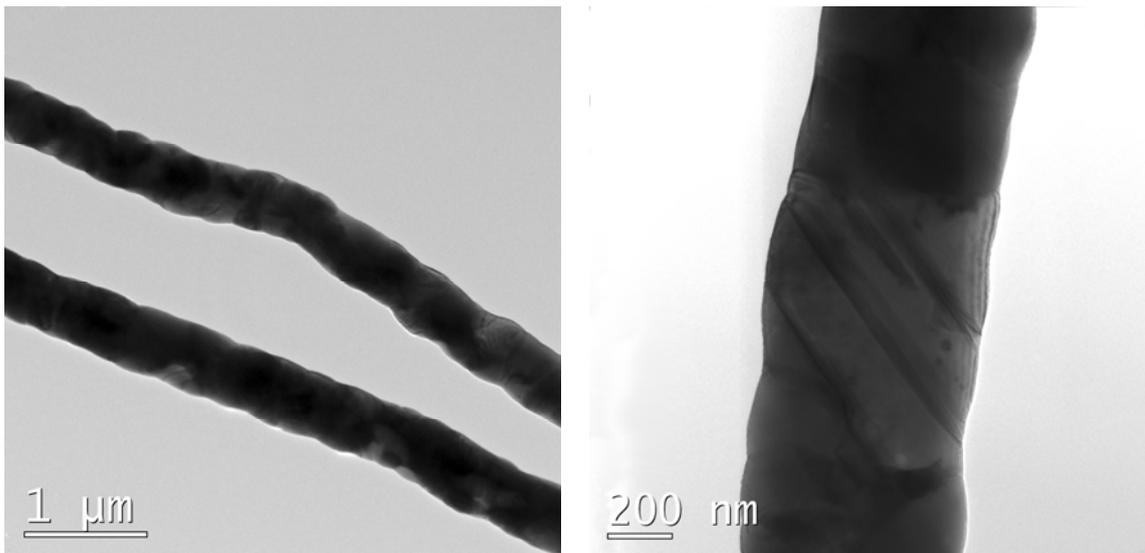


Abb. 3.104 Kupferdrähte nach dem zweiten Reduktionsschritt.

In den TEM-Aufnahmen ist sehr gut zu erkennen, warum das Kupfer nun als rötlich glänzendes Metall zu erkennen ist (Abb. 3.104). Die Kristallite haben den Durchmesser der Drähte und sind bis zu einem Mikrometer lang. Entlang der Achse sind sie ohne Einschnürungen zusammen gesintert und bilden Drähte mit glatter Oberfläche.

Die deutliche Größenzunahme der Kupferpartikel in den Drähten nach dem zweiten Reduktionsschritt gegenüber den einfach reduzierten Drähten ist in dem Röntgendiffraktogramm deutlich an der geringeren Peakbreite erkennbar (Abb. 3.105).

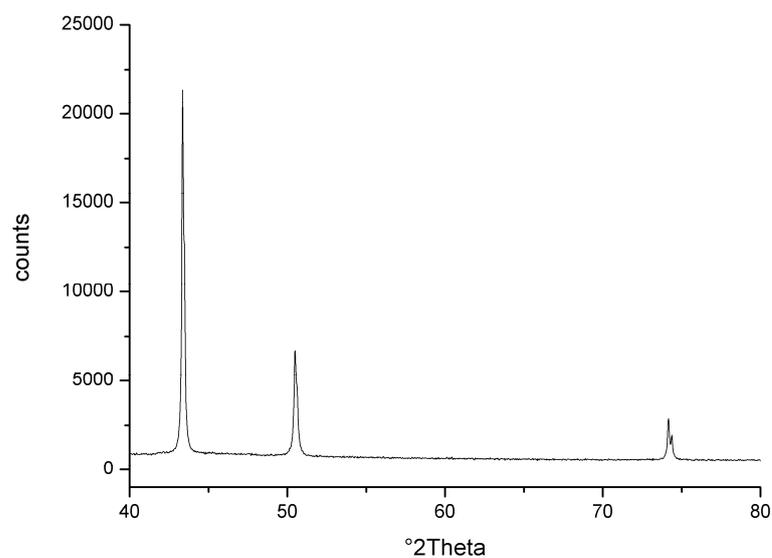


Abb. 3.105 XRD-Spektrum der Kupferdrähte nach dem zweiten Reduktionsschritt.

Die Berechnung nach der Scherrer-Gleichung ergab eine durchschnittliche Partikelgröße von 110 nm.^[88]

Im REM durchgeführte EDX-Messungen ergaben bei einer Beschleunigungsspannung von 6 kV einen Kohlenstoffanteil von 1 % (m/m) und einen Sauerstoffanteil von 2,2 % (m/m). Bei 10 kV lagen die Werte mit 2,8 % respektive 3,5 % etwas höher, sind somit aber deutlich niedriger als bei den einfach reduzierten Drähten (vgl. Abschnitt 3.3.1.2.1). Die gemessenen Kohlenstoffanteile sind in der gleichen Größenordnung wie bei den Cobaltdrähten nach einfacher Reduktion.

Die eingangs beschriebene Problematik, dass die Fasern stark hygroskopisch waren und daher nur unter erhöhtem Aufwand zu dickeren Schichten versponnen werden konnten, war dahingehend interessant, poröse Kupfermatten unterschiedlicher Porengrößen herzustellen.

Wurden die Fasern zu dickeren Fliesen gesponnen, verklebten sie zu elastischen Fasermatten, die sich an Oberflächen anpassen ließen. Nach einfacher Reduktion fand kein Schrumpfungsprozess statt und nach der zweiten Reduktion konnten so unterschiedliche Kupferstrukturen erzeugt werden (Abb. 3.106).

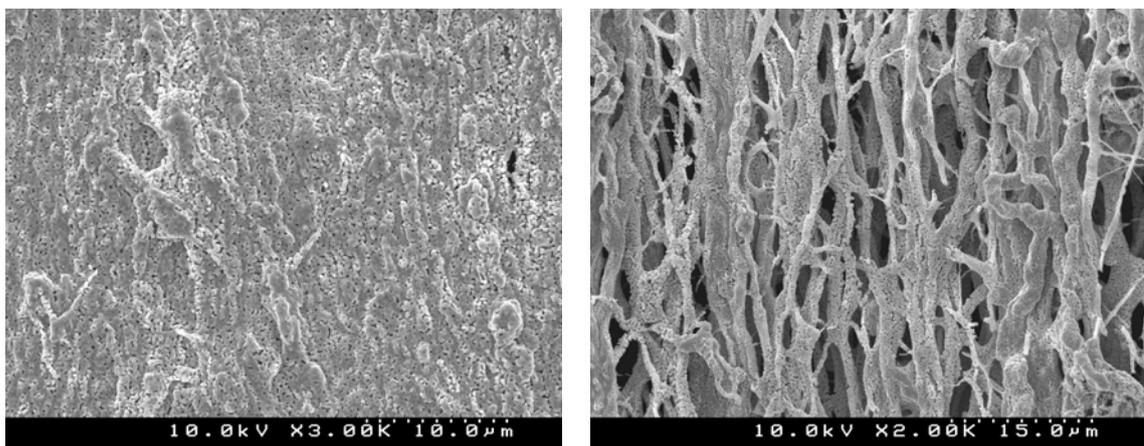


Abb. 3.106 Kupferfasermatten unterschiedlicher Porosität.

Die Precursorfasern der Kupfermatte der linken Aufnahme waren stärker miteinander verklebt und wiesen daher eine geringere Porosität auf.

3.3.1.4. Entwickeln der Drähte III

Die Herstellungsmethode der Kupferdrähte durch Reduktion, Oxidation und erneuter Reduktion ergab sehr gute Drähte. Interessant war nun, ob der erste Reduktionsschritt weggelassen werden könnte. Aus der Literatur war die direkte Herstellung von Kupferoxidfasern aus elektrogesponnenen Fasern bekannt.^[102] Dort war Polyvinylalkohol (PVA) zusammen mit Kupferacetat versponnen und anschließend unter Luft direkt oxidiert worden.

Um auf diesem Weg zu Kupferdrähten zu gelangen, wurden die PVB / Kupfernitrat - Precursor Fasern bei 450 °C unter Luft oxidiert und anschließend unter Wasserstoff reduziert. Die erhaltenen Drähte waren kupferfarben und metallisch glänzend, d.h. die Kristallitgröße war ebenfalls in der Größenordnung von 200 nm und größer. Die Untersuchung der Drähte erfolgte im REM (Abb. 3.107).

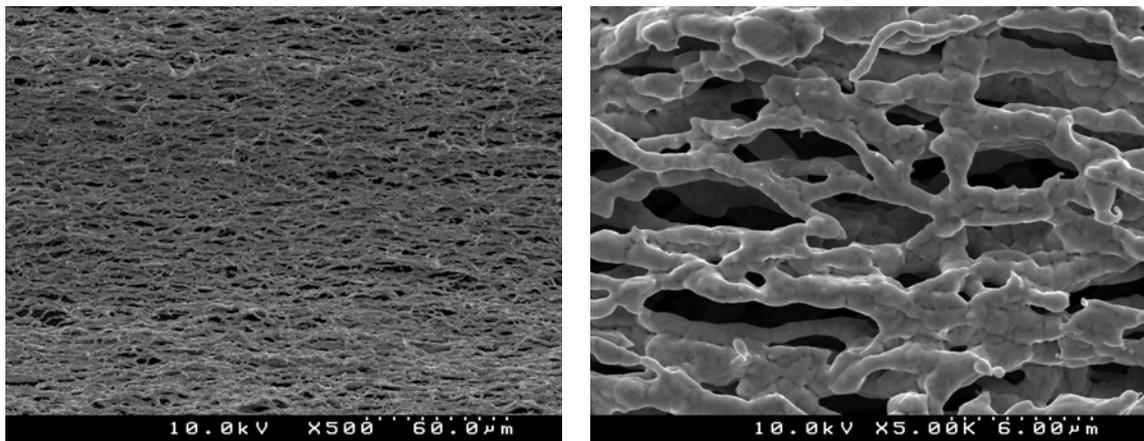


Abb. 3.107 Kupferdrähte nach Oxidation der Precursorfasern und Reduktion

Die Drähte zeigten zwar noch die ursprüngliche Faserstruktur, waren aber untereinander verknüpft. Die in der rechten Aufnahme erkennbare Kristallitgröße entspricht der aus den zweifach reduzierten Drähten.

3.3.2. Darstellung von Silber- und Palladium-Nanodrähten

Die beiden Edelmetalle Silber und Palladium waren einerseits wegen der sehr guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Silber und andererseits aufgrund der guten Resistenz gegen Oxidation von Palladium interessant. Letzteres spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn die Strukturen immer kleiner werden und somit die Materialoberfläche gegenüber dem Volumen stark ansteigt. Durch die Oberflächenenergie nimmt die Reaktivität zu. Der Einsatz der Drähte in Schaltkreisen im Submikrometerbereich wäre möglich.

3.3.2.1. Polymer / Precursor Systeme

Für die Silberdrähte wurde auf das bewährte System aus Silbernitrat und PVB zurückgegriffen und für die Palladiumdrähte auf die zwei Systeme aus Palladiumacetat und Polylactid bzw. Polyethylenoxid. Die Verwendung von PVB als Templatpolymer für Palladiumdrähte war mangels wasser-/alkohollöslichen Salzen nicht möglich.

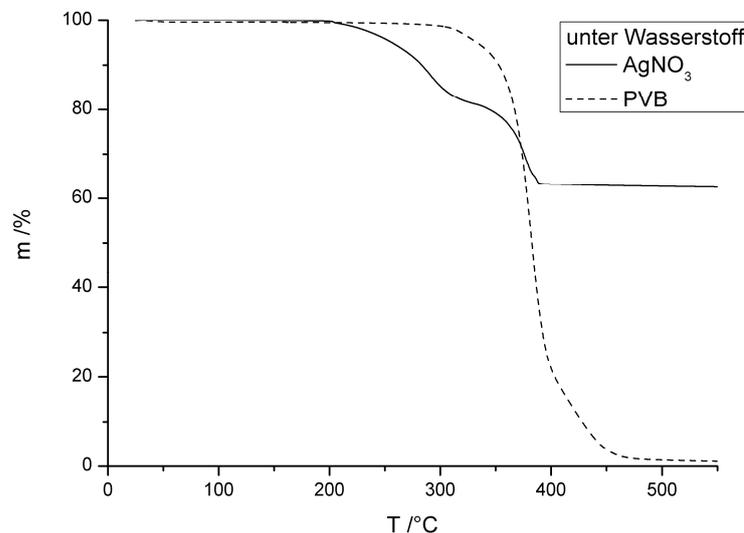


Abb. 3.108 TGA Messung von Silbernitrat und PVB unter Wasserstoff.

Anders als erwartet erfolgte die vollständige Reduktion von Silbernitrat erst knapp oberhalb der Zersetzung von PVB (Abb. 3.108).

Der hier nicht gezeigte Abbau von PEO startete etwa bei 320 °C und ist bei 420 °C vollständig. Die TGA-Kurve von PDLLA wurde im Kapitel über magnetische Fasern bereits gezeigt. Palladiumacetat wird unter Wasserstoff bei Raumtemperatur vollständig zu Palladium reduziert, d.h. deutlich unter der Zersetzungstemperatur der verwendeten Polymere.

3.3.2.2. Verspinnen und Umwandeln der Fasern

Das Verspinnen der PVB / Silbernitrat - Fasern erfolgte aus 4 %iger Lösung von Polymer in dem Lösungsmittelgemisch 80 % Isopropanol, 20 % Wasser unter Zusatz des vierfachen Überschusses an Salz. Bei einer Spannungsdifferenz von +15 kV an der Kanüle gegen -2 kV an der mit Aluminiumfolie beklebten Walze wurden orientierte Fasern gewonnen.

Die Fasern sollten nur möglichst kurz auf der Aluminiumfolie verbleiben, weil sonst Reduktion zu elementarem Silber eintrat und auch ein Ablösen der Fasern nicht mehr möglich war. Längeres Lagern unter Licht führte ebenfalls zur Zersetzung des Nitrats und zerstört die Faserstruktur.

Die Reduktion und das Entfernen des Polymers erfolgten bei 550 °C im Röhrenofen unter Wasserstoff (Abb. 3.109).

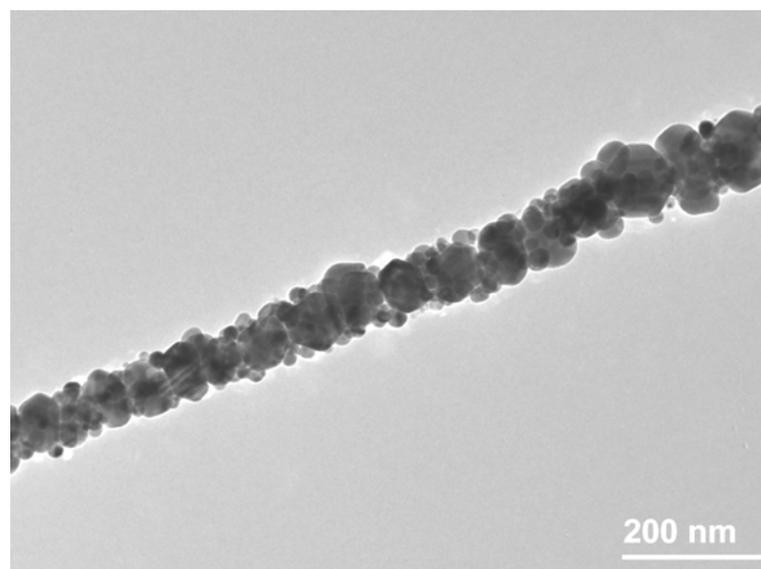


Abb. 3.109 Silberdraht nach Reduktion.

Trotz der hohen Zersetzungstemperatur von Silbernitrat oberhalb der des PVBs waren gleichmäßige sehr dünne Drähte entstanden, die silbern metallisch glänzten und mechanisch stabil waren. Auf der TEM Aufnahme ist die Zusammensetzung aus Kristalliten unterschiedlicher Größe zu erkennen, die als Konglomerat die Fasermorphologie nachbilden. Polymerreste in Form amorpher Materials waren nicht mehr zu erkennen.

Das Verspinnen der PEO / Palladiumacetat - Fasern erfolgte aus 1 %iger Polymerlösung in Dichlormethan unter Zusatz des siebenfachen Überschusses an Salz. Bei einer Spannungsdifferenz von +12 kV an der Kanüle gegen -2 kV an der mit Aluminiumfolie belegten Gegenelektrode wurden unorientierte Fasermatten hergestellt.

Bei der PDLLA / Palladiumacetat Kombination wurde ein 1:2 Verhältnis Polymer zu Salz verwendet. Die 4 %ige PDLLA Lösung in Dichlormethan wurde bei einer Spannungsdifferenz von +18 kV zu -2 kV ebenfalls unorientiert auf Aluminiumfolie versponnen.

Für beide Kombinationen erfolgten die Reduktion und das Entfernen des Polymers im Röhrenofen unter Wasserstoff.

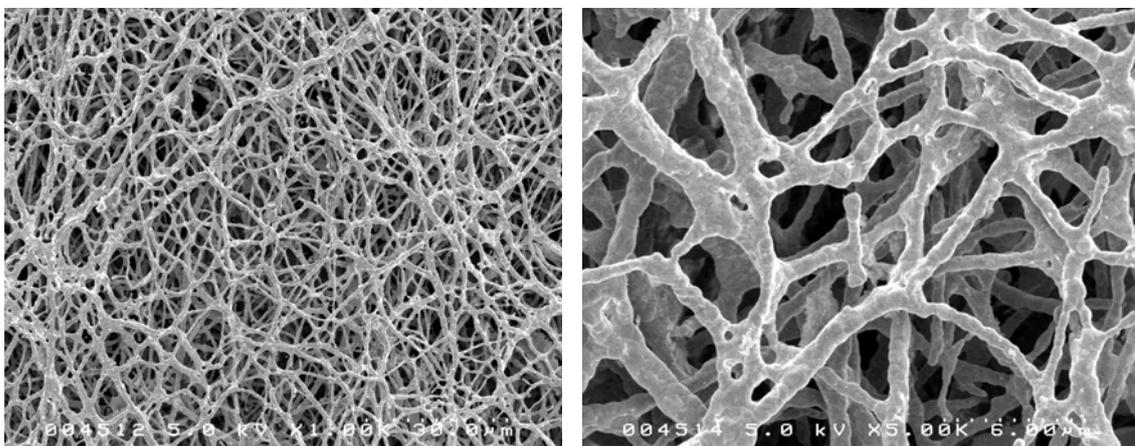


Abb. 3.110 Palladiumdrähte aus PEO / Palladiumacetat - Kompositfasern.

Die Palladiumdrähte aus den PEO-Fasern waren zu einem metallisch glänzenden Netzwerk verbunden (Abb. 3.110). Vor oder während des Reduktionsvorgangs waren die einzelnen Fasern an den Kreuzungspunkten miteinander verschmolzen und die Metallpartikel zusammen gesintert. Die einzelnen Kristallite sind in der rechten REM-Aufnahme an der Oberflächenmorphologie gut zu erkennen.

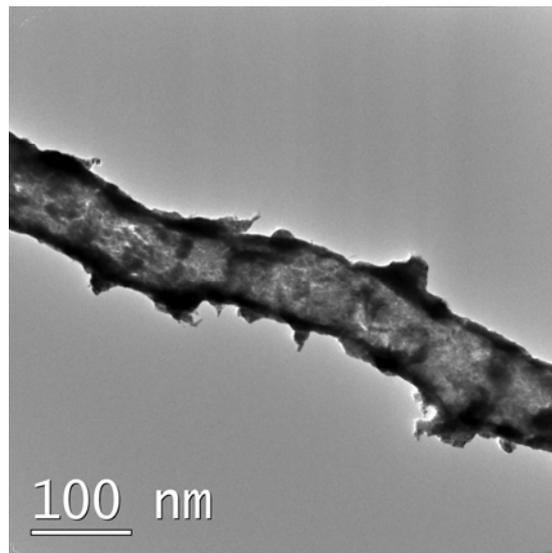


Abb. 3.111 Palladium Draht aus PDLLA / Palladiumacetat - Kompositfasern.

Die Palladiumdrähte aus den PDLLA-Fasern waren voneinander separiert, die Fasern waren nicht verschmolzen (Abb. 3.111). Die Drähte zeigten interessante Oberflächenstrukturen in Form von metallischen Zacken, die sich bei hoher Vergrößerung im TEM als metallisch herausstellten.

4. Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die verwendeten Metallsalze, Polymere und Gase sowie Lösungsmittel (> 98 %) wurden wie erhalten eingesetzt. Lediglich für die Katalyse-Reaktionen wurde Ethanol destillativ gereinigt.

4.1. Materialien

4.1.1. Metallsalze

für Thermoelektrika:

Bismut(III)chlorid (BiCl_3), 99,99 % (Aldrich)

für Katalyse:

Palladium(II)acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), 98 % (Aldrich)

Dichloro(1,5-cyclooctadien)-Palladium(II) (PdCODCl_2), 99 % (Aldrich)

Rhodium(II)acetat ($\text{Rh}(\text{OAc})_2$), 46,5% Rh (Merck)

Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) ($\text{Rh}_2\text{COD}_2\text{Cl}_2$), 98 % (Aldrich)

Platin(II)acetylacetonat (Ptacac_2), 97% (Aldrich)

Dichloro(1,5-cyclooctadien)-Platin(II) (PtCODCl_2), 98 % (Aldrich)

für magnetische Fasern:

Eisen(II)acetylacetonat (Feacac_2), 99,95 % (Aldrich)

Di-Cobalt(0)oktacobonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) (Fluka)

für Drähte:

Silber(I)nitrat (AgNO_3), 99,99 % (Aldrich)

Kupfer(II)nitrat Trihydrat ($\text{Cu}(\text{II})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Palladium(II)acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), 98% (Aldrich)
Cobalt(II)acetate wasserfrei ($\text{Co}(\text{OAc})_2$) (Aldrich)
Cobalt(II)chlorid Hexahydrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und wasserfrei (Aldrich)
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich)
Eisen(II)acetat (FeOAc_2) (Aldrich)
Eisen(III)nitrat Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich)
Nickel(II)nitrat Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich)

4.1.2. Polymere und Polymerprecursor

Poly-D,L-Lactid (PDLLA, Resomer R 208) (Boehringer/Ingelheim)
Poly-L-Lactid (PLLA, Resomer R 210) (Boehringer/Ingelheim)
Polyethylenoxid (PEO, MW 900.000) (Acros)
Polyacrylnitrilcopolymer (AN:MA:IA = 93:6:1 (AN: Acrylonitrile, MA: Methacrylic Acid, IA: Itaconic acid, MW 120.000) (Acordis)
Polyvinylbutyral (PVB, Mowital B 60 T, Kuraray)
Polyvinylalkohol (PVA, Moviol, Kuraray)
Polyamid 66 (Nylon) (BASF)
[2.2]-Paracyclophan (di-p-xylylen, DPX-N) (SCS international)

4.1.3. Lösungsmittel

Aceton
N,N-Dimethylacetamid
N,N-Dimethylformamid
Dichlormethan
Ethanol
Isopropanol

4.1.4. Katalyseprodukte

4-Nitro-aminobenzoesäureethylester, 99% (Acros)

4.1.5. Gase

Argon 4.8 (Messer Griesheim)

Wasserstoff 3.0 und 5.0 (Messer Griesheim)

4.2. Methoden

4.2.1. Präparation der Metall-Nanopartikel und Metalldrähte

Für die Herstellung der Metall- und Metalloxid Nanopartikel wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet. Zum einen die Zersetzung der Metallsalze durch Erhitzen und zum anderen die Reduktion mit Wasserstoff.

4.2.1.1. Experimenteller Aufbau

Reduktion der Metallsalze und Entfernen des Polymers:

Für diese Arbeiten stand ein auf die speziellen Bedürfnisse zugeschnittener Röhrenofen zur Verfügung, der von der feinmechanischen und der Elektronik-Werkstatt der Physikalischen Chemie aufgebaut worden war.

Der horizontale Röhrenofen verfügte über eine beheizbare Breite von 25 cm und war mit einem Quarzrohr von 4 cm Durchmesser versehen; die obere Hälfte konnte zur Beobachtung aufgeklappt werden. Das Rohr hatte auf beiden Seiten Edelstahl Gasanschlüsse, sowie auf Gaseinlassseite einen gasdichten Temperaturfühler Einsatz.

Geregelt und gemessen wurde der Aufbau mit einem Eurotherm V2416 Temperaturregler. Die Fühlerspitze war zur möglichst präzisen Messung mittig im Ofen innerhalb des Quarzrohres positioniert. Der Ofen war für Temperaturen bis 1000 °C ausgelegt.

Über die Gaseinlässe konnten verschiedene Gase sowie Gasgemische eingeleitet werden. Auf der Auslassseite war ein Rückschlagventil nach Stutz installiert. Zur Sicherheit stand der gesamte Aufbau in einem Abzug, so dass z. B. unverbrauchter Wasserstoff stark verdünnt abgesaugt wurde.

Zur thermischen Entfernung von Polymeren konnte über das Rückschlagventil eine Drehschieberpumpe angeschlossen und der Gaseinlass gegen eine Abschlussplatte ausgetauscht werden.

Der Temperaturregler wurde von einem Computer angesteuert, wodurch sich Temperaturprogramme mit definierten Heiz- und Kühlraten erstellen und abspeichern ließen, die anschließend automatisch ablaufen gelassen werden konnten. Dies ermöglichte gleichzeitig auch das kontinuierliche Auslesen der Soll- und Istwerte für die Dokumentation der Versuche.



Abb. 4.1 Aufbau des Röhrenofens.

4.2.2. Faserherstellung

4.2.2.1. Elektrospinnen

Die Apparatur für das Elektrospinnen war eine Eigenkonstruktion, entstanden in Zusammenarbeit mit der Elektronik- und Feinmechanikwerkstatt der Physikalischen Chemie.

Polymerlösungen wurden aus einer Spritze mit Kapazitäten von 1 mL bzw. 2 mL versponnen, wobei die Spritzenkanüle als positive Elektrode diente. Als Gegenelektrode fungierte eine Aluminiumscheibe von etwa 10 cm Durchmesser. Über dieser war eine Glasplatte angebracht, auf der die Fasern abgeschieden werden konnten. Hier konnten z.B. Objektträger platziert werden, um die Proben direkt im Lichtmikroskop auswerten zu können. Der Abstand zwischen den Elektroden konnte durch Verschieben der Spritze in der Höhe variiert werden.

Das Aluminiumgehäuse der Apparatur wurde geerdet, die Spritzenkanüle zwischen 0 kV und +30 kV, die Gegenelektrode zwischen 0 kV und -30 kV gegen Erde eingeregelt, so dass eine maximale Spannung von 60 kV zur Verfügung stand. Der Vorschub, d. h. die Fördergeschwindigkeit an Polymerlösung, wurde über einen Schrittmotor an einem Hydraulikzylinder eingestellt, der über ein Schlauchsystem mit einem zweiten Zylinder an der Spritzenhalterung verbunden war.

Mit dieser Konfiguration konnten nicht orientierte Fasern hergestellt werden.

Zur Herstellung orientierter Fasern und gleichmäßig dicker Fliese wurden die Glasplatte und die Gegenelektrode entfernt und durch eine über einen Zahnriemen angetriebene Walze aus Aluminium ersetzt. Diese diente dann als Gegenelektrode. Die Walze hatte einen Durchmesser von 15,8 cm und rotierte im Betrieb für optimale Ergebnisse mit 3100 U/min bis 3200 U/min. Um die abgeschiedenen Fasern leicht ablösen zu können, wurde die Walze nach Bedarf mit Aluminiumfolie, Papier oder Kunststofffolie bespannt. Beim Spinnen auf Walze wurde die Spritze so eingestellt, dass die Kanülenspitze auf Höhe der Achse oder etwas darüber war und einen Abstand von etwa 5 bis 10 cm hatte. Bei einigen Polymer/Lösungsmittel-Systemen kam es zur Ausbildung von Polymerpfropfen an der Kanülenspitze. Um diese zu beseitigen war ein Borstenpinsel als Abstreifer installiert worden, der über einen Stellmagneten bewegt wurde.

Von den eingesetzten Kanülen wurden die Spitzen durch mehrmaliges Biegen unter Zug abgebrochen.

Die Konzentrationsangaben, die im Folgenden verwendet werden, beziehen sich immer auf die Masse des Lösungsmittels. 5 % Polymer bedeuten folglich 50 mg Polymer aufgelöst in 1 g Lösungsmittel. Metallsalze wurden zusätzlich hinzugefügt und auch nur auf die Masse des LM bezogen. Insbesondere bei hohen Precursor Konzentrationen wären die Angaben bezogen auf die Gesamtmasse der Lösung sonst nur schwierig nachzuvollziehen.

4.2.2.1.1 Verspinnen von Polylactidfasern

PDLLA wurde aus 4 %iger (m/m) Lösung in Dichlormethan versponnen, Metallsalze wurden jeweils in den entsprechenden Mengen beigemischt.

Eingesetzt wurden je nach zu verspinnendem Volumen 1 mL und 2 mL Spritzen mit Kanülen von 0,45 mm Durchmesser. Diese eigneten sich am besten für die niedrigviskosen Lösungen.

Der Elektrodenabstand betrug 15 cm. Für optimale Ergebnisse waren bei diesem Aufbau Spannungen von ca. +18 kV an der Kanüle angelegt.

Beim Verspinnen orientierter Fasern wurde die Walze auf -1 bis -2 kV eingestellt und rotierte mit 3200 U/min.

Für die Darstellung der thermoelektrischen Drähte wurde PDLLA unterschiedlicher Konzentrationen (siehe Beschreibung in Abschnitt 3.2.1.2) aus Aceton versponnen. Die verwendeten Spannungen waren analog denen aus Dichlormethan.

Beim Spinnen auf Walze wurde diese zur besseren Ablösbarkeit der Fasern mit Polyethylenfolie beklebt.

4.2.2.1.2 Verspinnen von Nylonfasern

Nylon (PA66) wurde aus 15 %iger Lösung in Ameisensäure versponnen. Eingesetzt wurden 2 mL Spritzen mit Kanülen von 0,45 mm Durchmesser.

Das Verspinnen erfolgte auf mit PE Folie beklebte Walze bei ca. 20 kV an der Spritzenkanüle gegen -2 kV.

4.2.2.1.3 *Verspinnen von Polyethylenoxidfasern*

PEO wurde aus 1 %iger oder 2 %iger Lösung in Dichlormethan versponnen, Metallsalze wurden jeweils in den entsprechenden Mengen beigemischt.

Eingesetzt wurden je nach zu verspinnendem Volumen 1 mL und 2 mL Spritzen mit Kanülen 0,6 mm Durchmesser. Diese eigneten sich am besten für die hochviskosen Lösungen.

Der Elektrodenabstand betrug 15 cm. Für optimale Ergebnisse waren bei diesem Aufbau Spannungen von +12 kV bis +18 kV an der Kanüle und ca. -6 kV an der Gegenelektrode angelegt.

Beim Verspinnen orientierter Fasern wurde die Walze auf -1 bis -2 kV eingestellt und rotierte mit 3100 U/min. Bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten traten deutlich sichtbar gerissene Fasern auf.

4.2.2.1.4 *PAN / Pd - Fasern*

Für die Katalysereaktionen wurde Polyacrylnitril Copolymer mit PdCODCl₂ aus 6 %iger und 8 %iger Lösung in DMAC versponnen. Das Metallsalz wurde in entsprechender Konzentration zugesetzt.

Versponnen wurde aus 1 mL Spritzen mit 0,45 mm Kanülen.

Der Elektrodenabstand betrug 15 cm. Für optimale Ergebnisse waren Spannungen von +14 kV bis +15 kV an der Kanüle und 0 kV bis -2 kV an der Gegenelektrode angelegt.

Beim Verspinnen orientierter Fasern wurde die Walze auf -1 bis -2 kV eingestellt und rotierte mit 3200 U/min. Zur besseren Ablösbarkeit wurde die Walze mit Papier beklebt.

4.2.2.1.5 *PVDF / Pd - Fasern*

Die Kompositfasern aus PVDF mit PdCODCl₂ wurden aus 15 %iger Lösung in DMAC versponnen. Das Metallsalz wurde in entsprechender Konzentration zugesetzt.

Versponnen wurde aus 1 mL Spritzen mit 0,45 mm Kanülen.

Der Elektrodenabstand betrug 15 cm. Für optimale Ergebnisse waren Spannungen von +14 kV an der Kanüle und 0 kV bis -2 kV an der Gegenelektrode angelegt. Versponnen wurde auf Aluminiumfolie.

4.2.2.1.6 PVB / ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) - Fasern für Metalldrähte

PVB / Cobaltnitrat bzw. Nickelnitratfasern wurde aus 3, 4, 5 und 6 %iger Lösung in einem LM Gemisch aus 80 % Isopropanol und 20 % Wasser. versponnen. Die Metallsalze wurden in der jeweiligen Menge beigemischt. Die Abscheidung erfolgte auf die bei ca. 3200 U / min rotierende Walze auf Aluminiumfolie. Der Abstand zwischen Kanüle (0,6 mm) und Walze betrug ca. 8 cm. An der Kanüle lagen ca. +17 kV an, an der Walze zwischen -1 kV und -3 kV. Die Eisennitratfasern ließen sich auf Aluminiumfolie nur schlecht abscheiden. Die Walze wurde hierfür mit breitem Tesafilm® beklebt.

4.2.2.1.7 PVB / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - Fasern für Metalldrähte

PVB / Kupfernitrat - Fasern wurde aus 5 %iger Lösung in Isopropanol versponnen. Das Metallsalz war zu 20 % in der Lösung (4facher Überschuss) enthalten. Die Prozentsätze beziehen sich hier auf die Gesamtmasse der Lösung. Die Abscheidung erfolgte auf die bei ca. 2900 U / min rotierende Walze auf strukturierte Pappe. Der Abstand zwischen Kanüle (0,6 mm) und Walze betrug ca. 10 cm. An der Kanüle lagen ca. +17 kV an, an der Walze zwischen -1 kV und -3 kV.

4.2.3. Durchführung der Bismutbedampfung

Für die Bismutbedampfung von Nylonfasern wurde ein Vakuum Bedampfer (Edwards Auto 306) verwendet, der auch für die Kohle / Gold Bedampfung der REM-Proben zum Einsatz kam. Das Gerät verfügte über einen schwenkbaren Motor zur Rotation der Probe und über einen Schwingkristall, der die Dicke der Beschichtung messen konnte. Für die Verwendung mit Bismut wurde das Gerät verändert. Eine speziell angefertigte Rotationsachse für die Aufnahme von Rähmchen mit gesponnenen Fasern wurde anstelle des normalen Probenhalters installiert. Orientierte Fasern konnten so auf den Rähmchen in Faserachse rotiert werden, um eine gleichmäßige Bedampfung von allen Seiten zu gewährleisten. Entgegen dem üblichen Aufbau wurde die Probe über dem Bedampfungstiegel platziert. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Bismut fiel die geschmolzene Metallperle sonst aus dem Tiegel.

4.2.4. Durchführung der Katalyse

Die als Testreaktion für die Katalysiefähigkeiten der Fasern durchgeführte Hydrierung wurde in einem Autoklaven durchgeführt.

Alle eingesetzten Fasern wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben hergestellt. Eine spezielle Halterung für die Fasern war von der feinmechanischen Werkstatt der Physikalischen Chemie angefertigt worden. Darin wurde jeweils eine Doppellage der Fasermatten zwischen zwei Edelstahlgittern eingeklemmt und diese miteinander verschraubt. Drei dieser Gitterpaare wurden in etwa 1 cm Abstand parallel zueinander senkrecht angeordnet, so dass zwischen Gitterkanten und Autoklavenwand nur ein minimaler Spalt vorhanden war. Auf diese Weise wurde erreicht, dass die Lösung durch die Fasermatten hindurchströmen musste. Unten standen die Gitter in einem Teflon-Spacer, der eine Aussparung für einen Rührstab enthielt, oben waren sie über eine Teflonbrücke miteinander verbunden.



Abb. 4.2 Katalyse Halterung.

Die im Versuch verwendeten PAN / Pd - Kompositfasern enthielten je Versuch ca. 20 mg Palladium in Form von Nanopartikeln.

3 g (0,0154 mol) 4-Nitro-Benzoesäureethylester wurden in 80 mL destilliertem Ethanol gelöst und in den Autoklaven mit der Faserhalterung mit eingelegten Fasermatten gegeben. Dieser wurde fest verschraubt, einmal evakuiert und mit 10 bar Wasserstoff befüllt. Bei einem errechneten ungefähren Restvolumen über dem Flüssigkeitsstand von 175 cm^3 ergibt dies eine Stoffmenge von 0,078 mol Wasserstoff.

Die Lösung wurde bei Raumtemperatur mit 700 U/min gerührt und die Druckabnahme auf dem Manometer verfolgt.

4.2.5. Polyparaxylylen-Beschichtung von Fasern

Für die Gasphasenabscheidung von PPX Filmen auf Fasern wurde eine Beschichtungsapparatur der Firma SCS Specialty Coating Systems des Modells Labcoater® 1, Parylene Deposition Unit Model PDS 2010 eingesetzt.

Zur Beschichtung wurden Polymerfasern auf Aluminiumrähmchen aufgewickelt und diese auf einem kleinen Sockel fest platziert. Metall-Nanodrähte wurden an einem Ende in Metallrähmchen eingespannt und ohne Berührungspunkte auf einem Halter platziert. Die je nach gewollter Schichtdicke benötigte Menge an [2.2]-Paracyclophan (di-p-xylylen, DPX-N) wurde in ein Schiffchen aus Aluminiumfolie eingewogen und in den Ofen eingelegt.

Für den Prozess waren folgende Parameter am Gerät eingestellt worden:

Ofentemperatur (Furnace)	640 °C
Kammertemperatur (Chamber Gauge)	140 °C
Druck (Vacuum)	55 mbar
Verdampfungstemperatur (Vaporizer)	175 °C

4.3. Voruntersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

4.3.1. Thermogravimetrische Analyse – TGA

Die Untersuchungen erfolgten mit einer Thermowaage der Firma Mettler Toledo vom Typ TGA/SDTA 851e. Zur Messung wurden 10 mg bis 20 mg Substanz in einen offenen 70 µl Korund-Tiegel eingewogen. Messungen wurden im Stickstoff-, Luft- oder Wasserstoffstrom durchgeführt. Für die Untersuchung der Zersetzung bzw. Reduktion von Metallsalzen sowie der Zersetzung von Polymeren wurde der Temperaturbereich von 25 °C bis maximal 550 °C mit einer Heizrate von 4-6 K/min durchfahren.

Zur Auswertung wurden sowohl das geräteeigene Programm STARe® als auch ORIGIN® der Firma Originlab verwendet.

4.3.2. Röntgendiffraktometrie – XRD

Die Röntgendiffraktometrie Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Philips vom Typ X'PERT MRD auf Si-EK-Träger durchgeführt. Für die Messungen wurden Polymer / Metall - Kompositfasern sowie reine Metalldrähte bzw. Metalloxidfasern verwendet. Der Winkelbereich wurde an die jeweilige Substanz angepasst.

4.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie – TEM

Die TEM-Untersuchung der Proben erfolgte mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop vom Typ JEM 3010 der Firma Jeol, ausgestattet mit einer LaB₆-Kathode. Für die Aufnahme von Bildern ist das Gerät mit einer 4 Megapixel Kamera der Firma Gatan ausgestattet. Alle Untersuchungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt.

Fasern und Metall-Nanodrähte wurden in Kupfer-Klappnetzchen mit Verschluss (zusammenklappbare Grids, Deckel: Mesh 100, Boden: Mesh 200) eingelegt. Dazu wurde eine Stelle der gesponnenen Fasermatte genommen, die sehr dünn bzw. einlagig war.

4.3.4. Rasterelektronenmikroskopie – REM

Die REM Aufnahmen wurden mit den Raster-Elektronen-Mikroskopen Hitachi, Typ S-4100, sowie einem Camscan 4 aufgenommen. Die Fasern wurden mit beidseitig klebenden Pads auf die entsprechenden Probenhalter aufgeklebt und mit Gold bedampft. Die Drähte wurden aufgrund ihrer Leitfähigkeit nicht bedampft, aber ebenfalls aufgeklebt, für EDX Untersuchungen jedoch mit einem Metallring auf die Halter aufgeschraubt.

4.3.5. Superconducting Quantum Interference Device – SQUID

Für die Analyse der magnetischen Eigenschaften wurde ein kommerzielles DC-SQUID der Firma Quantum Design verwendet. Alle Messungen wurden an Partikeln in Fasern oder Metalldrähten durchgeführt. Hierfür wurden $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Fasermatten ausgeschnitten. Nach der Fixierung zwischen zwei Scotch® Klebestreifen wurde die Matte in einem Kunststoff-Röhrchen in das Gerät eingeführt. Die Feldrichtung war parallel zu der Fasermatte.

Zur Messung der superparamagnetischen Eigenschaften von Partikeln wurde über ZFC und FC Messungen die Blocking Temperatur (BT) ermittelt. Die ZFC (zero field cooled) Magnetisierung wird erhalten, indem die ohne eingeschaltetes magnetisches Feld unter die BT abgekühlte Probe in Gegenwart eines schwachen Feldes langsam aufgewärmt wird. Für die FC (field cooled) Magnetisierung wurde die Probe von einer Temperatur deutlich oberhalb der BT in Gegenwart eines schwachen magnetischen Feldes abgekühlt. Bei superparamagnetischen Fasern bzw. Partikeln durchläuft die ZFC Kurve bei der BT ein Maximum.

Der gemessene Temperaturbereich lag zwischen 5 K und 350 K.

Zusätzlich wurden einzelne Hystereseschleifen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen.

Im Falle der permanentmagnetischen Fasern wurden die Fasermatten parallel zum magnetischen Feld einmal mit der Faserachse parallel und einmal senkrecht eingebaut, um das anisotrope Verhalten zu untersuchen. In der jeweiligen Position wurden bei Raumtemperatur die Hystereseschleifen aufgenommen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Entwicklung von Metall / Polymer – und Metalloxid / Polymer – Kompositmaterialien sowie reiner Metalldrähte auf der Basis von Polymer-Nanofasern. Das Aufgabenfeld gliederte sich in die vier übergeordneten Themengebiete Katalyse, Thermoelektrik, Magnetismus und elektrische Leiter, für die jeweils unterschiedliche Anforderungen an das Kompositmaterial gestellt wurden.

Als Ausgangsbasis für alle Themengebiete wurden Polymer-Nanofasern aus dem Elektrospinn-Prozess verwendet.

Für Katalysereaktionen sollten die Fasern als Träger für Metall-Nanopartikel verwendet werden, da sie mit ihrer sehr großen spezifischen Oberfläche hervorragend geeignet sein müssten. Im Rahmen der Arbeiten ist es gelungen Salze von Palladium, Rhodium und Platin zusammen mit den Polymeren PVDF und PAN zu Fasern von ca. 50 nm bis 100 nm zu verspinnen und anschließend die Salze zu reinen Metall-Nanopartikeln zu entwickeln. Je nach Vorgehensweise konnten die Partikel im Innern der Fasern oder an deren Oberfläche platziert werden. Die PAN-Trägerfasern wurden durch thermische Behandlung gegen Lösungsmittel inert und waren auch mechanisch sehr stabil. Das System wurde in einer Katalysereaktion getestet.

Für Thermoelektrika sollten sehr dünne Bismut-Nanodrähte bzw. Bismutröhrchen mit geringem Durchmesser und Schichtdicke hergestellt werden, die, wie theoretische Berechnungen zeigen, eine hohe Effizienz, d.h. eine erhöhte „figure of merit“ aufweisen. Im Rahmen der Arbeiten konnten PDLLA-Fasern aus Aceton mit hohem Gehalt an Bismut-Precursor versponnen werden. Die Kompositfasern wurden zu Stabilisierungszwecken mit PPX beschichtet. Der Precursor konnte erfolgreich im Röhrenofen unter Wasserstoff reduziert werden und die darauffolgende thermische Zersetzung der PDLLA-Templatfasern ergab gegeneinander durch PPX isolierte Bismutdrähte. Durch geeignete Wahl der PDLLA-Konzentration sowie von Precursor / PDLLA – Verhältnis konnten Drahtdurchmesser bis zu 50 nm erzielt werden. Für die Herstellung der Bismutröhrchen wurden PA66-Fasern mit sehr geringem Durchmesser von 50 nm gesponnen und anschließend in einem speziell modifizierten Vakuum-Bedampfer mit

Bismut beschichtet. Die Schichtdicken betragen zwischen 5 nm und 15 nm. Erste Versuche zu Leitfähigkeitsmessungen der Drähte wurden unternommen.

Für magnetische Anwendungen sollten sowohl superparamagnetische als auch ferromagnetische Metalloxid / Polymer – und Metall / Polymer – Kompositfasern sowie Metalldrähte hergestellt werden. Die Anforderungen wurden auf unterschiedliche Weise erfüllt. Ein Eisen-Precursor wurde zusammen mit PDLLA bzw. PEO zu Fasern versponnen und nach anschließender PPX-Beschichtung unter Wasserstoff innerhalb der Fasern in Magnetit umgewandelt. Sowohl die Partikel in PDLLA- als auch in PEO-Matrix waren mit ca. 10 nm und darunter im superparamagnetischen Bereich. Die Fasern zeigten bei SQUID-Messungen keinerlei Hysterese. Durch Entfernen der PDLLA-Templatfaser im Vakuum agglomerierten die Magnetit-Partikel zu Aggregaten mit zeitlich stabilem magnetischem Moment und zeigten bei Raumtemperatur eine magnetische Hysterese.

Das System konnte folglich erfolgreich durch geringe Änderungen an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Ferromagnetische Kompositfasern konnten ebenfalls mit Cobalt-Partikeln dispergiert in Polymer erreicht werden. Hierzu wurde Cobalt-carbonyl mit PDLLA zu Fasern versponnen und nach erfolgter PPX-Beschichtung unter Wasserstoff zu Nanopartikeln reduziert. Die Fasern zeigten ferromagnetisches Verhalten.

Zur Darstellung reiner, magnetischer Metallfasern wurde PVB mit jeweils großem Überschuss an Metallsalzen von Cobalt, Nickel und Eisen versponnen und der Precursor anschließend im Wasserstoffstrom reduziert. Die erhaltenen großen Metallpartikel in der Polymerfaser konnten anschließend bei erhöhter Temperatur unter Entfernen des Polymers erfolgreich zusammengesintert werden und ergaben polykristalline Drähte des jeweiligen Metalls. Zur Charakterisierung wurden EDX- und XRD-Messungen durchgeführt. Weiterhin konnte der metallische Charakter durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden. Es konnten Drahtdurchmesser bis zu 30 nm bei einer Länge im Zentimeterbereich erreicht werden. SQUID-Messungen an den Drähten zeigten ferromagnetisches Verhalten. Zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie von Drähten wurden die Kompositfasern auf Walze gesponnen und so orientierte Nanodrähte gewonnen. Die SQUID-Messungen in Abhängigkeit der Ausrichtung von Feldrichtung und Drahtachse zeigten eindrucksvoll die gewünschten anisotropen Magnetisierungseigenschaften. Damit wurde eine neue Methode zur Herstellung orientierter magneti-

scher Nanodrähte gefunden. Keine andere Methode bietet die Möglichkeit vergleichbare Drahtlängen von Nanodrähten zu erreichen.

Aus den Eisendrähten konnten ferner sowohl Hämatit- als auch Magnetit-Fasern orientiert hergestellt werden, von denen letztere ebenfalls magnetische Anisotropie zeigten.

Zur Darstellung von Metalldrähten für elektrische Stromleitung wurden je nach gewünschtem Metall unterschiedliche Ansätze gewählt. Kupferdrähte konnten aus PVB / Kupferprecursor - Kompositfasern erfolgreich durch Wasserstoffreduktion und Sintern bei erhöhter Temperatur hergestellt werden und wiesen gute Leitfähigkeit auf. Nach einem Oxidations-, Reduktionszyklus entstanden rote, metallisch glänzende, hochkompakte Kupferfasern. Fasermatten einiger Zentimeter Breite und Länge konnten so hergestellt werden. Die Untersuchung der Drähte erfolgte durch REM, TEM, XRD und EDX.

Silberdrähte konnten ebenfalls aus PVB / Precursor - Kompositfasern auf gleiche Weise hergestellt werden. Sie zeigten nach dem ersten Reduktions-, Sintervorgang bereits silber-metallischen Glanz und bestanden aus kompakten großen Kristalliten. Insbesondere Silber mit der höchsten sowohl elektrischen als auch thermischen Leitfähigkeit ist für miniaturisierte Schaltkreise von Bedeutung.

Neben Silber als Edelmetall bot sich Palladium für Nanodrähte an, da es auch bei solch kleinen Strukturen aufgrund seines Redoxpotenzials gegen Oxidation inert ist. Zwei Ansätze mit unterschiedlichen Ergebnissen konnten erfolgreich zur Herstellung von Palladium Nanodrähten umgesetzt werden. Durch Verspinnen eines Precursors mit PDLLA und anschließender Reduktion / Sinterung konnten Drähte homogenen Durchmessers dargestellt werden. Aus PEO-Fasern mit hohem Palladium-Precursor Anteil ergab sich nach der Reduktion ein Netzwerk aus miteinander verlinkten Palladiumdrähten. Während erstere für elektrische Leitung von Bedeutung sein können, sind letztere insbesondere für die Verwendung als leitfähige Fasermatte geeignet. Der Einsatz in der Katalyse, aufgrund der sehr großen Oberfläche ist ebenfalls denkbar.

Für die hergestellten Fasern und Metalldrähte existieren vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Katalyse, Thermoelektrik, Sensorik, Datenspeicherung und Miniaturisierung von elektrischen Schaltkreisen.

6. Anhang

6.1. Symbole und Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
COD	Cyclooctadien
DMAC	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
emu	Einheit für die Magnetisierung im cgs System
Gauss	Einheit der magnetischen Feldstärke = Oerstedt Oe
OAc	Acetat
Oe	Oerstedt, Einheit der magnetischen Feldstärke 1 Oe = 1×10^{-4} T (Tesla)
PAN	Polyacrylnitril
PDLLA	Poly-D,L-Lactid
PEO	Polyethylenoxid
PLLA	Poly-L-Lactid
PVA	Polyvinylalkohol
PVB	Polyvinylbutyral
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PPX	Polyparaxylylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPM	Superparamagnetismus
SQUID	superconducting quantum interference device
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XRD	Röntgenbeugung

6.2. Danksagung

Diese Arbeit wurde von Mai 2004 bis Juli 2007 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J.H. Wendorff am Institut für Physikalische Chemie, Kernchemie und Makromolekulare Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. J.H. Wendorff danke ich für die interessante und sehr ergiebige Themenstellung sowie das stete Interesse an meiner Arbeit und ferner für die Möglichkeit eines Auslandsaufenthalts an der University of Stellenbosch in Südafrika während meiner Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Eugene Smit und Frau Dr. Corinne Greyling danke ich für die großartige Hilfe bei der Organisation meines Auslandsaufenthalts in Südafrika, Eugene insbesondere für die vielen Abende und Sledgehammers im Bohemia. Corinne für die Bereitstellung und die vielen Tipps und Tricks zum Verspinnen von PAN sowie die Wanderungen.

Herrn Prof. Dr. Ronald Sanderson danke ich für die gute Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe in Stellenbosch.

Herrn Dirk Weber von der Universität Bielefeld danke ich für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen an den Cobaltdrähten.

Herrn Dr. Rainer Adelong danke ich für die Teflonbeschichtung von elektrogewebenen Fasern.

Herrn Michael Hellwig danke ich für viele Stunden Arbeit einerseits REM-Aufnahmen anzufertigen und andererseits mich in die Geräte einzuweisen. Ebenfalls danke ich ihm und Herrn Dr. Andreas Schaper für die viele Zeit zur Reparatur des TEM. – hier gilt mein Dank ganz besonders dem technischen Service der Firma JEOL, die den maximalen Ausfallzeitraum des Gerätes auf „nur“ 4 Monaten begrenzen konnten.

Herrn Clemens Pietzonka danke ich für die Geduld bei den SQUID-Messungen meiner Proben, dem Interesse und den vielen hilfreichen Diskussionen zu den Problemstellungen.

Herrn Prof. Dr. Werner Massa danke ich für die Messung der zahlreichen XRD-Spektren.

Mein Dank gilt ferner der Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme und die hilfreichen Diskussionen. Dieser gilt insbesondere den Ehemaligen Dr. Bernd Brandl und Dr. Ralf Wombacher.

Dr. Michael Bognitzki danke ich für die vielen Diskussionen und Hilfen bei Problemen des Elektrospinnens.

Ohne die Hilfe und die Fähigkeiten der Elektronik- und Feinmechanischen Werkstätten der Physikalischen Chemie wäre die Durchführung der Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank für:

- den Aufbau des Röhrenofens und dessen Ansteuerung
- den Bau zweier Elektrospinn-Anlagen und der Ansteuerungselektronik
- den Bau der Spinnrolle und deren Ansteuerung
- die Planung und den Einbau vieler Verbesserungen in die Anlagen
- die rasche Hilfe, wenn es mal sehr schnell gehen musste

Frau Marianne Schnorr danke ich für die Versorgung mit Literatur sowie die freundliche Überlassung von Freikarten für die Frankfurter Buchmesse.

Dr. Roland Dersch danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

7. Literatur

- [1] G. Schmid, Editor, *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, 1994.
- [2] J. P. Heremans, *Springer Handbook of Nanotechnology (2nd Edition)* 2007, 345.
- [3] S. Odenbach, *Physik in Unserer Zeit* 2001, 32, 122.
- [4] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *Journal of Physics D: Applied Physics* 2003, 36, R167.
- [5] T. Neuberger, B. Schoepf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2005, 293, 483.
- [6] L. Vila, P. Vincent, L. Dauginet-De Pra, G. Pirio, E. Minoux, L. Gangloff, S. Demoustier-Champagne, N. Sarazin, E. Ferain, R. Legras, L. Piraux, P. Legagneux, *Nano Letters* 2004, 4, 521.
- [7] C. J. Barrelet, A. B. Greytak, C. M. Lieber, *Nano Letters* 2004, 4, 1981.
- [8] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* 2002, 295, 2425.
- [9] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* 2000, 290, 2126.
- [10] J. D. Aiken, R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 1999, 145, 1.
- [11] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chemical Reviews* 2002, 102, 3757.
- [12] O. S. Alexeev, B. C. Gates, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003, 42, 1571.
- [13] H. Bönemann, R. M. Richards, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2001, 2455.
- [14] N. Toshima, T. Yonezawa, *New Journal of Chemistry* 1998, 22, 1179.
- [15] M. Graeser, E. Pippel, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromolecules* 2007, *accepted*.
- [16] M. Graeser, Diploma thesis, Philipps-Universität (Marburg), 2004.
- [17] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Advanced Synthesis & Catalysis* 2003, 345, 103.
- [18] M. Studer, H. U. Blaser, C. Exner, *Advanced Synthesis & Catalysis* 2003, 345, 45.
- [19] X. E. Verykios, *Support effects on catalytic performance of nanoparticles*, Dekker, 2003.

-
- [20] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Vol. 45, 1 ed., Springer, Berlin, 2001.
- [21] H. Gobrecht, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Elektrizität und Magnetismus*, Vol. 2, 7 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1987.
- [22] T. Koga, X. Sun, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, K. L. Wang, G. Chen, *Journal of Computer-Aided Materials Design* 1998, 4, 175.
- [23] M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, S. B. Cronin, M. R. Black, O. Rabin, G. Dresselhaus, *Thermal Conductivity* 2005, 26, 3.
- [24] J. P. Heremans, *Acta Physica Polonica, A* 2005, 108, 609.
- [25] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, *Nanomaterials Handbook* 2006, 739.
- [26] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, *Advanced Materials* 2007, 19, 1043.
- [27] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, S. R. Phillpot, *Journal of Applied Physics* 2003, 93, 793.
- [28] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains*, 2000.
- [29] H. Hopster, H. P. Oepen, Editors, *Magnetic Microscopy of Nanostructures*, 2005.
- [30] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chemistry of Materials* 1996, 8, 1770.
- [31] R. H. Kodama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1999, 200, 359.
- [32] X. Batlle, A. Labarta, *Journal of Physics D-Applied Physics* 2002, 35, R15.
- [33] J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials III*, 2002.
- [34] K. J. Klabunde, Editor, *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2001.
- [35] U. Jeong, X. W. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. N. Xia, *Advanced Materials* 2007, 19, 33.
- [36] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schuth, *Angewandte Chemie-International Edition* 2007, 46, 1222.
- [37] D. L. Huber, *Small* 2005, 1, 482.
- [38] M. Sato, Y. Ishii, *Journal of Applied Physics* 1983, 54, 1018.
- [39] R. P. Cowburn, *Journal of Physics D-Applied Physics* 2000, 33, R1.
- [40] D. J. Sellmyer, M. Zheng, R. Skomski, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2001, 13, R433.
- [41] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Trans. Roy. Soc. (London)* 1948, A240, 599.
- [42] M. Brands, A. Carl, G. Dumpich, *Europhysics Letters* 2004, 68, 268.
- [43] M. Brands, A. Carl, G. Dumpich, *IEEE Transactions on Magnetics* 2005, 41, 3586.
- [44] I. S. Jacobs, C. P. Bean, *Physical Review* 1955, 100.
-

-
- [45] M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Kong, G. Dresselhaus, *Springer Handbook of Nanotechnology (2nd Edition)* 2007, 113.
- [46] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, *Advanced Materials* 2003, 15, 353.
- [47] L. Piraux, S. Dubois, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, J. M. George, J. L. Maurice, A. Fert, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1997, 165, 352.
- [48] J. Meier, B. Doudin, J. P. Ansermet, *Journal of Applied Physics* 1996, 79, 6010.
- [49] J. M. Garcia, A. Asenjo, J. Velazquez, D. Garcia, M. Vazquez, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Applied Physics* 1999, 85, 5480.
- [50] D. S. Xue, L. Y. Zhang, C. X. Gao, X. F. Xu, A. B. Gui, *Chinese Physics Letters* 2004, 21, 733.
- [51] R. Sheparovych, Y. Sahoo, M. Motornov, S. M. Wang, H. Luo, P. N. Prasad, I. Sokolov, S. Minko, *Chemistry of Materials* 2006, 18, 591.
- [52] J. Wang, Q. W. Chen, C. Zeng, B. Y. Hou, *Advanced Materials* 2004, 16, 137.
- [53] J. B. Yang, H. Xu, S. X. You, X. D. Zhou, C. S. Wang, W. B. Yelon, W. J. James, *Journal of Applied Physics* 2006, 99, 3.
- [54] G. H. Lee, S. H. Huh, J. W. Park, H. C. Ri, J. W. Jeong, *Journal of Physical Chemistry B* 2002, 106, 2123.
- [55] J. H. Wendorff, A. Greiner, *Angewandte Chemie* 2007, 119, 2.
- [56] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* 2003, 63, 2223.
- [57] D. Li, Y. N. Xia, *Advanced Materials* 2004, 16, 1151.
- [58] I. S. Chronakis, *Journal of Materials Processing Technology* 2005, 167, 283.
- [59] R. Dersch, T. Q. Liu, A. K. Schaper, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* 2003, 41, 545.
- [60] M. Bognitzki, H. Q. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Advanced Materials* 2000, 12, 637.
- [61] H. Q. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* 2002, 35, 2429.
- [62] A. K. Gupta, D. K. Paliwal, P. Bajaj, *Polymer Reviews* 1991, 31, 1
- [63] D. D. L. Chung, *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann Ltd, Boston, 1994.
- [64] J. Walter, J. Heiermann, G. Dyker, S. Hara, H. Shioyama, *Journal of Catalysis* 2000, 189, 449.
- [65] L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Letters* 2001, 1, 14.
-

-
- [66] M. T. Reetz, E. Westermann, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 165.
- [67] R. A. Sheldon, H. Van Bekkum, Editors, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, **2001**.
- [68] J. P. Heremans, *International Conference on Thermoelectrics* **2003**, *22nd*, 324.
- [69] W. Nuansing, S. Maensiri, *Advances in Science and Technology (Stafa-Zuerich, Switzerland)* **2006**, *45*, 735.
- [70] S. Maensiri, W. Nuansing, *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *99*, 104.
- [71] M. Liao, X. L. Zhong, J. B. Wang, H. L. Yan, J. P. He, Y. Qiao, Y. C. Zhou, *Journal of Crystal Growth* **2007**, *304*, 69.
- [72] X. H. Zong, K. Kim, D. F. Fang, S. F. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2002**, *43*, 4403.
- [73] P. Gupta, R. Asmatulu, R. Claus, G. Wilkes, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 4935.
- [74] M. Wang, H. Singh, T. A. Hatton, G. C. Rutledge, *Polymer* **2004**, *45*, 5505.
- [75] T. A. Hatton, G. C. Rutledge, (Massachusetts Institute of Technology, USA). **2005**, p. 59 pp.
- [76] T. Song, Y. Zhang, T. Zhou, C. T. Lim, S. Ramakrishna, B. Liu, *Chemical Physics Letters* **2005**, *415*, 317.
- [77] H. Lin, Y. Watanabe, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87*, 1239.
- [78] Y. Lin, H. Skaff, T. Emrick, A. D. Dinsmore, T. P. Russell, *Science (Washington, DC, United States)* **2003**, *299*, 226.
- [79] K. Stratford, R. Adhikari, I. Pagonabarraga, J. C. Desplat, M. E. Cates, *Science (Washington, DC, United States)* **2005**, *309*, 2198.
- [80] Y. Lin, A. Boeker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T. P. Russell, *Nature (London, United Kingdom)* **2005**, *434*, 55.
- [81] J.-T. Chen, M. Zhang, T. P. Russell, *Nano Letters* **2007**, *7*, 183.
- [82] D. E. Speliotis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *193*, 29.
- [83] R. L. White, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, *209*, 1.
- [84] D. H. Reich, M. Tanase, A. Hultgren, L. A. Bauer, C. S. Chen, G. J. Meyer, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 7275.
- [85] D. Li, T. Herricks, Y. N. Xia, *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 4586.
- [86] Y. Zhu, J. C. Zhang, J. Zhai, L. Jiang, *Thin Solid Films* **2006**, *510*, 271.
-

-
- [87] R. Kohlhaas, P. Duenner, N. Schmitz-Pranghe, *Zeitschrift fuer Angewandte Physik* **1967**, 23, 245.
- [88] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- [89] in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [90] O. Kazakova, D. Erts, T. A. Crowley, J. S. Kulkarni, J. D. Holmes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, 286, 171.
- [91] P. Hanefeld, F. Sittner, W. Ensinger, A. Greiner, *e-Polymers* **2006**, No pp given.
- [92] V. Raposo, J. M. Garcia, J. M. Gonzalez, M. Vazquez, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, 222, 227.
- [93] J. Velazquez, C. Garcia, M. Vazquez, A. Hernando, *Journal of Applied Physics* **1999**, 85, 2768.
- [94] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Golzhauser, A. Greiner, *Advanced Materials* **2006**, 18, 2384.
- [95] in *Römpf*, 2 ed., Thieme, Stuttgart, 1997.
- [96] F. J. Morin, *Physical Review* **1950**, 78, 819.
- [97] F. J. Morin, *Physical Review* **1951**, 83, 1005.
- [98] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, M. Godinho, *Physical Review B* **2003**, 68, 4.
- [99] S. H. Gee, Y. K. Hong, J. C. Sur, D. W. Erickson, M. H. Park, F. Jeffers, *Ieee Transactions on Magnetics* **2004**, 40, 2691.
- [100] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Vol. 3, 3 ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- [101] E. J. W. Verwey, *Nature (London, United Kingdom)* **1939**, 144, 327.
- [102] H. Y. Guan, C. L. Shao, B. Chen, J. Gong, X. H. Yang, *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, 6, 1409.
- [103] X. Yang, C. Shao, H. Guan, X. Li, J. Gong, *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7, 176.
- [104] Y. Wang, M. Aponte, N. Leon, I. Ramos, R. Furlan, S. Evoy, J. J. Santiago-Aviles, *Semiconductor Science and Technology* **2004**, 19, 1057.
- [105] C. Shao, X. Yang, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7, 625.
-