



Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften

**Jahresbericht
2011/2012**

Aus dem Vorwort

1988 wurde mit Erlass des Hessischen Ministeriums für Wissenschaft und Kunst das Wissenschaftliche Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW) an der Philipps-Universität Marburg gegründet. Die in der Ordnung des WZMW formulierten Aufgaben der Förderung der Materialforschung und Unterstützung der darauf aufbauenden Lehre werden seit nunmehr 25 Jahren überaus erfolgreich erfüllt. Das WZMW hat sich zu einer das Wissenschaftsprofil der Philipps-Universität prägenden Einrichtung entwickelt.

[...]

Die wissenschaftlichen Ergebnisse des Berichtszeitraums verdeutlichen die weiterhin sehr erfolgreiche Entwicklung des WZMW auf dem Weg zu einem der international führenden materialwissenschaftlichen Zentren.

Marburg, im Mai 2013



Prof. Dr. Wolfram Heimbrod

Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften 2011/2012

Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. Wolfram Heimbrod, FB Physik,
Renthof 5, 35032 Marburg,
Tel. 06421 / 28-21353, Fax 06421 / 28-27036
e-mail: wolfram.heimbrodt@physik.uni-marburg.de

Stellvertreterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen, FB Chemie,
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg
Tel. 06421 / 28-25751, Fax 06421 / 28-25653
e-mail: stefanie.dehnen@staff.uni-marburg.de

Sekretariat: Elke Vaupel, WZMW,
Hans-Meerwein-Straße 6, Mehrzweckgebäude 02D29
35032 Marburg
Tel. 06421 / 28-25694, Fax 06421 / 28-28935
e-mail: elke.vaupel@staff.uni-marburg.de

Gibbs-Thomson-Gleichung, Oberflächenenergie oder topologisch bedingte charakteristische Längen – welches ist bestimmend für die Auflösungskinetik von Nanokristallen?

Marek Petrik und Bernd Harbrecht
FB Chemie, AG Harbrecht

Aufgrund ihrer großen Oberfläche werden Nanokristalle bei chemischen Reaktionen erheblich schneller umgesetzt als makroskopische Kristalle. Dies ist ein wohlbekannter geometrischer Effekt. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass Nanokristalle außerdem eine erhöhte spezifische Oberflächenreaktivität aufweisen, d.h. die auf die Flächeneinheit normierte Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Nanokristallen größer als bei makroskopischen Kristallen. Nur sehr wenige quantitative Messungen liegen hierzu vor, so dass bisher das Phänomen unerklärt geblieben ist. Auch besteht keine genügende Kenntnis des Ausmaßes der durch die Größenabnahme bedingten Reaktivitätszunahme. Einen möglichen Erklärungsansatz bietet die Kelvin- oder Gibbs-Thomson-Gleichung, welcher zufolge das chemische Potential von Oberflächenatomen mit abnehmender Kristallgröße, oder Partikelgröße, zunimmt. Diese Gleichung liefert den Dampfdruck oder die Löslichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht, also makroskopische, über das ganze Partikel gemittelte Größen. Dennoch wurde vorgeschlagen, mit ihrer Hilfe die Aktivierungsenergie für den elementaren, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Auflösung (wie auch des Wachstums) von Nanokristallen zu berechnen [1]. Diese Vorgehensweise wäre allenfalls bei flüssigen Nanopartikeln (Tropfen) berechtigt, wird aber beim kristallinen Festkörper versagen, da hier das chemische Potential eines Oberflächenatoms von seiner Bindungssituation abhängt, also von der Konfiguration der Oberfläche (Topologie, s.u.), aber nicht von der mittleren freien Energie des ganzen Partikels, auf welcher die Gibbs-Thomson-Gleichung gegründet ist.

Die Änderung ΔE_A der Aktivierungsenergie für den elementaren, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Auflösung als Funktion des Partikeldurchmessers wurde berechnet gemäß

$$\Delta E_A \approx -4 \gamma V_M / D_P \quad (1)$$

wobei γ die spezifische freie Oberflächenenergie, V_M das Molvolumen und D_P der Durchmesser des (kugelförmigen) Partikels ist [1]. Es ist aufschlussreich, sich zu vergegenwärtigen, welche Größenordnung für ΔE_A aufgrund von Gleichung (1) zu erwarten wäre. Setzt man plausible Zahlenwerte für γ ($0,1 \text{ J/m}^2$, entsprechend 10^{-19} J/nm^2) und V_M ($2 \times 10^{-2} \text{ nm}^3 \times N_A$) ein,^(*) so ergibt sich $\Delta E_A \approx 1 \text{ kJ/mol}$ für $D_P = 5 \text{ nm}$. Daraus ist ersichtlich, dass ΔE_A erst für Partikelgrößen D_P unterhalb von 10 nm merkliche Werte, in der Größenordnung von 1 kJ/mol , annimmt. Bei einer Aktivierungsenergie von $E_A = 70 \text{ kJ/mol}$ ergibt sich selbst für $D_P = 2 \text{ nm}$ eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit (im Vergleich zu makroskopischen Kristallen) um lediglich

einen Faktor von 3. Hingegen beträgt unseren Messungen zufolge (s.u.) die tatsächliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Nanokristallen mehrere Größenordnungen!

Als alternativer Erklärungsansatz wurde die mögliche Abhängigkeit der spezifischen freien Oberflächenenergie γ , welche auch in der Kelvin- bzw. Gibbs-Thomson-Gleichung vorkommt (vgl. Gleichung 1), von der Kristallgröße vorgeschlagen [2]. Auf eine signifikante Veränderlichkeit von γ gibt es jedoch bislang keine Hinweise [3].

Wir haben nun eine einfache, bisher übersehene Erklärung gefunden, ausgehend von der klassischen atomistischen Theorie der Kristallauflösung und des Kristallwachstums. Diese Theorie geht auf Kossel und Stranski (1928) zurück. Sie wird bis heute auf den Vorgang der Kristallauflösung angewendet [4]. Ihr zufolge findet die Auflösung unter Ausbildung von atomaren Stufen statt, bedingt durch bevorzugten Abbau der sog. „Kink“-Positionen. Die Stufen überqueren in konstantem gegenseitigen Abstand D_S (Stufenabstand) die Kristallfacetten („Step-Waves“). Auch die „Kinks“ halten bei gegebenen Reaktionsbedingungen einen konstanten mittleren Abstand, D_K , zueinander ein. Man hat es also hier mit zwei charakteristischen, topologisch bedingten Längen D_S und D_K zu tun: Ein Umschlagen der Kinetik sowie eine Größenabhängigkeit der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit sind zu erwarten, sobald die Partikelgröße D_P entweder D_S oder D_K unterschreitet [5].

Obige Voraussagen werden durch eigene Messungen an dem Modellsystem NiO (synthetischer Bunsenit) in H_2SO_4 (1 mol/L) in einem Partikelgrößenbereich von 2,6 bis 20 nm nicht nur qualitativ, sondern quantitativ bestätigt, und stehen mit früheren Messungen bis 2,8 μm vollauf in Einklang [5]. Außerdem zeigt sich, dass die Zunahme der spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit im genannten Partikelgrößenbereich, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, drei Größenordnungen beträgt, in Übereinstimmung mit der Theorie. Somit hat man erstmals eine quantitative Erklärung für diesen äußerst ausgeprägten, aber weitgehend unbekannten Nanoeffekt in der Hand.

- [1] a) D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12278; b) D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5782.
- [2] a) J. Liu, D. M. Aruguete, J. R. Jinschek, J. D. Rimstidt, M. F. Hochella Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 5984; b) J. Liu, D. M. Aruguete, M. Murayama, M. F. Hochella Jr., *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 8178.
- [3] a) A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan, *Science* **2008**, 319, 1635; b) V. B. Fenelonov, G. G. Kodenov, V. G. Kostrovsky, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1050.
- [4] a) I. Kurganskaya, R. S. Arvidson, C. Fischer, A. Lüttge, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, 97, 120; b) C. Fischer, R. S. Arvidson, A. Lüttge, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, 98, 177.
- [5] M. Petrik, B. Harbrecht, *ChemPhysChem* **2013**, 14, DOI: 10.1002/cphc.201300352 (im Druck).

(*) Diese Werte entsprechen einer sog. *Kapillarlänge* $2 \gamma V_M / RT$ von 1 nm bei Raumtemperatur [1].