

In ,Adobe-Acrobat' select „View – Page Layout – Facing“

**Partikelwachstum durch 3D-Rotation und Koaleszenz –  
mittels Röntgenpulverbeugung und  
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)  
in mesoskaligem NiO aufgedeckt**

Posterbeitrag

zur Jahrestagung

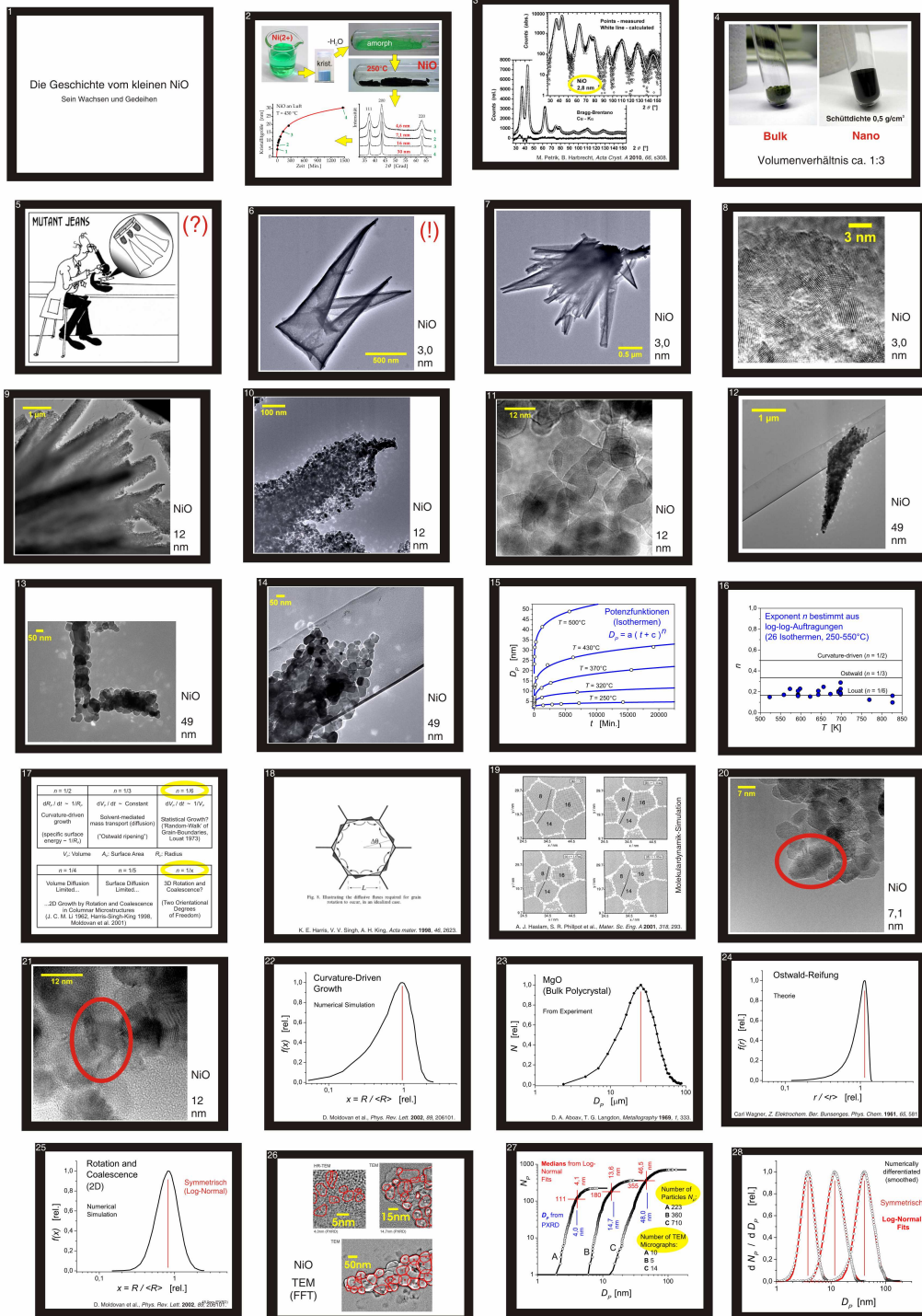
**DGK 2012**

**(„Laue-Tag und 100 Jahre Röntgenbeugung“)**

München, 11.-15. März 2012

Marek Petrik, Bernd Harbrecht  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaft  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße  
35032 Marburg  
Germany

[petrik@chemie.uni-marburg.de](mailto:petrik@chemie.uni-marburg.de)



Vgl. ausliegenden Kommentar!

Partikelwachstum durch 3D-Rotation und Koaleszenz -- mittels Röntgenpulverbeugung und TEM in mesoskaligem NiO aufgedeckt



Gibt man in 'www.Google.de' als Suchbegriff "NiO Petrik" ein, so findet man unter den ersten zehn bis zwanzig Suchergebnissen rasch alle relevanten Publikationen und Tagungsbeiträge, mit welchen wir zur Kenntnis des nanoskaligen NiO beigetragen haben.

## Das wunderbare Wachsen von Nanopartikeln

(Im folgenden wird ‚Partikel‘ und ‚Kristallit‘ synonym benutzt. Ein Partikel ist daher stets einkristallin zu denken.)

**1.** An Hand von kinetischen Messungen, TEM-Aufnahmen und Partikelgrößen-Verteilungsfunktionen wollen wir analysieren, nach welchem Mechanismus agglomerierte NiO-Nanopartikel thermisch induziert wachsen. Dieses Kornwachstum („Grain Growth“) ist von ausserordentlicher Bedeutung, da es auf rationelle Weise zu definierten Partikelgrößen führt. Der mittlere Partikeldurchmesser  $D_p$  kann so um mehr als eine Größenordnung verändert werden (von 2 bis 50 nm, also über die gesamte Mesoskala), entsprechend einer Änderung des Partikelvolumens um mehr als 4 Größenordnungen. Die Untersuchung von nanoskaligem NiO von kontrollierter Größe hat es ermöglicht, fundamentale magnetische Skalierungsgesetze aufzudecken.[1]

**2.** In der Vergangenheit berichteten wir bereits über die einfache Darstellung von formisotropem ultrafeinen/mesoskaligen NiO durch Ausfällen einer geeigneten Nickelcarboxylat-Vorstufe in fester Form (blau) aus wässriger Nickel(II)-Lösung, Entwässerung der Vorstufe unter Amorphisierung (grün) und oxidative Thermolyse (schwarz). Die Partikelgröße wird durch isotherme Auslagerung ohne weitere chemische Reaktion eingestellt und mittels Pulver-Röntgenbeugung aus der Reflexverbreiterung bestimmt (Pulverdiffraktogramm 1 bis 4). Auf den anomalen Nanomagnetismus von NiO (Richardsons Phänomen), sowie auf Struktur-Magnetismus-Korrelationen im ultrafeinen/mesoskaligen NiO wurde – gestützt auf diese effiziente größen- und formkontrollierte Synthese – früher schon eingegangen.[1]

**3.** Ein hinsichtlich der Empfindlichkeit optimiertes Messprotokoll bei der Aufnahme der Pulver-Röntgendiffraktogramme (über einen weit ausgedehnten  $2\theta$ -Winkelbereich) ermöglicht die präzise Rietveldverfeinerung selbst bei Partikelgrößen am unteren Ende der Mesoskala (bis herab zu 2 nm).

**4.** Als Ausgangssubstanz für kinetische Messungen dient das nach Bild 2. dargestellte ultrafeine (d.h. von einem mittleren Partikeldurchmesser  $D_p$  von weniger als 5 nm) NiO, welches als tiefschwarzes, samtweiches Pulver von sehr geringer Schüttdichte (ca. 0,5 g/cm<sup>3</sup>) bei der oxidativen Festkörperthermolyse der amorphen chemischen Vorstufe anfällt.

**5.** Wie sehen wohl die NiO-Nanopartikel im (Elektronen-) Mikroskop aus?

**6.** ...Man erlebt immer wieder eine Überraschung!

**6.- 8.** Die Agglomerate sind trichter- oder schlauchförmig, was offenbar zurückzuführen ist auf entweichende gasförmige Produkte während der Darstellung (oxidative Festkörperpyrolyse nach Bild 2.). Die einzelnen NiO-Kristallite (Nanopartikel) sind lose agglomeriert (was durch chemische Analyse mittels Heißeextraktion, ICP-OES,[2] Gravimetrie und quantitative IR-Spektrometrie bestätigt wird, welche auf eine weitgehend hydroxylierte Partikeloberfläche hindeutet, so dass es sich nicht um ein dicht gesintertes, polykristallines Material handeln kann).

**9.- 11.** Nach der isothermen Auslagerung sind diese Partikel auf eine mittlere Größe von 12 nm gewachsen („Grain Growth“), aber die Form der Agglomerate und ihr loses Gefüge sind erhalten geblieben (vgl. Bild 6.- 8. für 3 nm große Partikel), ein Zeichen dafür, dass es sich bei dem Partikelwachstum nicht um einen Sinter- oder Rekristallisationsprozess handelt.

**12.- 14.** Sogar nach dem Erreichen einer mittleren Größe von 49 nm im Verlaufe des isothermen Wachstums sind die Agglomerate und ihr loses Gefüge erhalten geblieben. Der Partikeldurchmesser hat um mehr als eine Größenordnung zugenommen, das Partikelvolumen ist um mehr als vier Größenordnungen angewachsen.

**15.- 16.** Die Wachstumskinetik kann klassisch an Hand des charakteristischen Wachstumsexponenten  $n$  ausgewertet werden, welcher sich aus der Anpassung einer Potenzfunktion ergibt. Es zeigt sich deutlich, dass ein klassischer Wachstumsmechanismus (z.B. das krümmungsgetriebene parabolische Wachstum nach *Burke* und *Turnbull* mit  $n = 1/2$ ) nicht vorliegt, denn  $n$  ist deutlich kleiner als erwartet.

**17.** Von den bekannten Wachstumsmechanismen kommen nur zwei in Frage: Ein ‚Random-Walk‘-Mechanismus nach *Louat*, welcher allerdings bis heute kaum verstanden ist; oder ein Partikelwachstum durch Rotation mit anschließender Koaleszenz (PRK), welches zuerst 1962 von *Li* für Polykristalle in Erwägung gezogen wurde. Diese Rotation und Koaleszenz ist bislang jedoch nur bei 2D-Systemen (dünnen Filmen) nachgewiesen, bei welchen es lediglich einen Freiheitsgrad der Rotation gibt (alle Rotationsachsen sind senkrecht zur Filmebene ausgerichtet). Nur dieses einfache System ist auch durch numerische Rechnungen simuliert worden. Der Exponent  $n$  liegt hier bei 1/4 oder 1/5. Für 3D-Systeme (wie

etwa die agglomerierten NiO-Partikel), bei welchen es zwei Freiheitsgrade der Rotation gibt, ist  $n$  hingegen bislang unbekannt gewesen.

► Wir halten es für möglich, dass der von uns aus den kinetischen Messungen (Bild 16. und ‚Abstract‘ zu diesem Poster in *Z. kristallogr. Suppl.*) erhaltene Exponent  $n = 1/5,3(1,1)$  auf das Partikelwachstum durch Rotation und Koaleszenz (PRK) zurückzuführen ist. Diese Hypothese können wir nun durch zwei weitere experimentelle Befunde stützen, nämlich zum einen durch das seltene Beobachten eines vermutlichen Koaleszenzstadiums in ex-situ TEM-Aufnahmen (Bild 20.- 21.), zum anderen aber vor allem durch eine genaue Analyse der Partikelgrößenverteilung (Bild 22.- 28.).

**18.** Wie ‚funktioniert‘ das PRK? Ein Partikel (hier schematisch als reguläre hexagonale Säule in einem polykristallinen dünnen Film angenommen) ist bestrebt, sich so zu drehen, dass die Korngrenzenenergie (freie Enthalpie) möglichst minimal wird. Die Korngrenzenenergie wäre minimal, wenn bei benachbarten Körnern (Partikeln) die selben kristallographischen Netzebenen in gleicher Orientierung aufeinander zu Liegen kämen – dann würden die zwei Partikel verschmelzen (Koaleszenz). Andere Orientierungen bedingen eine erhöhte freie Enthalpie, was eine Triebkraft für die Rotation (Drehmoment) des Partikels darstellt. Da die freie Rotation nicht möglich ist, führt der Druck auf die dunkel schraffierten Gebiete unter gleichzeitigem Zug an den hell schraffierten Gebieten (also eine Differenz im chemischen Potential zwischen den zwei Gebieten) zu einem Stofftransport (Diffusion) von den ersteren zu den letzteren. Die Rotation ist daher diffusionslimitiert. Nach hinreichender Drehung kommt es zur Koaleszenz von zwei Partikeln.

**19.** Die in Bild 18. schematisch gezeigte mögliche Drehung von Körnern in einem Polykristall wurde auch durch Molekulardynamik-Simulationen bestätigt: bei endlicher Temperatur verschmelzen die Körner 8 und 14 nach einer gewissen Zeit aufgrund einer Rotation unter Elimination ihrer gemeinsamen Kleinwinkelkorngrenze.

**20.- 21.** Eine Koaleszenz von zwei benachbarten Partikeln muß zunächst zu einem elongierten Partikel führen, welches aber rasch seine Oberfläche minimiert und eine mehr oder weniger formisotrope Gestalt annimmt. Wegen des seltenen Vorkommens und raschen Ablaufs erwartet man, dass der Prozess der Koaleszenz relativ selten ex-situ im TEM beobachtet werden sollte. Dieses haben wir an Hand einer großen Anzahl von TEM-Aufnahmen bestätigt, in welchen sich nur sehr wenige Beispiele für eine Koaleszenz auffinden ließen, wie hier gezeigt. Dieses seltene Vorkommen in den Aufnahmen ist ein weiteres Indiz dafür, dass das PRK bei ultrafeinem/mesoskaligem NiO für die Größenzunahme verantwortlich ist.

**22.- 25.** Die Partikelgrößenverteilung sollte einzig und allein beim PRK einer Log-Normal-Verteilung sehr weitgehend entsprechen, also symmetrisch auf der log-Skala sein, nicht jedoch bei den anderen bekannten Mechanismen. Dadurch kann also im Experiment auf das Vorliegen dieses Wachstumsmechanismus geprüft werden.

**26.- 28.** Eine große Anzahl von Partikeln wurde in teilweise FFT-gefilterten TEM-Aufnahmen unter Zuhilfenahme entsprechender Software halbmanuell gezählt (Bild 26.) und über dem mittleren Partikeldurchmesser aufgetragen (Bild 27., wo jeder Punkt einem Partikel entspricht). Durch numerische Ableitung der Kurven in Bild 27. erhält man die Partikelgrößenverteilung: diese ist auf der log-Skala weitgehend symmetrisch und kann dementsprechend durch eine Log-Normal-Verteilung angepasst werden (Bild 28.). Nicht nur ist die Partikelgrößenverteilung nach Bild 28. in Einklang mit dem PRK (Bild 25.), sie zeigt auch, dass das isotherme Auslagern lediglich zu einem Wachstum führt, nicht aber zu einer bedeutenden Verbreiterung der Größenverteilung.

---

[1] Gibt man in ‚[www.Google.de](http://www.Google.de)‘ als Suchbegriff die zwei Worte „NiO Petrik“ ein, so findet man unter den ersten zehn bis zwanzig Suchergebnissen rasch alle relevanten Publikationen und Tagungsbeiträge, mit welchen wir zur Kenntnis des nanoskaligen NiO beigetragen haben.

[2] Wir danken *Prof. Dr. Rüdiger Kniep* und *Dr. Gudrun Auffermann*, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (MPI-CPIS), Dresden, für die chemischen Präzisionsanalysen mittels Heißeextraktion und ICP-OES.



*DGK-Jahrestagung, München, 11.-15. März 2012*