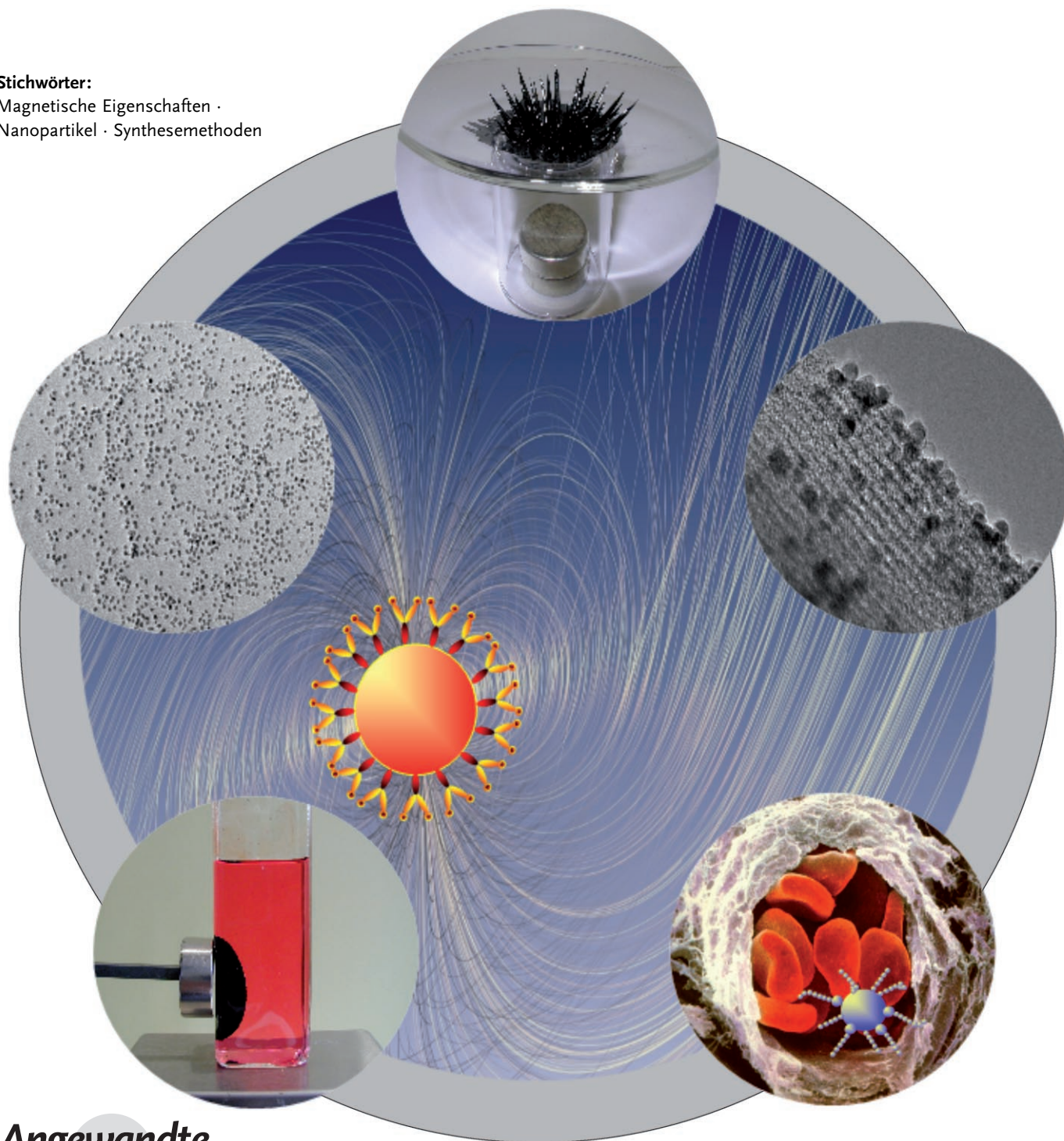


Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung

An-Hui Lu, Elena Lorena Salabas und Ferdi Schüth*

Stichwörter:

Magnetische Eigenschaften ·
Nanopartikel · Synthesemethoden



Dieser Aufsatz beschreibt die Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung magnetischer Nanopartikel sowie die magnetischen Eigenschaften nanostrukturierter Systeme. Fortschritte hinsichtlich der Größen- und Formkontrolle magnetischer Nanopartikel wurden durch Methoden wie Mitfällung, thermische Zersetzung und/oder Reduktion, micellare Synthesestrategien und Hydrothermalsynthese erzielt. Entscheidend ist immer noch der Schutz gegen Korrosion, weshalb ein Schwerpunkt auf geeignete Schutzstrategien gelegt wird – z. B. Tensid/Polymer-, Silicat- und Kohlenstoff-Beschichtung magnetischer Nanopartikel sowie ihre Einbettung in eine Matrix oder ein Trägermaterial. Geschützte magnetische Nanopartikel können als Bausteine für verschiedene funktionale Systeme verwendet werden, und ihre Anwendung in Katalyse und Biotechnologie wird ebenfalls kurz diskutiert. Zum Schluss werden einige Trends auf diesen Forschungsgebieten umrissen und Ausblicke auf zukünftige Entwicklungen gegeben.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1243
2. Besondere Eigenschaften magnetischer Nanopartikel	1244
3. Synthese magnetischer Nanopartikel	1248
4. Schutz und Stabilisierung magnetischer Nanopartikel	1252
5. Funktionalisierung und Anwendungen magnetischer Nanopartikel	1259
6. Zusammenfassung und Ausblick	1261

1. Einleitung

Magnetische Nanopartikel sind von großem Interesse für die unterschiedlichsten Forschungsbereiche, z. B. für magnetische Flüssigkeiten,^[1] die Katalyse,^[2,3] die Biotechnologie/Biomedizin,^[4] die Bildgebung durch Kernresonanz,^[5,6] die Datenspeicherung^[7] und die Altlastensanierung.^[8,9] Es gibt bereits mehrere geeignete Methoden zur Synthese magnetischer Nanopartikel unterschiedlicher Zusammensetzung, allerdings hängt die erfolgreiche Anwendung dieser Partikel in den genannten Bereichen stark von ihrer Stabilität unter einer Vielzahl verschiedener Bedingungen ab. Für die meisten in Betracht kommenden Anwendungen sollte die Partikelgröße unterhalb eines kritischen Wertes liegen; dieser ist materialabhängig, liegt aber typischerweise bei 10–20 nm. In diesem Bereich wird jedes Nanopartikel zu einer einzelnen magnetischen Domäne und zeigt superparamagnetisches Verhalten, wenn die Temperatur oberhalb der so genannten Blockierungstemperatur liegt. Solche individuellen Nanopartikel haben ein großes, konstantes magnetisches Moment und verhalten sich wie ein riesiges paramagnetisches Atom mit einer schnellen Reaktion auf angelegte magnetische Felder bei vernachlässigbarer Remanenz und Koerzitivkraft (Maß für das magnetische Feld, das benötigt wird, um die Magnetisierung auf null abzusinken). Diese Eigenschaften machen superparamagnetische Nanopartikel sehr interessant für ein breites Spektrum biomedizinischer Anwendungen, da das Risiko der Agglomeratbildung bei Raumtemperatur zu vernachlässigen ist.

Ein unvermeidbares Problem von Partikeln dieser Größe ist allerdings ihre Instabilität über längere Zeiträume. Solch kleine Partikel haben eine Neigung zur Bildung von Agglomeraten, um die Energie, die aus ihrem großen Oberflächen/Volumen-Verhältnis herrührt, zu verringern. Außerdem sind nackte metallische Nanopartikel chemisch hochaktiv und werden an der Luft leicht oxidiert, was normalerweise zu einem Verlust der magnetischen Eigenschaften und der

Dispergierbarkeit führt. Für viele Anwendungen ist daher die Entwicklung geeigneter Schutzstrategien entscheidend, um die nackten magnetischen Nanopartikel während oder nach der Synthese gegen Zersetzung zu schützen. Diese Strategien bestehen im Beschichten mit organischen Verbindungen, z. B. Tensiden oder Polymeren, oder mit einer anorganischen Schale aus Silicat oder Kohlenstoff. In vielen Fällen stabilisieren diese Schutzschalen die Nanopartikel nicht nur, sondern lassen sich je nach Anwendungsgebiet auch zur weiteren Funktionalisierung, z. B. mit anderen Nanopartikeln oder mit Liganden, nutzen.

Funktionalisierte Nanopartikel sind vielversprechend für Anwendungen in der Katalyse sowie bei der Markierung und Trennung biologischer Proben. Besonders bei katalytischen Reaktionen in flüssiger Phase können sich solche kleinen, magnetisch trennbaren Teilchen als quasihomogene Systeme nützlich erweisen, da sie die Vorteile einer großen Dispersion, einer hohen Reaktivität und einer leichten Trennbarkeit in sich vereinen. Nach einer kurzen Beschreibung der für Nanopartikel spezifischen magnetischen Phänomene konzentrieren wir uns in der Folge hauptsächlich auf neuere Entwicklungen in der Synthese magnetischer Nanopartikel und unterschiedliche Strategien zum Schutz dieser Partikel gegen Oxidation und saure Erosion. Kurz beschrieben werden auch weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten für magnetische Nanopartikel sowie ihre Anwendung in der Katalyse und bei der Trennung biologischer Spezies. Leser, die Interesse an einer detaillierteren Beschreibung der physikalischen Eigenschaften dieser magnetischen Nanopartikel sowie ihrer Verwendung bei der Markierung und Trennung biologischer

[*] Dr. A.-H. Lu, Dr. E. L. Salabas, Prof. Dr. F. Schüth
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2395
E-Mail: schueth@mpi-muelheim.mpg.de

Proben haben, seien auf spezialisierte Übersichtsartikel verwiesen.^[10–18]

2. Besondere Eigenschaften magnetischer Nanopartikel

Zwei Faktoren dominieren die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln: Effekte, die durch ihre begrenzte Größe verursacht sind (Finite-Size-Effekte), und Oberflächeneffekte. Beide führen, wie in Abbildung 1 gezeigt, zu besonderen Merkmalen. Die Finite-Size-Effekte ergeben sich beispielsweise aus den Quantenbeschränkungen der Elektronen, typische Oberflächeneffekte hängen mit dem Symmetriebruch der Kristallstruktur am Rand jedes Teilchens zusammen. Eine kurze Beschreibung dieser Größen wird in den Abschnitten 2.1 und 2.2 gegeben; vollständige Übersichtsartikel über Magnetismus in nanoskaligen Systemen finden sich in der Literatur.^[19,20] Da es keine allgemeine Übereinkunft über die Größe von Nanopartikeln gibt, verwenden wir diesen Begriff im Folgenden für Partikel mit 1–100 nm Durchmesser.

2.1. Finite-Size-Effekte

Die zwei meistuntersuchten Effekte, die von der begrenzten Größe der Nanopartikel herrühren, sind die der

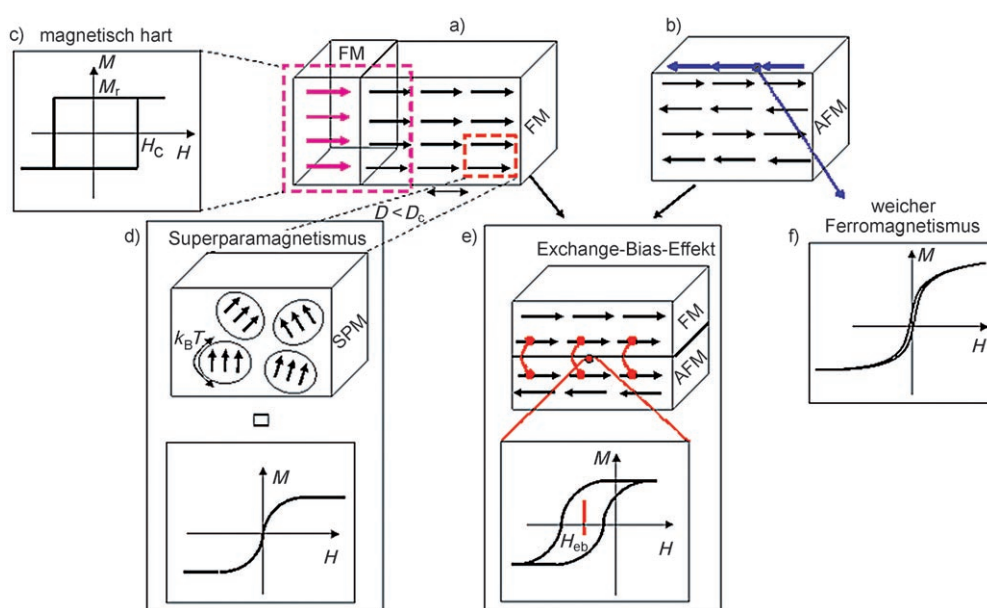


Abbildung 1. Magnetische Effekte, die in magnetischen Nanopartikeln auftreten. Die Spinanordnung in einem Ferromagneten (FM) und einem Antiferromagneten (AFM) ist in (a) bzw. (b) gezeigt; D = Durchmesser, D_c = kritischer Durchmesser. Eine Kombination zweier unterschiedlicher ferromagnetischer Phasen (magenta-farbene und schwarze Pfeile in (a)) kann für die Herstellung neuer funktioneller Nanomaterialien verwendet werden, z. B. permanenter Magnete mit hoher Remanenzmagnetisierung M_r und großer Koerzitivkraft H_c (c). Eine Illustration magnetischer Momente in einem Superparamagneten (SPM) ist in (d) gezeigt. Ein Superparamagnet ist als Anordnung nicht wechselwirkender riesiger magnetischer Momente definiert, die fluktuieren können, wenn die thermische Energie, $k_B T$, größer als die Anisotropieenergie ist. Superparamagnetische Teilchen zeigen keine Remanenz oder Koerzitivkraft, d. h., es gibt keine Hysterese in der Magnetisierungskurve (d). Die Wechselwirkung (Austauschkopplung; verknüpfte rote Punkte) an der Grenzfläche zwischen Ferromagnet und Antiferromagnet produziert einen Exchange-Bias-Effekt (e). In einem zum Austausch neigenden System ist die Hysterese entlang der Feldachse verschoben (Exchange-Bias-Feld, H_{eb}), und die Koerzitivkraft steigt beträchtlich. Reine antiferromagnetische Teilchen könnten superparamagnetische Relaxation zeigen und eine Nettomagnetisierung nichtkompensierter Oberflächenspins (blaue Pfeile in (b)) aufweisen (f). Beim Betrachten dieser Abbildung sollte man sich bewusst sein, dass dies eine vereinfachte Darstellung ist. In Wirklichkeit liegt eine Konkurrenz der verschiedenen Effekte vor, die das magnetische Gesamtverhalten bestimmt.

Begrenzung der Einzeldomäne und die superparamagnetische Begrenzung. Beide sollen hier kurz diskutiert werden. Von großen magnetischen Teilchen ist bekannt, dass sie eine Mehrdomänenstruktur aufweisen, in der Regionen einheitlicher Magnetisierung durch Domänenwände getrennt sind. Die Bildung der Domänenwände wird bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen magnetostatischer Energie (ΔE_{MS}), die proportional zum Volumen des Materials ansteigt, und



An-Hui Lu erhielt 1996 den BSc in Chemieingenieurwesen an der Taiyuan University of Technology (China) und promovierte 2001 am Institute of Coal Chemistry der Chinese Academy of Sciences. Nach einem Postdoktorat als Max-Planck- und Alexander-von-Humboldt-Stipendiat bei F. Schüth am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim wurde er dort 2005 Gruppenleiter. Sein Interesse gilt der Synthese und Funktionalisierung nanostrukturierter Materialien und magnetisch trennbarer Katalysatoren sowie ihrer Anwendung in der heterogenen Katalyse.



Elena Lorena Salabas (geb. Bîzdoacă) studierte an der Fakultät für Physik der Universität Bukarest (BSc 1996, MSc 2000) und promovierte 2004 in Physik an der Universität Duisburg-Essen. Sie erhielt 2002 den Leo M. Falicov Student Award und den Best Student Award der Magnetic Interfaces and Nanostructure Division der American Vacuum Society. Derzeit ist sie Postdoktorandin bei F. Schüth am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim und beschäftigt sich dort mit dem Magnetismus nanostrukturierter Materialien und Exchange-Bias-Systemen.

der Energie der Domänenwand (E_{dw}), die proportional zur Grenzfläche zwischen den Domänen ansteigt. Bei einer Reduktion der Probengröße gibt es ein kritisches Volumen, unterhalb dessen die Bildung einer Domänenwand mehr Energie kostet, als externe magnetostatische Energie (Streufeld) aufgewendet werden muss, um den Zustand einer einzelnen Domäne aufrechtzuerhalten. Typischerweise liegt dieser Durchmesser im Bereich weniger zehntel Nanometer und ist materialabhängig. Er wird durch den Beitrag verschiedener Anisotropieenergieterme beeinflusst.

Der kritische Durchmesser eines sphärischen Teilchens, D_c , unterhalb dessen es aus nur einer Domäne besteht, wird erreicht, wenn $\Delta E_{\text{MS}} = E_{\text{dw}}$ ist, mit $D_c \approx 18 \sqrt{\frac{A K_{\text{eff}}}{\mu_0 M^2}}$, wobei A die Austauschkonstante, K_{eff} die Anisotropiekonstante, μ_0 die Vakuumpermeabilität und M die Sättigungsmagnetisierung ist. Typische D_c -Werte für einige wichtige magnetische Materialien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.^[19]

Tabelle 1: Geschätzte Größe einer einzelnen Domäne für verschiedene sphärische Teilchen.

Material	D_c [nm]
hcp Co	15
fcc Co	7
Fe	15
Ni	55
SmCo ₅	750
Fe ₃ O ₄	128

Ein Teilchen mit nur einer Domäne ist gleichmäßig magnetisiert, und alle Spins zeigen in dieselbe Richtung. Durch Spinrotation kehrt sich die Magnetisierung um, da keine Domänenwände zu bewegen sind. Dies ist auch der Grund für die sehr hohe Koerzitivkraft, die in kleinen Nanopartikeln beobachtet wird.^[21] Eine andere Quelle für die hohe Koerzitivkraft innerhalb eines Systems kleiner Partikel ist die Formanisotropie. Die Abweichung von der Kugelform mit nur einer Domäne ist signifikant und hat, wie in Tabelle 2 für Fe-Nanopartikel gezeigt, einen Einfluss auf die Koerzitivkraft.^[20] Es ist zu beachten, dass die Abschätzung des kritischen Durchmessers nur für runde, nicht wechselwirkende Teilchen gültig ist. Teilchen mit großer Formanisotropie führen zu größeren kritischen Durchmessern.



Ferdi Schüth studierte Chemie und Jura an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Dort promovierte er 1988 in Chemie und legte 1989 das Erste Staatsexamen in Jura ab. 1988/89 war er Postdoktorand bei L. D. Schmidt im Department of Chemical Engineering an der University of Minnesota. 1989–1995 war er Habilitand bei K. Unger in Mainz, mit einer fünfmonatigen Unterbrechung bei G. Stucky in Santa Barbara (1993). 1995 wurde er Professor an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt und 1998 Direktor am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim. Er ist im Kuratorium mehrerer Zeitschriften und Mitgründer der hte AG in Heidelberg.

Tabelle 2: Der Einfluss der Fe-Teilchenform auf die Koerzitivkraft.

Längenverhältnis (c/a)	H_c [Oe]
1.1	820
1.5	3300
2.0	5200
5.0	9000
10	10 100

Das zweite wichtige Phänomen, das in magnetischen Nanopartikeln beobachtet werden kann, ist die superparamagnetische Begrenzung. Superparamagnetismus kann durch die Betrachtung eines isolierten Teilchens mit einer einzigen Domäne verstanden werden. Die Energie der magnetischen Anisotropie pro Teilchen, die für die Aufrechterhaltung der magnetischen Momente entlang einer bestimmten Richtung verantwortlich ist, kann wie folgt ausgedrückt werden: $E(\theta) = K_{\text{eff}} V \sin^2 \theta$, mit V als Teilchenvolumen, K_{eff} als Anisotropiekonstante und θ als Winkel zwischen der Magnetisierung und der magnetischen Vorzugsrichtung. Die Energiebarriere $K_{\text{eff}} V$ trennt die zwei energetisch gleichwertigen Vorzugsrichtungen der Magnetisierung. Mit abnehmender Partikelgröße übersteigt die thermische Energie $k_B T$ diese Barriere $K_{\text{eff}} V$, und die Magnetisierung kann sich leicht umdrehen. Für $k_B T > K_{\text{eff}} V$ verhält sich dieses System wie ein Paramagnet, anstelle atomarer magnetischer Momente besteht nun ein riesiges (Super-)Moment innerhalb jedes einzelnen Teilchens (Abbildung 1 d). Dieses System wird als Superparamagnet bezeichnet. Solche Systeme weisen keine Hysterese auf, und die Daten verschiedener Temperaturen sind auf einer universellen Auftragung von M über H/T zur Deckung zu bringen.

Die Relaxationszeit eines Moments eines Teilchens, τ , wird durch die Néel-Brown-Gleichung ausgedrückt [Gl. (1)],^[20] mit k_B als Boltzmann-Konstante und $\tau_0 \approx 10^{-9}$ s.

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{K_{\text{eff}} V}{k_B T} \right) \quad (1)$$

Ändert sich das magnetische Moment eines Teilchens in einem kürzeren Zeitraum als dem der experimentellen Zeitskala, so befindet sich das System im superparamagnetischen Zustand, andernfalls im so genannten blockierten Zustand. Die Temperatur, die diese beiden Bereiche trennt, ist die Blockierungstemperatur T_B . Diese kann unter Berücksichtigung des Zeitfensters der Messung berechnet werden. Beispielsweise erhält man mit der experimentellen Messzeit eines Magnetometers (ungefähr 100 s) $T_B = \frac{K_{\text{eff}} V}{30 k_B}$. Die Blockierungstemperatur ist abhängig von der effektiven Anisotropiekonstante, der Partikelgröße des angelegten magnetischen Feldes und der experimentellen Messzeit.

So erhält man zum Beispiel, wenn man die Blockierungstemperatur durch eine Methode mit kürzerem Zeitfenster bestimmt (z. B. durch ferromagnetische Resonanz, bei der $\tau \approx 10^{-9}$ s ist) einen größeren Wert für T_B als denjenigen, der aus Gleichstrommagnetisierungsexperimenten resultiert. Des Weiteren kann ein Faktor von zwei im Teilchendurchmesser die Umkehrzeit von 100 Jahren zu 100 Nanosekunden ändern. Während im ersten Fall der Magnetismus der Teil-

chen stabil ist, weist die Anordnung der Teilchen im zweiten Fall keine Remanenz auf und ist superparamagnetisch.

Es gibt viele Methoden zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften einer Anordnung magnetischer Nanopartikel; in der Folge sollen nur einige der wichtigsten Methoden kurz besprochen werden. Für eine detailliertere Behandlung verweisen wir auf die zitierte Literatur. SQUID-Magnetometrie^[22] und Vibrating-Sample-Magnetometrie (VSM)^[23] eignen sich zur Bestimmung der Nettomagnetisierung einer Probe. Wie die meisten herkömmlichen Magnetisierungs sonden sind beide Methoden nicht elementspezifisch, sondern messen die Gesamtmagnetisierung. Ferromagnetische Resonanz (FMR) untersucht die magnetischen Eigenschaften im Grundzustand und liefert Informationen über die magnetische Anisotropie, das magnetische Moment, den magnetischen Relaxationsmechanismus und den g -Faktor.^[24] Circularer magnetischer Röntgendiffraktions (XMCD) ist die Methode der Wahl zur Bestimmung magnetischer Orbital- und Spinmomente. XMCD basiert auf der Messung der Änderung im Absorptionsquerschnitt eines magnetischen Materials unter Verwendung circular polarisierter Photonen.^[25,26] Der magnetooptische Kerr-Effekt (MOKE) ist ebenfalls eine Methode zur Bestimmung der Magnetisierung.^[25] Das Grundprinzip bei MOKE ist, dass sich die Polarisierung des Lichts ändern kann, wenn es mit einem magnetischen Material wechselwirkt. Im Prinzip eignet sich diese Methode gut für eine qualitative magnetische Charakterisierung, zur Abbildung von Domänenmustern und zur Messung der magnetischen Hysterese. Qualitative Informationen über die Magnetisierung sowie die Austausch- und Anisotropiekonstanten von Magnonspektren (ein Magnon beschreibt die kollektive Anregung der Spinmomente in einem Festkörper) werden durch Brillouin-Lichtstreuung (BLS) erhalten.^[27] Diese optische Methode ermöglicht die Messung und Bestimmung der Frequenz magnetischer Anregungen (Oberflächenspinwellen), die mit den sichtbaren Photonen in magnetischen Systemen wechselwirken können.

Gleichstrommessungen sind ein einfacher und schneller Weg zur Bestimmung der Blockierungstemperatur, wobei eine Zero-Field-cooled/Field-cooled-Methode angewendet wird. Dabei wird die Probe in einem magnetischen Nullfeld (zero magnetic field, ZFC) und in einem magnetischen Feld (magnetic field, FC) von Zimmertemperatur aus abgekühlt. Anschließend wird ein schwaches magnetisches Feld von etwa 100 Oe angelegt und die Magnetisierung während der darauf folgenden Aufwärmung registriert. Während des Temperaturanstiegs stört die thermische Energie das System, und mehr Momente erreichen genügend Energie, um sich in Feldrichtung des externen Feldes auszurichten. Die Zahl nicht blockierter, ausgerichteter Momente erreicht bei T_B ein Maximum. Oberhalb der Blockierungstemperatur ist die thermische Energie stark genug, um die magnetischen Momente statistisch zu verteilen, was zu einem Abfall in der Magnetisierung führt.

Eine Verteilung der Teilchengrößen führt zu einer Verteilung der Blockierungstemperatur. Wie bereits erwähnt, ist die Diskussion über die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung nur für Teilchen mit einer einzigen Domäne gültig. Berücksichtigt man die magnetischen Wechselwirkungen

zwischen den Nanopartikeln, die einen starken Einfluss auf die superparamagnetische Relaxation haben, so wird das Verhalten des Systems komplizierter. Die Hauptarten magnetischer Wechselwirkungen in einem System kleiner Teilchen sind: a) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, b) direkte Austauschwechselwirkung für einander berührende Teilchen, c) Superaustauschwechselwirkung für Metallteilchen in einer isolierenden Matrix und d) RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)-Wechselwirkung für metallische Teilchen, die in einer metallischen Matrix eingebettet sind.^[19] Dipolare Wechselwirkungen sind in einem magnetischen Teilchensystem fast immer vorhanden und normalerweise auch die relevantesten. Sie haben eine große Reichweite und sind anisotrop. Aus experimenteller Sicht ist das Problem der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen äußerst komplex. Erstens ist es sehr kompliziert, zwischen den Wechselwirkungseffekten und den Effekten, die durch die zufällige Größen-, Form- und Anisotropieachsenverteilung verursacht werden, zu unterscheiden; zweitens können verschiedene Wechselwirkungen gleichzeitig in einer Probe auftreten. Dies macht es noch schwieriger, die beobachteten Eigenschaften einer spezifischen Wechselwirkung zuzuordnen.

2.2. Oberflächeneffekte

Mit kleiner werdendem Volumen eines Nanoteilchens befindet sich ein immer größerer Anteil seiner Atome an der Oberfläche, was dazu führt, dass Oberflächen- und Grenzflächeneffekte immer wichtiger werden. So sind zum Beispiel für flächenzentriertes Cobalt mit einem Durchmesser von etwa 1.6 nm etwa 60 % aller Spins Oberflächenspins.^[19] Durch dieses große Oberflächenatom/Volumenatom-Verhältnis tragen die Oberflächenspins wesentlich zur Magnetisierung bei. Dieser lokale Symmetriebruch kann zu Veränderungen in der Bandverteilung, der Gitterkonstante und/oder der Atomkoordination führen. Unter diesen Bedingungen können einige Oberflächen- und/oder Grenzflächeneffekte wie etwa Oberflächenanisotropie und unter bestimmten Bedingungen auch Kern-Oberflächen-Austauschanisotropie auftreten.

2.2.1. Keine oder magnetisch inerte Oberflächenbeschichtung

Oberflächeneffekte können zu einer Verringerung der Magnetisierung von kleinen Teilchen, z.B. von Oxid-Nanopartikeln, im Vergleich zum Volumenwert führen. Diese Reduktion wird mit unterschiedlichen Mechanismen, wie dem Vorhandensein einer magnetisch inerten Schicht auf der Teilchenoberfläche, nicht ausgerichteten Spins oder einem spinglasartigen Verhalten der Oberflächenspins, in Verbindung gebracht.^[28] Andererseits wurde für kleine metallische Nanopartikel wie Cobalt auch eine Verstärkung des magnetischen Moments bei einer Verringerung der Größe beschrieben.^[29] Respaud et al. führten dieses Ergebnis auf ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis zurück, ohne jedoch eine genauere Erklärung zu liefern.

Ein weiterer Oberflächeneffekt ist die Verstärkung der magnetischen Anisotropie K_{eff} mit sinkender Partikelgröße.

Be.^[29,30] Diese Anisotropie kann den Wert, der von der Kristall- und Formanisotropie erhalten wird, überschreiten, und es wird angenommen, dass dies auf die Oberflächenanisotropie zurückzuführen ist. In einer sehr einfachen Näherung kann die Anisotropieenergie eines sphärischen Teilchens mit dem Durchmesser D , der Oberfläche S und dem Volumen V als Summe zweier Beiträge – einer vom Volumen, einer von der Oberfläche – beschrieben werden: $K_{\text{eff}} = K_V + \frac{6}{D} K_S$, wobei K_V und K_S die Volumen- und Oberflächenanisotropieenergiekonstanten darstellen. Bøder et al. demonstrierten, dass sich K_{eff} ändert, wenn die Oberfläche modifiziert wird oder andere Moleküle adsorbiert. Dies erklärt gut den Beitrag der Oberflächenanisotropie zu K_{eff} .^[30]

Bei unbeschichteten antiferromagnetischen Nanopartikeln kann bei niedriger Temperatur ein schwacher Ferromagnetismus auftreten (Abbildung 1 f). Dieser wird dem Auftreten nichtkompensierter Oberflächenspins des Antiferromagneten zugeschrieben.^[31–34] Da dies dem Vorhandensein eines Ferromagneten in unmittelbarer Nähe zu einem Antiferromagneten entspricht, kann dies weitere Effekte, wie einen Exchange-Bias-Effekt (siehe Abschnitt 2.2.2) zur Folge haben.

Es kann jedoch nur in einigen Fällen eine Korrelation zwischen der Oberflächenbeschichtung und den magnetischen Eigenschaften hergestellt werden. Beispielsweise wird eine Silicat-Beschichtung verwendet, um die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln einzustellen, da das Maß der dipolaren Kopplung vom Abstand der Teilchen und dieser unmittelbar von der Dicke der inerten Silicat-Schicht abhängt.^[35] Eine dünne Silicat-Schicht trennt die Teilchen und verhindert so kooperatives Schalten, was eine wünschenswerte Eigenschaft bei der magnetischen Datenspeicherung ist.

In anderen Fällen ist der Effekt der Beschichtung weniger deutlich. Eine Edelmetall-Schicht um die magnetischen Nanopartikel hat einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. So wurde gezeigt, dass Au-beschichtete Co-Nanopartikel eine niedrigere magnetische Anisotropie aufweisen als unbeschichtete Teilchen; dagegen führt eine Au-Beschichtung von Fe-Teilchen eher zu einer Verstärkung der Anisotropie, was auf eine Legierungsbildung mit dem Gold zurückgeführt wird.^[36] Holmes et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Beschichtungen (z.B. Cu, Au) auf die magnetischen Eigenschaften von Co-Nanopartikeln und kamen zu dem Schluss, dass es eine komplizierte Wechselbeziehung zwischen Teilchenkern und -beschichtung gibt, die die Eigenschaften beeinflusst und eine gezielte Steuerung erschwert.^[37]

Organische Liganden, die zur Stabilisierung magnetischer Nanopartikel eingesetzt werden, beeinflussen ebenfalls die magnetischen Eigenschaften. Sie können beispielsweise die Anisotropie und das magnetische Moment der Oberflächenmetallatome der Partikel verändern.^[36] Wie Paulus et al. berichteten, zeigen Co-Kolloidteilchen, die mit organischen Liganden stabilisiert sind, eine Reduktion des magnetischen Moments und eine große Anisotropie.^[36] Leeuwen et al. schlugen vor, dass oberflächengebundene Liganden zu einem Löschen der magnetischen Momente an der Oberfläche führen, was wiederum eine Reduktion der Magnetisierung

zur Folge hat.^[38] Im Falle von Ni-Nanopartikeln konnten Cordente et al. zeigen, dass Donorliganden wie Amine zwar nicht den Oberflächenmagnetismus verändern, dafür aber eine Stäbchenbildung begünstigen, während Trioctylphosphinoxid zu einer Reduktion der Teilchenmagnetisierung führt.^[39] Die magnetische Antwort eines Systems auf eine inerte Beschichtung ist also sehr komplex und systemspezifisch, sodass derzeit keine eindeutigen Korrelationen aufgestellt werden können.

2.2.2. Magnetische Beschichtungen magnetischer Nanopartikel

Eine magnetische Beschichtung auf einem magnetischen Nanopartikel führt normalerweise zu einer drastischen Veränderung der magnetischen Eigenschaften. Die Kombination zweier unterschiedlicher magnetischer Phasen ergibt ein neues Nanoverbundmaterial mit großem Anwendungspotenzial. Die auffälligste Änderung, die eintritt, wenn zwei magnetische Phasen in Kontakt kommen, ist der Exchange-Bias-Effekt. Ein neuerer Übersichtsartikel über diesen Effekt stammt von Nogués et al.^[40]

Der Exchange-Bias-Effekt wird durch die Austauschkopplung über die Grenzfläche zwischen dem ferromagnetischen Kern und einer antiferromagnetischen Schale (oder umgekehrt) verursacht. Der Exchange Bias ist die Verschiebung der Hystereseschleife entlang der Feldachse in Systemen mit ferromagnetischen (FM-) und antiferromagnetischen (AFM-)Grenzflächen (Abbildung 1 e). Diese Verschiebung wird durch eine nur in einer Richtung verlaufende Austauschanisotropie induziert, die entsteht, wenn das System auf Temperaturen unterhalb der Néel-Temperatur des Antiferromagneten abgekühlt wird. Diese Austauschkopplung kann zu einer zusätzlichen Quelle für Anisotropie führen, die dann die Magnetisierung stabilisiert. Dieser Effekt wurde erstmals in Co-Nanopartikeln mit einer antiferromagnetischen CoO-Beschichtung gemessen. Es gibt eine große Zahl von Systemen, bei denen der Exchange Bias beobachtet wurde; einige der am häufigsten untersuchten Systeme sind: ferromagnetische Nanopartikel, beschichtet mit ihren antiferromagnetischen Oxiden (z.B. Co/CoO, Ni/NiO), Nitride (Fe-Fe₂N) und Sulfide (Fe-FeS), ferrimagnetische-antiferromagnetische (Fe₃O₄-CoO) oder ferrimagnetische-ferromagnetische Nanopartikel (TbCo-Fe₂₀Ni₈₀).

Kürzlich konnte auch bei reinen antiferromagnetischen Nanopartikeln mit nur einer Domäne der Exchange-Bias-Effekt, verursacht durch nichtkompensierte Oberflächenspins, nachgewiesen werden. Dies verdeutlicht, dass eine komplizierte Oberflächenspinstruktur für das Auftreten von schwachem Ferromagnetismus verantwortlich ist (Abbildung 1 f), der Exchange Bias und der so genannte Trainings-effekt; der Trainingseffekt beschreibt die Reduktion des Exchange-Bias-Feldes durch aufeinanderfolgende Feldwechsel.^[41]

Interessante Systeme magnetisch beschichteter Teilchen sind metallische Teilchen, die in eine Matrix eingebettet sind. Skumryev et al. haben die Bedeutung dieser Matrix demonstriert, indem sie die magnetische Antwort dieser Teilchen untersuchten.^[42] Das magnetische Verhalten der isolierten, 4 nm durchmessenden Teilchen mit einer CoO-Schale ändert

sich drastisch, wenn diese in eine antiferromagnetische anstatt in eine paramagnetische Matrix eingebettet werden. So beträgt die Blockierungstemperatur von Co-Teilchen in einer Al_2O_3 - oder C-Matrix etwa 10 K, während die Teilchen in einer CoO-Matrix bis 290 K ferromagnetisch bleiben. Somit ist die Kopplung der ferromagnetischen Teilchen mit einer AFM-Matrix die Quelle einer großen zusätzlichen Anisotropie.

Nanostrukturen mit Exchange Bias haben auf vielen Gebieten Anwendung gefunden, beispielsweise als Permanentmagnete (Abbildung 1c), Speichermedien und in der Spintronik. Ein neuer Ansatz zur Produktion permanenter Hochleistungsmagnete ist die Kombination einer weichmagnetischen Phase (leicht magnetisierbar), z. B. Fe_3Pt , mit einer hartmagnetischen Phase (schwer magnetisierbar und daher mit einer großen Koerzitivkraft), z. B. Fe_3O_4 , die durch magnetische Austauschkopplung wechselwirken.^[43]

Die richtige Wahl ferromagnetischer und antiferromagnetischer Komponenten kann zu einem Material führen, das als Speichermedium geeignet ist. Die Austauschkopplung kann die für die Magnetisierungsstabilisierung notwendige zusätzliche Anisotropie und damit magnetisch stabile Teilchen liefern.

Eine andere interessante Variante der magnetischen Beschichtung sind bimagnetische Kern-Schale-Strukturen, bei denen sowohl Kern als auch Schale stark magnetisch sind (z. B. $\text{FePt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$).^[44] Solche bimagnetischen Kern-Schale-Strukturen ermöglichen den genauen Zuschnitt der magnetischen Eigenschaften durch Einstellung der Ausmaße von Kern und Schale, wodurch sich die Anisotropie und Magnetisierung selektiv steuern lassen.

Einige wichtige Aspekte sind noch hervorzuheben. Das magnetische Verhalten einer Ansammlung von Nanopartikeln ist das Ergebnis sowohl von intrinsischen Teilcheneigenschaften als auch von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die Verteilung der Größe, Form, Oberflächendefekte und Phasenreinheit sind nur einige der Parameter, die die magnetischen Eigenschaften beeinflussen, was ihre Untersuchung erschwert. Eine der schwierigsten Aufgaben bleibt die Herstellung monodisperser Teilchen mit einer definierten Form, Zusammensetzung und idealen chemischen Stabilität sowie mit steuerbaren Teilchen-Teilchen-Abständen und einer funktionalisierbaren Oberfläche. Dies würde die Unterscheidung zwischen Finite-Size-Effekten, Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen und Oberflächeneffekten stark vereinfachen. In den folgenden Abschnitten wird die Synthese magnetischer Nanopartikel mit definierten Eigenschaften detailliert beschrieben.

3. Synthese magnetischer Nanopartikel

Magnetische Nanopartikel wurden mit einer Vielzahl unterschiedlicher Zusammensetzungen und Phasen hergestellt, beispielsweise mit Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,^[45–47] reinen Metallen wie Fe und Co,^[48,49] spinellartigen Ferromagneten wie MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 ^[50,51] sowie Legierungen wie CoPt_3 und FePt .^[52,53] In den letzten Jahrzehnten wurde die Synthese magnetischer Nanopartikel intensiv erforscht. Be-

sonders in den letzten Jahren beschrieben viele Publikationen effiziente Synthesewege für formkontrollierte, hochstabile und monodisperse magnetische Nanopartikel. Methoden wie Mitfällung, thermische Zersetzung und/oder Reduktion, micellare Synthese, Hydrothermalsynthese und Laserpyrolyse wurden beschrieben, alle mit dem Ziel, magnetische Nanopartikel hoher Qualität herzustellen. Anstatt die Vielzahl der entsprechenden Publikationen zusammenzustellen, was bei weitem den Umfang dieses Aufsatzes sprengen würde, wollen wir repräsentative Beispiele für die Diskussion jedes Syntheseweges und des zugehörigen Bildungsmechanismus vorstellen.

3.1. Mitfällung

Die Mitfällung ist eine einfache Methode, Eisenoxide (Fe_3O_4 oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) aus wässrigen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Salzlösungen durch Zugabe einer Base in einer Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur zu erhalten. Die Größe, Form und Zusammensetzung der magnetischen Nanopartikel hängt stark vom verwendeten Salz (z. B. Chloride, Sulfate, Nitrate), dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis, der Reaktionstemperatur, dem pH-Wert und der Ionenstärke des Mediums ab. Sind die Synthesebedingungen einmal festgelegt, ist die Qualität der magnetischen Nanopartikel vollständig reproduzierbar. Die magnetischen Sättigungswerte für magnetische Nanopartikel liegen nach experimentellen Beobachtungen im Bereich von 30 bis 50 emu g^{-1} und damit niedriger als der Volumenwert von 90 emu g^{-1} . Magnetit-Nanopartikel sind unter Umgebungsbedingungen nicht sehr stabil und werden leicht zu Maghemit oxidiert oder in saurer Umgebung aufgelöst. Da Maghemit ein Ferromagnet ist, ist die Oxidation das geringere Problem; Magnetit-Teilchen können daher gezielt oxidiert werden, um sie in Maghemit zu überführen. Dies wird durch Dispergieren in einem sauren Medium und anschließende Zugabe von Eisen(III)-nitrat erreicht. Die erhaltenen Maghemit-Teilchen sind chemisch gegen alkalische und saure Medien stabil.

Auch nach der Umwandlung der Magnetit-Teilchen in Maghemit bleibt eine schwierige Aufgabe bei der Synthese von Fe_3O_4 durch Mitfällung bestehen: die Steuerung der Partikelgröße und damit das Erreichen einer engen Größenverteilung. Da die Blockierungstemperatur von der Teilchengröße abhängt, führt eine breite Größenverteilung zu einem breiten Bereich der Blockierungstemperatur und somit bei vielen Anwendungen zu nichtidealem magnetischem Verhalten. Leider tendieren auf diese Weise erhaltene Teilchen zu einer polydispersen Verteilung. Es ist bekannt, dass ein kurzer Nukleationspuls, gefolgt von einem langsamen, kontrollierten Wachstum, entscheidend für die Herstellung monodisperser Teilchen ist. Die Steuerung dieses Prozesses ist daher der Schlüssel zur Produktion monodisperser, magnetischer Eisenoxid-Nanopartikel.

Kürzlich wurden bedeutende Fortschritte bei der Herstellung monodisperser, magnetischer Nanopartikel variabler Größe mithilfe organischer Additive erzielt, die sowohl zur Stabilisierung wie auch als Reduktionsmittel dienen. Beispielsweise können Magnetit-Teilchen mit einem Durchmes-

ser von 4–10 nm mit einer wässrigen Lösung aus 1 Gew.-% Polyvinylalkohol (PVA) stabilisiert werden. Verwendet man jedoch PVA mit 0.1 Mol.-% Carboxygruppen als Stabilisierungsmittel, fallen Magnetit-Nanopartikel in Form kettenähnlicher Cluster aus.^[54] Dies macht deutlich, dass die Auswahl des richtigen Tensids für die Stabilisierung solcher Teilchen äußerst wichtig ist. Maghemit-Nanopartikel mit einstellbarer Größe werden durch Bildung von Magnetit in Gegenwart von Trinatriumcitrat in alkalischem Medium und anschließende 30-minütige Oxidation mit Eisen(III)-nitrat bei 90 °C erhalten. Die Teilchengrößen können von 2 bis 8 nm variiert werden, indem man das Molverhältnis der Citrat- und Metallionen (Fe^{2+} und Fe^{3+}) anpasst.^[55] Die Auswirkungen unterschiedlicher organischer Anionen, wie Carboxylat- und Hydroxycarboxylationen, auf die Bildung von Eisenoxiden oder Oxyhydroxiden wurden umfassend untersucht.^[56–58] Die Bildung von Oberflächenkomplexen verlangt sowohl deprotonierte Carboxygruppen als auch deprotonierte α -Hydroxygruppen.^[59] Neuere Untersuchungen zeigen, dass Ölsäure der beste Kandidat zur Stabilisierung von Fe_3O_4 ist.^[60,61] Die Auswirkung organischer Ionen auf die Bildung von Metall-oxiden oder Oxyhydroxiden kann durch zwei konkurrierende Mechanismen erklärt werden: Komplexierung der Metallionen kann die Nukleation verhindern und dadurch zur Bildung größerer Partikel führen, da die Zahl der gebildeten Keime klein ist und das System von Teilchenwachstum dominiert wird. Andererseits können auf den Keimen und wachsenden Kristallen adsorbierende Additive das Teilchenwachstum hemmen, was die Bildung kleinerer Einheiten begünstigt.

3.2. Thermische Zersetzung

Inspiziert durch die Synthese qualitativ hochwertiger halbleitender Nanokristalle und Oxide in wässrigem Medium durch thermische Zersetzung^[62–64] wurden ähnliche Methoden für die Synthese magnetischer Teilchen mit steuerbarer Größe und Form entwickelt. Monodisperse magnetische Nanokristalle kleinerer Größe lassen sich durch thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen in hoch siedenden Lösungsmitteln herstellen, die stabilisierende Tenside enthalten.^[51,65,66] Als metallorganische Vorstufen eignen sich Metallacetylacetonate, $[\text{M}(\text{acac})_n]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$; $n = 2$ oder 3, acac = Acetylacetonat), Metallocupferronate M^+Cup_x (M : Metallion; Cup: *N*-Nitrosophenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}-$)^[67] oder Carbonyle.^[68] Als Tenside werden häufig Fettsäuren,^[69] Ölsäure^[70] und Hexadecylamine^[71] verwendet. Die Verhältnisse der Startmaterialien einschließlich der metallorganischen Verbindungen, Tenside und Lösungsmittel sind die entscheidenden Parameter für die Steuerung der Größe und Morphologie der magnetischen Nanopartikel. Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Dauer des Alterungsprozesses können ebenfalls entscheidend sein.

Zunächst führt die thermische Zersetzung zur Bildung der Metalle, wenn die Metallvorstufe die Oxidationsstufe null hat, wie z. B. in Carbonylverbindungen. Oxidpartikel lassen sich jedoch durch zweistufige Prozesse herstellen. So kann Eisenpentacarbonyl in einer Mischung aus Octylether und Ölsäure bei 100 °C zersetzt werden. Nach Zugabe von Tri-

methylaminoxid, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, als mildem Oxidationsmittel bei erhöhter Temperatur bilden sich monodisperse $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristalle mit einem Durchmesser von ungefähr 13 nm.^[72] Die Zersetzung von Vorstufen mit kationischen Metallzentren führt direkt zu den Oxiden; so erhält man Fe_3O_4 , wenn man $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ in Gegenwart von 1,2-Hexadecandiol, Ölsäureamin und Ölsäure in Phenolether zersetzt.^[47,73] Peng et al. berichteten von einer allgemeinen Zersetzungsmethode für die Synthese größen- und formkontrollierter magnetischer Oxid-Nanokristalle, die auf einer Pyrolyse von Metallfettsäuresalzen in nichtwässriger Lösung beruht.^[69] Die Reaktionsmischung bestand im Allgemeinen aus den Metallfettsäuresalzen, den entsprechenden Fettsäuren (Decansäure, Laurinsäure, Myristicinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure), einem kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmittel [Octadecen (ODE), *n*-Eicosan, Tetracosan oder einer Mischung von ODE und Eicosan] sowie den Aktivierungsreagentien. Es gelang die Synthese nahezu monodisperser Fe_3O_4 -Nanokristalle mit einer steuerbaren Größe (3–50 nm) und Form (einschließlich Punkte und Quader), wie in Abbildung 2

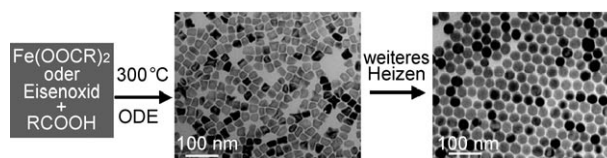


Abbildung 2. Bildung von Fe_3O_4 -Nanokristallen. In der Mitte und rechts sind Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen der synthetisierten Nanokristalle bei verschiedenen Reaktionszeiten gezeigt. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [69].

repräsentativ gezeigt. Diese Methode wurde auf die Synthese anderer magnetischer Nanokristalle wie Cr_2O_3 , MnO , Co_3O_4 und NiO ausgeweitet. Die Größe und Form der Nanokristalle konnten durch Variieren der Reaktivität und Konzentration der Vorstufen gesteuert werden, die Reaktivität wurde durch Variieren von Kettenlänge und Konzentration der Fettsäuren eingestellt. Allgemein gilt: Je kürzer die Kettenlänge ist, desto höher ist die Reaktivität. Mit Alkoholen und primären Aminen konnte die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt und die Reaktionstemperatur gesenkt werden.

Hyeon et al. nutzten eine ähnliche thermische Zersetzung für die Herstellung monodisperser Eisenoxid-Nanopartikel.^[51] Sie verwendeten ungiftiges, billiges Eisen(III)-chlorid und Natriumoleat, um in situ einen Eisenoleatkomplex herzustellen, der bei Temperaturen zwischen 240 und 320 °C in Lösungsmitteln wie 1-Hexadecen, Octylether, 1-Octadecen, 1-Eicosan oder Trioctylamin weiterzersetzt wurde. Die Teilchengrößen lagen bei 5–22 nm, abhängig von der Zersetzungstemperatur und der Dauer des Alterungsprozesses. Bei dieser Synthese ist der Alterungsprozess ein notwendiger Schritt für die Bildung der Eisenoxid-Nanopartikel. Die erhaltenen Nanopartikel sind in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln wie Hexan und Toluol dispergierbar. Es ist allerdings unklar, ob die Teilchen auch in Wasser dispergiert werden können. Die gleiche Gruppe fand heraus, dass die sequenzielle Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und dem Eisenoleatkomplex bei verschiedenen Temperaturen zur

Bildung monodisperser Eisen-Nanopartikel (6–15 nm Durchmesser) führt, die zu Magnetit weiteroxidiert werden können.^[74] Der Gesamtprozess ähnelt dem keimvermittelten Wachstum, das durch den klassischen LaMer-Mechanismus erklärt werden kann – das heißt, einem kurzen Nukleationspuls einer übersättigten Lösung folgt ein langsames, kontrolliertes Teilchenwachstum ohne ein weiteres bedeutendes Maß an Nukleation, was zu einer kompletten Trennung von Nukleation und Wachstum führt.^[75] Bei der Synthese von Hyeon et al. induziert die thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl bei niedriger Temperatur die Keimbildung, und die Zersetzung des Eisenoleatkomplexes bei höherer Temperatur führt zu Wachstum. Die oben erwähnten Nanopartikel sind in organischen Lösungsmitteln dispergierbar. Im Bereich der Biotechnologie sind allerdings wasserlösliche magnetische Nanopartikel für Anwendungen wünschenswert, und kürzlich wurde eine einfache Synthese entsprechender Magnetit-Nanopartikel beschrieben: Unter Verwendung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Eisenquelle und 2-Pyrrolidon als koordinierendem Lösungsmittel wurden Fe_3O_4 -Nanokristalle unter Rückflussbedingungen bei 245 °C hergestellt.^[76] Der mittlere Teilchendurchmesser kann mithilfe der Reaktionszeit (1, 10 sowie 24 h) auf 4, 12 sowie 60 nm eingestellt werden. Mit steigender Siedezeit änderte sich die Teilchenform von rund zu kubisch. Vor kurzem wurde von der gleichen Arbeitsgruppe eine Eintopfsynthese wasserlöslicher Magnetit-Nanopartikel beschrieben, die unter ähnlichen Bedingungen durch Zugabe von α, ω -Dicarboxypoly(ethylenglycol) als Oberflächenschutz funktioniert.^[77] Diese Teilchen könnten sich als Kontrastmittel in der Krebsdiagnostik mittels Kernspintomographie eignen.

Die Methode der thermischen Zersetzung wird auch zur Herstellung metallischer Nanopartikel verwendet. Der Vorteil magnetischer Nanopartikel ist ihre größere Magnetisierung gegenüber jener der Metalloxide, was sie besonders für Speichermedien interessant macht. Metallische Eisen-Nanopartikel wurden durch thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von Polyisobuten in Decalin in einer Stickstoffatmosphäre bei 170 °C hergestellt.^[78] Der Teilchendurchmesser kann je nach $[\text{Fe}(\text{CO})_5]/\text{Polyisobuten}$ -Verhältnis von 2 bis 10 nm mit einer Polydispersität von etwa 10 % angepasst werden. Die Dicke der Polymer-Schicht um die Eisen-Nanopartikel beträgt etwa 7.0 nm. Trotzdem werden diese Eisenpartikel durch Luftsauerstoff leicht oxidiert, wie durch Messungen der Suszeptibilität gezeigt werden konnte. Dies führt zu einem leichten Anstieg des Teilchendurchmessers um einen Faktor von etwa 1.3. Chaudret et al. beschrieben die Synthese von Eisen-Nanoquadern durch Zersetzung von $[\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2]$ mit H_2 in Gegenwart von Hexadecylamin und Ölsäure oder Hexadecylammoniumchlorid bei 150 °C.^[79] Durch Variation der Konzentrationen von Amin und Säureligand konnte die Kantenlänge der Nanoquader geringfügig von 7 zu 8.3 nm mit einem entsprechenden Teilchen-Teilchen-Abstand von 1.6 bis 2 nm verändert werden. Diese Nanoquader können sich zu ausgedehnten, kristallinen Überstrukturen anordnen, bei denen die kristallographischen Achsen ausgerichtet sind.

Bei der Synthese von Co-Nanopartikeln durch thermische Zersetzung können sowohl die Form als auch die Größe ge-

steuert werden.^[80] Alivisatos et al. synthetisierten Nano-scheiben durch thermische Zersetzung einer Cobaltcarbonyl-Vorstufe.^[49,81] Chaudret et al. beschrieben die Synthese von Co-^[82,83] und Ni-Nanostäbchen^[39] durch Hochtemperaturreduktion metallorganischer Nichtcarbonylkomplexe. Beispielsweise wurden monodisperse ferromagnetische Co-Nanostäbchen durch Zersetzung von $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ unter H_2 in Anisol bei 150 °C in Gegenwart einer Mischung aus Hexadecylamin und einer Fettsäure wie Laurylsäure, Octanonsäure oder Stearinsäure synthetisiert. Wie in Abbildung 3 dargestellt, können der Durchmesser und die Länge der Co-Nanostäbchen durch die Wahl unterschiedlicher Säuren variiert werden.^[83]

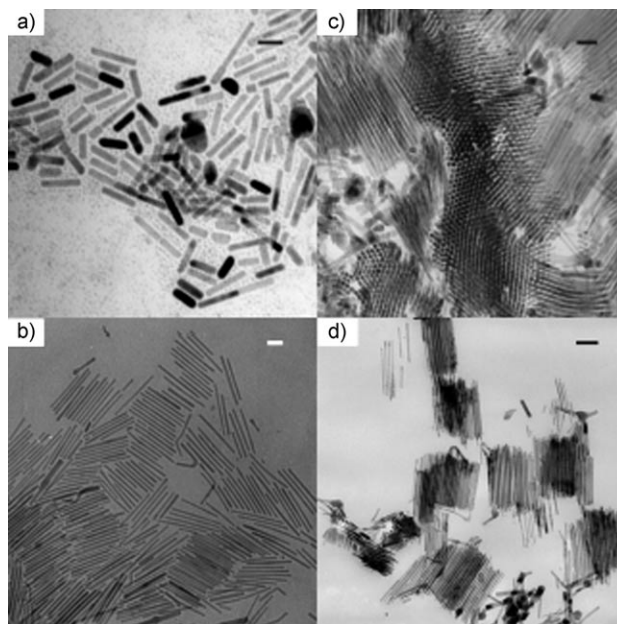


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von Nanostäbchen, die unter Verwendung von Hexadecylamin und a) Octansäure, b) Laurylsäure und c, d) Stearinsäure hergestellt wurden. Die für die TEM-Aufnahme in (c) verwendete Probe wurde mittels Ultramikrotomie präpariert. Skalierungsbalken: 30 nm. Wiedergabe von Lit. [83].

Luftstabile magnetische Nanopartikel lassen sich leicht handhaben und eignen sich für die Anwendung unter oxidierenden Bedingungen. Bönnemann et al. beschrieben die Synthese „luftstabiler“ monodisperser kolloider Cobalt-Nanopartikel durch Thermolyse von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Gegenwart von Alkylaluminiumverbindungen.^[84] Durch Variation der Kettenlänge der Organoaluminiumverbindungen lässt sich der Durchmesser der Co-Partikel im Bereich von 3 bis 11 nm einstellen. Eine milde Oxidation der Co-Partikel mit synthetischer Luft ist zwingend notwendig, um luftstabile Teilchen zu erhalten. Ohne diesen Oxidationsschritt nimmt die Sättigungsmagnetisierung der Co^0 -Teilchen nach der Peptisierung mit Korantin SH als Tensid unter Luftzutritt schnell ab.

Magnetische Legierungen haben viele Vorteile, wie magnetische Anisotropie, erhöhte magnetische Suszeptibilität und hohe Koerzitivität.^[85] Neben CoPt_3 und FePt ^[52,53] sind

derzeit die Metallphosphide in den Materialwissenschaften und der Chemie von großem wissenschaftlichem Interesse.^[86,87] So wurden hexagonales Eisenphosphid und verwandte Materialien wegen ihrer ferromagnetischen Eigenschaften, ihres Magnetwiderstandes und ihrer magnetokalorischen Effekte intensiv untersucht.^[88,89] Brock et al. erhielten FeP- und MnP-Nanopartikel aus einer Reaktion von Eisen-(III)-acetylacetonat bzw. Mangancarbonyl mit Tris(trimethylsilyl)phosphan bei hohen Temperaturen.^[90,91] Antiferromagnetische FeP-Nanostäbchen wurden durch die thermische Zersetzung einer Mischlösung aus Vorstufe und Tensid hergestellt.^[92] Des Weiteren wurde von der Synthese diskreter Nanostäbchen aus Eisenphosphid (Fe_2P) durch thermische Zersetzung von kontinuierlich zugeführtem Eisenpentacarbonyl in Trioctylphosphan über eine Spritzenpumpe berichtet.^[93]

3.3. Mikroemulsion

Eine Mikroemulsion ist eine thermodynamisch stabile, isotrope Dispersion zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten, bei der die Mikrodomäne einer oder beider Flüssigkeiten durch einen Grenzflächenfilm aus Tensidmolekülen stabilisiert wird.^[94] Bei Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen ist die wässrige Phase als Nanotropfen mit einem typischen Durchmesser von 1 bis 50 nm dispergiert und ist dabei von einer Monoschicht aus Tensidmolekülen in der kontinuierlichen Kohlenwasserstoffphase umgeben. Die Größe der umgekehrten Micelle wird durch das Molverhältnis von Wasser zu Tensid bestimmt.^[95] Durch Mischung zweier identischer Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, die die gewünschten Reaktanten enthalten, kollidieren, koaleszieren und zerfallen die Mikrotröpfchen kontinuierlich und bilden schließlich einen Niederschlag innerhalb der Micellen.^[4] Durch Zugabe eines Lösungsmittels wie Aceton oder Ethanol zu dieser Mikroemulsion kann dieser Niederschlag durch Abfiltrieren oder Abzentrifugieren der Mischung extrahiert werden. In diesem Sinne kann eine Mikroemulsion als Nanoreaktor für die Bildung von Nanopartikeln verwendet werden.

Unter Verwendung der Mikroemulsionstechnik wurden metallisches Cobalt, Cobalt/Platin-Legierungen und Goldbeschichtete Cobalt/Platin-Nanopartikel in inversen Micellen aus Cetyltrimethylammoniumbromid unter Verwendung von 1-Butanol als Cotensid und Octan als Ölphase hergestellt.^[96] MFe_2O_4 (M: Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd etc.) gehören zu den wichtigsten magnetischen Materialien und sind in elektronischen Anwendungen weit verbreitet. Spinellferrite können sowohl in Mikroemulsionen als auch in inversen Micellen hergestellt werden. So können MnFe_2O_4 -Nanopartikel mit einem steuerbaren Durchmesser von 4 bis 15 nm durch die Bildung inverser Wasser-in-Toluol-Micellen mit Natriumdodecylbenzolsulfonat (NaDBS) als Tensid gebildet werden.^[97] Diese Synthese beginnt mit einer klaren wässrigen Lösung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Zu dieser Metallsalzlösung werden eine wässrige Lösung von NaDBS und anschließend zur Bildung der inversen Micellen eine große Menge Toluol gegeben. Das Volumenverhältnis von Wasser und Toluol bestimmt die Größe der resultierenden MnFe_2O_4 -Nanopartikel. Woo et al. berichteten, dass Eisenoxid-Nanostäbchen durch

einen Sol-Gel-Prozess in inversen Micellen aus Ölsäure und Benzylether mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Eisenquelle und Propylenoxid als Protonenfänger hergestellt werden können.^[98] Die Phase der Nanostäbchen kann durch Variation der Reaktionstemperatur, der Atmosphäre und des Hydrationszustands der Gele während des Erhitzens unter Rückfluss oder Erwärmen in Tetralin gesteuert werden. Eine Cobaltferrit-Flüssigkeit wurde durch Reaktion von Methylamin mit in situ hergestelltem Cobalt- und Eisendodecylsulfat hergestellt. Diese entstanden durch Mischen einer wässrigen Natriumdodecylsulfatlösung mit einer Eisenchlorid- bzw. Cobaltacetatlösung.^[99] Die Größe der Cobaltferrit-Teilchen sinkt mit abnehmender Gesamtreaktant- und steigender Natriumdodecylsulfatkonzentration. Der durchschnittliche Durchmesser der Teilchen kann zwischen 2 und 5 nm variiert werden, allerdings ist die Polydispersität mit 30–35 % recht hoch.

Mithilfe der Mikroemulsionsmethode können Nanopartikel als Kugeln, aber auch in oblater Form oder als Röhren hergestellt werden.^[100] Es wurden bereits viele Arten magnetischer Nanopartikel mithilfe der Mikroemulsionsmethode kontrolliert hergestellt, wobei Teilchengröße und -form allerdings normalerweise über einen sehr breiten Bereich variieren. Des Weiteren ist das Arbeitsfenster für die Synthese in Mikroemulsionen oft sehr klein, und die Ausbeute ist, verglichen mit der anderer Methoden wie der thermischen Zersetzung oder der Mitfällung, sehr niedrig. Zur Produktion ausreichender Materialmengen werden große Mengen an Lösungsmitteln verbraucht; dies ist somit ein wenig effizienter Prozess, der nur schwer auf einen größeren Maßstab übertragbar ist.

3.4. Hydrothermalsynthese

Unter Hydrothermalbedingungen kann eine Vielzahl nanostrukturierter Materialien hergestellt werden. Li et al. berichteten von einer allgemeinen Methode zur Herstellung einer Reihe verschiedener Nanokristalle durch eine Flüssigfest-Lösungs-Reaktion. Das System besteht aus festem Metallinoleat, einer flüssigen Ethanol-Linolsäure-Phase und Wasser-Ethanol-Lösungen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen unter Hydrothermalbedingungen.^[101] Wie in Abbildung 4 gezeigt, basiert diese Strategie auf einem allgemeinen Phasentransfer- und Phasentrennmechanismus, der an den Grenzflächen der flüssigen, festen und Lösungsphase während der Synthese auftritt. Auf diese Weise können zum Beispiel Fe_3O_4 - und CoFe_2O_4 -Nanopartikel mit sehr gleichmäßigem Durchmesser von etwa 9 bzw. 12 nm (siehe Abbildung 4) hergestellt werden. Li et al. beschrieben eine Synthese monodisperser, hydrophiler, (ein-)kristalliner Ferrit-Mikrokugeln durch eine Hydrothermalreduktion.^[102] Hierbei wird eine Mischung aus FeCl_3 , Ethylenglycol, Natriumacetat und Polyethylenglycol stark gerührt, bis eine klare Lösung entsteht; anschließend wird diese in einen Teflon-beschichteten Edelstahlautoklaven eingeschlossen und 8–72 Stunden auf 200 °C erhitzt. Auf diesem Weg wurden monodisperse Ferrit-Kugeln in einem steuerbaren Größenbereich von 200 bis 800 nm erhalten. Die Autoren nutzten geschickt die Mehrkomponentenreaktionsmischung, darunter Ethylengly-

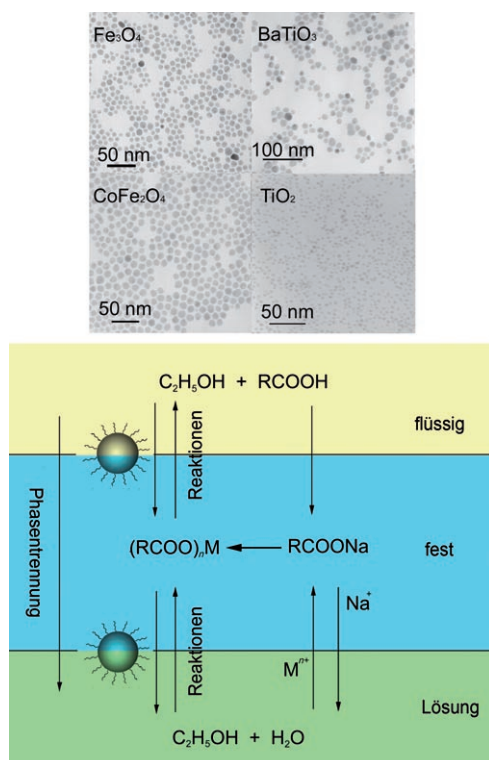


Abbildung 4. Oben: Magnetische und dielektrische Nanokristalle: Fe_3O_4 (9.1 ± 0.8 nm, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1:2, 160°C), CoFe_2O_4 (11.5 ± 0.6 nm, $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ 1:2, 180°C), BaTiO_3 (16.8 ± 1.7 nm; 180°C), TiO_2 (4.3 ± 0.2 nm; 180°C). Unten: Flüssig-fest-Lösungs-Phasentransferstrategie. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [101].

col, NaOAc und Polyethylenglycol, zur Steuerung der Reaktion: Sie verwendeten Ethylenglycol als hoch siedendes Reduktionsmittel, das aus dem Polyolprozess bekannt dafür ist, monodisperse Metall- oder Metalloxid-Nanopartikel zu produzieren, sowie NaOAc als elektrostatischen Stabilisator und Polyethylenglycol als Tensid, die beide eine Teilchenagglomeration verhindern sollten. Der genaue Mechanismus ist noch nicht bekannt, auf jeden Fall scheint sich aber die Bildung der gewünschten Materialien mit diesem Mehrkomponentenansatz sehr wirksam steuern zu lassen.

Die Vor- und Nachteile der vier erwähnten Synthesemethoden sind in Tabelle 3 kurz zusammengefasst. Legt man

Wert auf eine einfache Synthese, ist die Mitfällung die bevorzugte Route. In Bezug auf Größen- und Morphologiekontrolle der Nanopartikel scheint die thermische Zersetzung die bisher am weitesten entwickelte Methode zu sein. Alternativ können auch Mikroemulsionen zur Synthese monodispersierter Nanopartikel verwendet werden, allerdings benötigt diese Methode eine große Menge an Lösungsmittel. Die Hydrothermalsynthese ist eine bisher wenig untersuchte Synthesemethode, ermöglicht aber die Synthese von Nanopartikeln hoher Qualität. Aktuell sind magnetische Nanopartikel, die durch Mitfällung und thermische Zersetzung hergestellt wurden, am besten untersucht und können in großem Maßstab produziert werden.

Die kolloidale Stabilität magnetischer Nanopartikel, die mit den genannten Methoden hergestellt wurden, resultiert entweder aus sterischer oder aus elektrostatischer Wechselwirkung, je nach Stabilisator, z. B. Fettsäure oder Amin, und der Polarität des verwendeten Lösungsmittels. So wurden zum Beispiel Magnetit-Nanopartikel, die durch Mitfällung hergestellt wurden, durch die elektrostatischen Abstoßungskräfte stabilisiert, da die Partikel positiv geladen sind.^[55] Andererseits sind durch thermische Zersetzung hergestellte Nanopartikel meist sterisch durch die Fettsäuren oder Tenside im organischen Lösungsmittel stabilisiert.^[65] Im folgenden Abschnitt wird die kolloidale und chemische Stabilität diskutiert.

4. Schutz und Stabilisierung magnetischer Nanopartikel

Ungeachtet der bedeutenden Fortschritte bei der Synthese magnetischer Nanopartikel ist das Aufrechterhalten der Partikelstabilität über einen längeren Zeitraum ohne Agglomeration oder Fällung noch immer ein wichtiges Thema. Die Stabilität ist eine Notwendigkeit für praktisch jede Anwendung magnetischer Nanopartikel. Insbesondere reine Metalle wie Fe, Co und Ni sowie ihre Metalllegierungen sind sehr luftempfindlich, und das umso mehr, desto kleiner die Teilchen sind. Dies macht die Entwicklung effizienter Methoden zur Verbesserung der chemischen Stabilität magnetischer Nanopartikel unabdingbar. Die offensichtlichste Methode ist das Schützen der Partikel mit einer undurchlässigen Schicht,

Tabelle 3: Zusammenfassender Vergleich der Synthesemethoden.

Synthesemethode	Synthese	Reaktions-temperatur [$^\circ\text{C}$]	Reaktionsdauer	Lösungsmittel	oberflächenschützende Agentien	Größenverteilung	Formkontrolle	Ausbeute
Mitfällung	sehr einfach (Normalbedingungen)	20–90	Minuten	Wasser	nötig, während oder nach der Reaktion zugegeben	relativ eng	nicht gut	hoch/ skalierbar
thermische Zersetzung	schwierig (Inertgasatmosphäre)	100–320	Stunden–Tage	organische Verbindung	nötig, während der Reaktion zugegeben	sehr eng	sehr gut	hoch/ skalierbar
Mikroemulsion	schwierig (Normalbedingungen)	20–50	Stunden	organische Verbindung	nötig, während der Reaktion zugegeben	relativ eng	gut	niedrig
Hydrothermalsynthese	einfach (hoher Druck)	220	Stunden–Tage	Wasser/ Ethanol	nötig, während der Reaktion zugegeben	sehr eng	sehr gut	mittel

die verhindert, dass der Sauerstoff die Oberfläche der magnetischen Teilchen erreicht. Oft sind also Schützen und Stabilisieren der Teilchen eng miteinander verbunden.

In diesem Abschnitt werden wir uns mit Strategien zum Schützen der magnetischen Nanopartikel gegen Oxidation durch Sauerstoff oder Erosion durch Säuren und Basen befassen. Alle Schutzstrategien führen letztlich zu magnetischen Nanopartikeln mit einer Schutzschichtstruktur; so werden beispielsweise nackte magnetische Nanopartikel als Kern mit einer Schutzschicht versehen, die diesen vor der Umgebung schützt. Die verwendeten Schutzstrategien können grob in zwei Untergruppen eingeteilt werden: Beschichtung mit einer organischen Schale, z. B. aus Tensiden oder Polymeren,^[103–107] oder Beschichtung mit anorganischen Komponenten, z. B. Silicaten,^[108] Kohlenstoff,^[109] Edelmetallen (wie Ag,^[110] Au^[111,112]) oder Oxiden, die durch milde Oxidation der äußeren Schale der Nanopartikel hergestellt werden oder auch zusätzlich aufgebracht werden können, wie Y_2O_3 .^[113] Alternativ können magnetische Nanopartikel auch in einer dichten Matrix dispergiert/eingebettet werden, die typischerweise aus einem Polymer, Silicat oder Kohlenstoff besteht, wobei sich ein Verbundmaterial bildet, das die Agglomeration und Oxidation verhindert oder zumindest reduziert. Allerdings sind die Nanopartikel dann im Raum relativ zueinander fixiert, was oft unerwünscht ist. Individuell geschützte Nanopartikel sind hingegen frei dispergierbar und infolge der sie umgebenden Schale in einer Reihe von Medien stabil.^[114]

4.1. Oberflächenpassivierung durch milde Oxidation

Ein sehr einfacher Ansatz zum Schützen magnetischer Nanopartikel ist es, eine kontrollierte Oxidation des reinen Metallkerns zu induzieren, eine Methode, deren Eignung zur Passivierung luftempfindlicher trägergestützter Katalysatoren schon lange bekannt ist. Diese kontrollierte Oxidation lässt sich auf unterschiedliche Weise erreichen. Peng et al. entwickelten zum Beispiel eine Methode zur Oxidation von Gasphasen-Nanopartikeln durch eine Plasma-Gas-Kondensations-Apparatur zur Clusterablagerung.^[115] Boyen et al. demonstrierten, dass die Verwendung eines Sauerstoffplasmas eine sehr gute Kontrolle über den chemischen Zustand von Nanopartikeln erlaubt.^[116] Die Kontrolle der Oxidschicht hat einen großen Einfluss auf zu Austausch neigende Systeme, bei denen eine definierte Dicke des ferromagnetischen Kerns und der antiferromagnetischen Schale wünschenswert sind. Es ist sogar eine direkte Korrelation zwischen der Struktur und dem Magnetismus der kleinen Teilchen festzustellen. Bönemann et al. entwarfen eine milde Oxidationsmethode, bei der synthetische Luft zur milden Oxidation der synthetisierten Nanopartikel verwendet wird, wodurch sich eine stabile CoO -Schale bildet, die die Co -Nanopartikel vor weiterer Oxidation schützt.^[84]

4.2. Tensid- und Polymer-Beschichtungen

Tenside und Polymere werden häufig zur Passivierung der Oberfläche von Nanopartikeln während oder nach der Syn-

these eingesetzt, um so eine Agglomeration zu verhindern. Im Allgemeinen lässt sich die elektrostatische oder sterische Abstoßung nutzen, um die Teilchen zu dispergieren und sie in einem stabilen kolloidalen Zustand zu halten. Das bestbekannte Beispiel für solche Systeme sind die Ferrofluide, die von Papell 1965 erfunden wurden.^[117] Im Fall der Ferrofluide sind die Oberflächeneigenschaften der magnetischen Teilchen der Hauptfaktor, der die kolloidale Stabilität bestimmt. Die gängigsten Maßnahmen zur Erhöhung der Stabilität der Ferrofluide sind die Kontrolle der Oberflächenladung^[118] und die Verwendung spezifischer Tenside.^[119–121] So sind zum Beispiel Magnetit-Nanopartikel, die durch Mitfällung von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Ammoniak oder Natronlauge hergestellt wurden, normalerweise negativ geladen, was zur Agglomeration führt. Zum Erhalt stabiler Kolloide kann der Niederschlag der Magnetit-Nanopartikel entweder mit wässrigem Tetramethylammoniumhydroxid oder mit wässriger Perchlorsäure peptisiert werden (um den Niederschlag zu dispergieren und durch Zugabe von Tensiden ein Kolloid zu bilden).^[118] Die Magnetit-Nanopartikel können mit wässriger Salpetersäure angesäuert und anschließend mit Eisennitrat zu Maghemit weiteroxidiert werden. Nach Zentrifugieren und Redispersieren in Wasser werden positiv geladene $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel erhalten, da die Hydroxygruppen im sauren Medium protoniert sind.^[122] Kommerziell erhältlich sind wasser- und ölbasierte Ferrofluide. Normalerweise sind diese bei einem pH-Wert unter 5 (saure Ferrofluide) oder über 8 (basische Ferrofluide) stabil.

Tenside und Polymere können chemisch oder physikalisch auf magnetischen Nanopartikeln verankert werden und bilden dann eine Mono- oder Doppelschicht,^[123,124] die dann (meist sterisch) abstoßend wirkt und ein Gleichgewicht zwischen den magnetischen und den Van-der-Waals-Anziehungen schafft, die auf die Nanopartikel wirken. Somit werden die magnetischen Teilchen durch sterische Abstoßung in Suspension gehalten. Polymere mit funktionellen Gruppen, wie Carbonsäuren, Phosphaten oder Sulfaten, können an die Oberfläche des Magnetits binden.^[125] Geeignete Polymere für Beschichtungen sind beispielsweise Poly(pyrrole), Poly(anilin), Poly(alkylcyanacrylate), Poly(methylidenmalonate) und Polyester wie Poly(lactate), Poly(glycolsäuren), Poly(ϵ -caprolactone) und ihre Copolymere.^[126–129] Oberflächenmodifizierte magnetische Nanopartikel mit bestimmten biokompatiblen Polymeren werden intensiv als Magnetfeld-gesteuerte Arzneistoffe sowie als Kontrastmittel für die Kernspintomographie erforscht.^[130,131]

Chu et al. beschrieben eine Synthese Polymer-beschichteter Nanopartikel mithilfe einer einfachen inversen Mikroemulsion.^[132] Die Magnetit-Teilchen wurden zunächst in einer inversen Mikroemulsion aus Wasser/Natrium-bis(2-ethylhexylsulfosuccinat)/Toluol synthetisiert. Anschließend wurden Wasser, Monomere (Methacrylsäure und Hydroxyethylmethacrylat), Vernetzer (N,N' -Methylenbis(acrylamid)) und als Initiator 2,2'-Azobis(isobutyronitril) unter Stickstoff zur Reaktionsmischung gegeben und die Polymerisation bei 55°C durchgeführt. Nach der Polymerisation wurden die Teilchen durch Fällung in einem Überschuss einer Aceton/Methanol-Mischung (9:1) gewonnen. Die Polymer-beschichteten Nanopartikel haben superparamagnetische Eigen-

schaften und eine enge Größenverteilung bei einem Durchmesser von etwa 80 nm. Über die Langzeitstabilität wurde nicht berichtet. Polyanilin kann ebenfalls zur Beschichtung ferromagnetischer Fe_3O_4 -Nanopartikel durch oxidative Polymerisation in Gegenwart von Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden.^[133] Die erhaltenen Nanopartikel sind polydispers (20–30 nm mittlerer Durchmesser) und haben die erwartete Kern-Schale-Morphologie. Asher et al. berichteten, dass einzelne Eisenoxid-Partikel (ca. 10 nm Durchmesser) durch Emulsionspolymerisation in Polystyrol-Kugeln eingebettet werden können, wobei stabile, superparamagnetische, photonische Kristalle erhalten werden.^[134] Eisenoxid-Nanopartikel können auch durch radikalische Atomtransferpolymerisation mit Polystyrol beschichtet werden.^[135,136] Zhang et al. verwendeten diese Methode zur Beschichtung von MnFe_2O_4 -Nanopartikeln mit Polystyrol und erhielten Kern-Schale-Nanopartikel mit einem Durchmesser von weniger als 15 nm. Der allgemeine Syntheseweg ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt. Die MnFe_2O_4 -Nanopartikel (ca. 9 nm Durchmesser) wurden über Nacht in wässriger Initia-

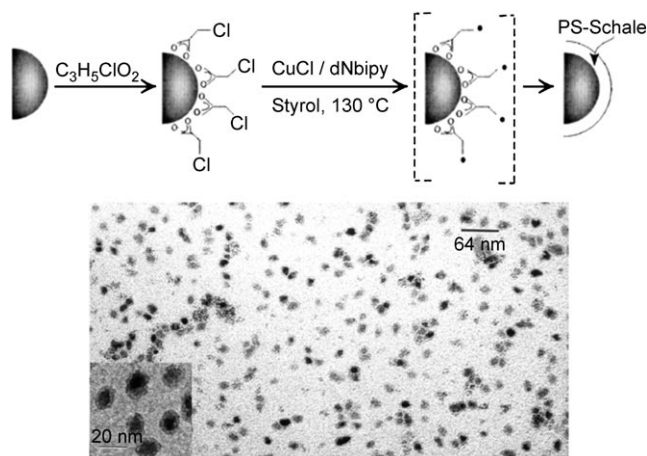


Abbildung 5. Oben: Polystyrol-Beschichtung von MnFe_2O_4 durch radikalische Atomtransferpolymerisation. Polymerisationsinitiatoren werden chemisch an die Oberfläche der Nanopartikel gebunden. Die modifizierten Nanopartikel werden anschließend als Makroinitiatoren in der nachfolgenden Polymerisation verwendet. Unten: TEM-Aufnahme von MnFe_2O_4 /Polystyrol-Kern-Schale-Nanopartikeln (ca. 9 nm Durchmesser). Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [135]. dNbipy = 4,4'-Dinonyl-2,2'-dipyridyl.

torlösung von 3-Chlorpropionsäure bei pH 4 gerührt. Nach Entfernen der überschüssigen Initiatorlösung durch Waschen wurden die luftgetrockneten Nanopartikel zu einer unter Stickstoff befindlichen Styrollösung gegeben, und anschließend wurde eine Lösung aus Xylol, CuCl und 4,4'-Dinonyl-2,2'-dipyridyl zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 130 °C gerührt, um die Polystyrol-beschichteten Nanopartikel zu erhalten. Wendet man eine Radikalkettenpolymerisation mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Katalysator an, so erhält man hauptsächlich Polystyrol-Partikel ohne magnetischen Kern. Dies bestätigt die Bedeutung der Oberflächenbehandlung mit Initiator für die Beschichtung der Nanopartikel.

Metallische magnetische Nanopartikel, die durch eine Mono- oder Doppelschicht aus Tensid oder Polymer stabilisiert sind, sind an der Luft nicht stabil und lösen sich in saurer Lösung leicht auf,^[68] was zu einem Verlust der Magnetisierung führt. Eine dünne Polymer-Schicht ist nicht genügend luftundurchlässig, um die Oxidation dieser hochreaktiven Metallpartikel zu verhindern. Polymer-Beschichtungen eignen sich folglich nicht zum Schutz hochreaktiver Nanopartikel.

Ein weiterer Nachteil Polymer-beschichteter magnetischer Nanopartikel ist die niedrige intrinsische Stabilität der Beschichtung bei höherer Temperatur, ein Problem, das durch eine mögliche katalytische Aktivität der metallischen Kerne sogar noch erhöht wird. Deshalb ist die Entwicklung anderer Methoden zum Schutz der magnetischen Nanopartikel gegen Zersetzung von großer Bedeutung.

4.3. Edelmetall-Beschichtungen

Edelmetalle können auf magnetischen Nanopartikeln durch Reaktionen in Mikroemulsionen,^[137,138] Redoxummetallierung,^[139-141] iteratives Hydroxylamin-Impfen^[142] oder andere Methoden abgeschieden werden, um die Kerne vor Oxidation zu schützen. Cheon et al. beschrieben die Synthese Platin-beschichteter Co-Nanopartikelkolloide (ca. 6 nm Durchmesser) durch Erhitzen der Kolloide mit $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ (hfac = Hexafluoracetylacetonat) in Nonan mit $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NC}$ als Stabilisator unter Rückfluss.^[139] Nach acht Stunden Sieden unter Rückfluss, Zugabe von Ethanol und Abzentrifugieren können die Kolloide als Pulver aus der dunkelrot-schwarzen Lösung isoliert werden. Die TEM-Aufnahmen der Pt-beschichteten Co-Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 10 nm sind in Abbildung 6 gezeigt.

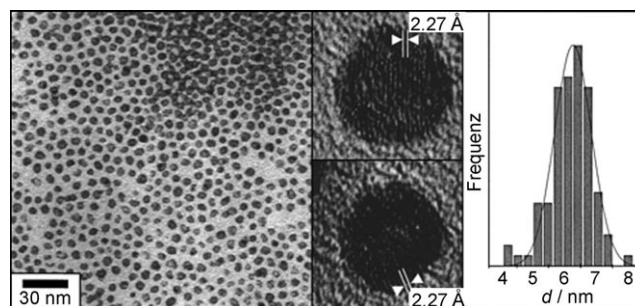


Abbildung 6. TEM-Aufnahmen von $\text{Co}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Nanolegerungen. In den vergrößerten Bildern sind die Gitterabstände angegeben, die in Einklang mit der Pt(111)-Ebene sind; rechts ist die Größenverteilung der Partikel aufgetragen. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [139].

Diese Teilchen sind an der Luft stabil und können in gängigen organischen Lösungsmitteln erneut dispergiert werden. Das Nebenprodukt dieser Reaktion wurde getrennt und als $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ bestimmt. Die Entstehung von $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ belegt, dass die Bildung dieser Kern-Schale-Struktur durch eine Redoxtransmetallierung zwischen Co^0 und Pt^{2+} angetrieben wird.

Gold scheint wegen seiner geringen Reaktivität ein ideales Beschichtungsmaterial zu sein. Es stellte sich aller-

dings heraus, dass die direkte Beschichtung magnetischer Teilchen mit Gold wegen der unterschiedlichen Natur der beiden Oberflächen sehr schwierig ist.^[143–146] In letzter Zeit wurden jedoch Fortschritte erzielt: O'Connor et al. synthetisierten Gold-beschichtete Eisen-Nanopartikel mit etwa 11 nm Kerndurchmesser und einer 2.5 nm dicken Gold-Schale.^[140] Diese Teilchen sind unter sauren und neutralen wässrigen Bedingungen stabil. Die Beschichtung wurde durch eine teilweise Austauschreaktion in einem polaren, aprotischen Lösungsmittel erreicht. Dabei wurde eine dunkelgrüne Lösung von NMPO, die Na und Naphthalin enthielt, unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur mit einer gelben Lösung von FeCl_3 in 1-Methyl-2-pyrrolidinon (NMPO) versetzt. So wurden die Fe^{3+} -Ionen durch Na reduziert und bildeten die metallischen Kerne. Nach Abzentrifugieren von Natriumchlorid und Zugabe von 4-Benzylpyridin als Capping-Agens (Schutzgruppe) bei erhöhter Temperatur wurden die Eisen-Nanopartikel durch Zugabe von dehydratisiertem HAuCl_4 gelöst in NMPO, mit Gold beschichtet.

Gold-beschichtete Nanopartikel konnten auch mithilfe einer reversen Mikroemulsion hergestellt werden. Die inversen Micellen wurden mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Tensid, 1-Butanol als Cotensid und Octan als kontinuierlicher Ölphase erzeugt. FeSO_4 wurde durch NaBH_4 reduziert, und anschließend wurde HAuCl_4 zugegeben, um die Fe-Nanopartikel mit Au zu beschichten.^[110] Zhang et al. berichteten von einem Verfahren, bei dem nasschemische Methoden mit Laserchemie zur Herstellung Au-beschichteter Fe-Nanopartikel kombiniert werden. Die hergestellten Fe-Partikel und das Au-Pulver in flüssigem Medium wurden mit einem Laser zur Abscheidung der Gold-Schicht bestrahlt.^[147] Die raumzentrierten magnetischen Kerne mit 18 nm Durchmesser und einer einzigen Domäne werden mit einer Gold-Schale aus teilweise verschmolzenen, flächenzentrierten Au-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 3 nm beschichtet. Die entstandenen Kern-Schale-Partikel sind bei Raumtemperatur superparamagnetisch und haben eine Blockierungstemperatur T_B von ca. 170 K. Nach viermonatiger Aufbewahrung unter normalen Laborbedingungen wurde ihre Magnetisierung, normalisiert auf den Fe-Gehalt, zu 210 emu g^{-1} bestimmt, also zu etwa 96 % des Volumenwertes, was auf eine hohe Stabilität schließen lässt.

Guo et al. berichteten von einer Synthese Au-beschichteter Co-Nanopartikel auf der Basis einer chemischen Reduktion.^[148,149] Die Co-Partikel wurden zunächst unter Verwendung von 3-(*N,N*-Dimethyldodecylammonio)propylsulfonat als Tensid zur Verhinderung der Agglomeration und von Lithiumtriethylhydridoborat als Reduktionsmittel hergestellt. Anschließend wurden sie im Ultraschallbad unter Inertgas zu in Tetrahydrofuran (THF) gelöstem KAuCl_4 gegeben. Die Gold-Schale wurde auf den Co-Nanopartikeln abgeschieden, indem Au^{3+} durch die Co-Oberflächenatome reduziert wurde.

Gold-Beschichtungen magnetischer Nanopartikel sind besonders interessant, da die Gold-Oberfläche leicht mit Thiolgruppen funktionalisiert werden kann. Dies ermöglicht die Anbindung weiterer funktioneller Liganden, die diese Materialien für katalytische und optische Anwendungen interessant machen.^[150]

4.4. Silicat-Beschichtungen

Eine Silicat-Schale schützt nicht nur die magnetischen Kerne, sondern kann auch den direkten Kontakt der magnetischen Kerne mit zusätzlichen an die Silicat-Oberfläche gebundenen Agentien verhindern und damit unerwünschten Kontakt vermeiden. So führt zum Beispiel die direkte Anbindung von Farbstoffmolekülen an magnetische Nanopartikel oft zu Lumineszenzlöschung. Zur Vermeidung dieses Problems wurde zuerst eine Silicat-Schale auf den magnetischen Kern aufgebracht, und anschließend wurden erst die Farbstoffmoleküle am Silicat gebunden.^[151] Silicat-Beschichtungen haben viele Vorteile durch ihre Stabilität unter wässrigen Bedingungen (zumindest bei niedrigem pH-Wert), die leichte Oberflächenmodifizierbarkeit sowie die Kontrolle der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen sowohl in Lösung als auch im Festkörper über die Variation der Beschichtungsstärke.

Zur Beschichtung von Nanopartikeln mit Silicaten finden überwiegend die Stöber-Methode und Sol-Gel-Prozesse Anwendung.^[152–156] Die Beschichtungsstärke kann durch Variation der Ammoniakkonzentration und des Verhältnisses von Tetraethoxysilan (TEOS) zu H_2O eingestellt werden. Die Oberfläche der Silicat-beschichteten, magnetischen Nanopartikel ist hydrophil und leicht durch andere funktionelle Gruppen modifizierbar.^[157] Die Funktionalisierung kann den Partikeln neue Eigenschaften verleihen, sodass sie als Biomarker, bei der Einschleusung von Medikamenten in Zellen (Drug targeting), bei Arzneistoffformulierungen usw. eingesetzt werden könnten. Frühere Studien befassten sich mit der Beschichtung von Hämatit(Fe_2O_3)-Spindeln und kleineren Magnetit-Clustern mit Silicaten.^[158,159] Die Oxidkerne konnten in der Folge in trockenem Zustand zu metallischem Eisen reduziert werden.^[160] Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Silicat-Beschichtung an einer Oxid-Oberfläche stattfand, die Silicat über OH-Gruppen besonders leicht bindet.

Xia et al. demonstrierten, dass kommerziell erhältliche Ferrofluide durch Hydrolyse von TEOS direkt mit Silicat-Schalen versehen werden können.^[154] Ein wasserbasiertes Ferrofluid (EMG 340) wurde mit Wasser und 2-Propanol verdünnt. Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung mit Ammoniak und unterschiedlichen Mengen an TEOS versetzt. Die Beschichtung wurde binnen drei Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren fortgesetzt. Die Schichtstärke konnte durch Änderung der Menge an zugesetztem TEOS variiert werden. Da die Eisenoxid-Oberfläche eine starke Affinität zu Silicat hat, wurde kein Starter benötigt, um die Ablagerung und Anbindung des Silicats zu unterstützen. Durch die negative Ladung der Silicat-Schalen sind die beschichteten Nanopartikel in Wasser ohne Zusatz von Tensiden erneut dispergierbar. In Abbildung 7 sind die TEM-Aufnahmen Silicat-beschichteter Eisenoxid-Nanopartikel zu sehen. Die Aufnahmen zeigen deutlich eine Einkristallstruktur des Eisenoxid-Kerns sowie die amorphe Natur der Silicat-Schale. Kobayashi et al. beschrieben eine Methode zur Synthese monodisperser, amorpher Cobalt-Nanopartikel, die mit Silicat in einer wässrigen Ethanol-Lösung mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan und TEOS als Silicat-Vorstufe beschichtet wurden.^[161] Shi et al. stellten gleichförmige magne-

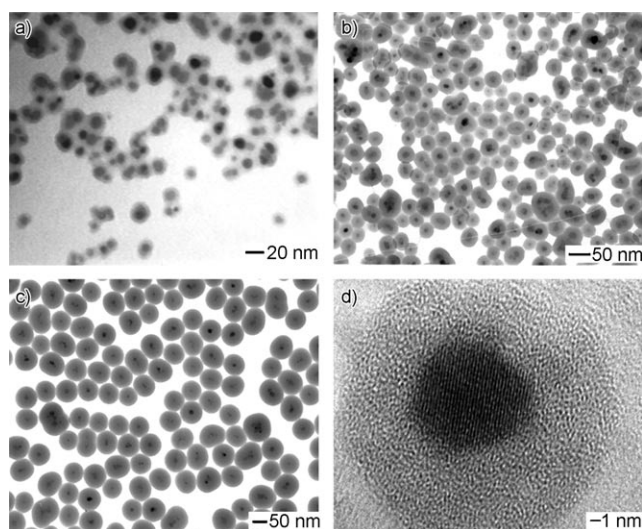


Abbildung 7. a–c) TEM-Aufnahmen von Eisenoxid-Nanopartikeln mit Silicat-beschichteten Oberflächen unterschiedlicher Dicke. Die Dicke der Silicat-Schale wurde durch Kontrolle der zugegebenen Vorstufenmenge eingestellt: a) 10, b) 60 und c) 1000 mg TEOS auf 20 mL 2-Propanol. d) Hochauflöste (HR-)TEM-Aufnahme der Eisenoxid-Nanopartikel, die gleichmäßig von einer 6 nm dünnen, amorphen Silicat-Schale umgeben sind. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [154].

tische Nanokugeln (ca. 270 nm Durchmesser) mit einem magnetischen Kern und einer mesoporösen Schalenstruktur her.^[162] Die Synthese basierte auf einer dünnen, aber dichten Silicat-Beschichtung auf Hämatit-Partikeln mittels Stöber-Prozess und einer nachfolgenden, zweiten Beschichtung mit einer mesoporösen Silicat-Schicht durch simultane Sol-Gel-Polymerisation von TEOS und *n*-Octadecyltrimethoxysilan. Der Hämatit-Kern kann anschließend mit H_2 zum Metall reduziert werden.

Ungeachtet der großen Fortschritte auf dem Gebiet der Silicat-beschichteten Nanopartikel bleibt die Synthese gleichförmiger Silicat-Schalen kontrollierter Dicke im Nanometerbereich eine schwierige Aufgabe. Zu diesem Zweck wurde auch die Verwendung der Mikroemulsionsmethode geprüft. Homogene,^[163] Silicat-beschichtete Fe_2O_3 -Nanopartikel mit kontrollierter Silicat-Schalendicke (1.8–30 nm) wurden in einer reversen Mikroemulsion hergestellt.^[164] Tartaj und Serna berichteten von einer Synthese monodisperser, luftstabiler, superparamagnetischer α -Fe-Nanokristalle, die in nanosphärischen Silicat-Partikeln von 50 nm Durchmesser eingeschlossen sind. Eisenoxid-Nanopartikel werden dabei mithilfe einer reversen Mikroemulsion in Silicat eingebettet, und anschließend wird das α -Fe durch Reduktion mit Wasserstoff bei 450 °C erhalten.^[165] Eine ähnliche Methode unter Verwendung einer reversen micellaren Mikroemulsion zum Aufbringen einer Silicat-Schicht auf Spinellferrit-Nanopartikeln aus $CoFe_2O_4$ und $MnFe_2O_4$ wurde ebenfalls beschrieben.^[166]

Während durch Silicat geschützte Metalle durch Reduktion nach der Synthese hergestellt werden können, ist die Abscheidung von Silicat auf dem reinen Metall wegen des Fehlens von OH-Gruppen auf der Metall-Oberfläche we-

sentlich komplizierter. Eine zusätzliche Schwierigkeit bei der Beschichtung metallischer Nanopartikel wie Fe oder Co mit Silicat ist, dass Eisen und Cobalt in Gegenwart gelösten Sauerstoffs leicht oxidieren. Deshalb ist es notwendig, einen Starter zu verwenden, um die Oberfläche glasartiger zu machen.^[167] Diese Methode wurde zur Beschichtung von Edelmetallen verwendet.^[168] Eine andere Möglichkeit wäre es, als Ausgangsmaterial für solche Silicat-Beschichtungen stabile Cobalt-Nanopartikel zu verwenden, die durch die von Bönemann et al. entwickelte milde Oxidation passiviert wurden.^[84] Es gibt allerdings bislang keine Berichte über die Anwendung dieser Methode.

Andere Oxide wurden bislang kaum als schützende Beschichtung verwendet. Nadelähnliche, Yttrium-beschichtete FeCo-Nanopartikel wurden ausgehend von nadelförmigen YCo-FeOOH-Nanopartikeln durch Kombination einer modifizierten Carbonatrout mit elektrostatisch induzierter Selbstorganisation hergestellt.^[113] Die Verwendung von Yttriumoxid als schützendem Agens ermöglichte es, die Dehydratisierungstemperatur der Oxyhydroxide zu steigern, die Porosität der Proben zu verringern und somit die magnetischen Eigenschaften der entstehenden metallischen Partikel zu verbessern. Der höchste Wert für die Koerzitivkraft (1550 Oe) wird für Proben mit einem Cobalt-Gehalt von 20 % erreicht.

Aus den vorgestellten Beispielen wird deutlich, dass das Aufbringen von Silicat-Beschichtungen auf magnetischen Oxid-Nanopartikeln ein steuerbarer Prozess ist. Allerdings sind Silicate unter basischen Bedingungen instabil, und außerdem kann Silicat Poren enthalten, durch die eine Diffusion von Sauerstoff oder anderen Spezies möglich sein könnte. Die Beschichtung mit anderen Oxiden ist viel weniger weit entwickelt und könnte zu alternativen Methoden führen, die eine Stabilisierung unter basischen Bedingungen ermöglichen.

4.5. Kohlenstoff-Beschichtungen

Bislang haben sich die meisten Studien mit der Entwicklung von Polymer- oder Silicat-Schutzschichten befasst; allerdings erhalten Kohlenstoff-geschützte magnetische Nanopartikel eine immer größere Aufmerksamkeit, vor allem weil diese Materialien gegenüber den Polymer- und Silicat-Beschichtungen einige Vorteile bieten, z.B. eine höhere chemische und thermische Stabilität und Biokompatibilität.

Gleich nach der Entdeckung der Fullerene fand man, dass sich Kohlenstoff-beschichtete Metall- oder Metallcarbid-Nanokristalle durch den Krätschmerschen Lichtbogenprozess herstellen lassen.^[169] Später zeigten viele Studien, dass in Gegenwart metallischer Nanopartikel (Co, Fe, Ni, Cr, Au etc.) graphitierte Kohlenstoff-Strukturen wie Kohlenstoff-Nanoröhren und -Zwiebeln unter Lichtbogen, Laserablation oder Elektronenstrahlung gebildet werden.^[170–173] Die wohldefinierten graphitischen Kohlenstoff-Schichten sind eine wirksame Barriere gegen Oxidation und Säureerosion. Dies zeigt, dass es möglich ist, Kohlenstoff-beschichtete, magnetische Nanopartikel zu synthetisieren, die die hohe Stabilität gegen Oxidation und Säure aufweisen, die für manche Anwendungen benötigt wird.^[174] Außerdem liegen magnetische

Nanopartikel normalerweise in metallischem Zustand vor und haben damit ein höheres magnetisches Moment als die entsprechenden Metalloxide.

Gedanken et al. berichteten von einer Ultraschallmethode, die zur Bildung luftstabiler Co-Nanopartikel führt.^[175] Nach Ansicht der Autoren rührt die hohe Stabilität von der Bildung einer Kohlenstoff-Schale auf der Oberfläche der Nanopartikel her. Die erhaltenen Teilchen sind jedoch eher polydispers und wenig einheitlich. Johnson et al. beschrieben eine einfache Methode zur Herstellung Kohlenstoff-beschichteter magnetischer Fe- und Fe₃C-Nanopartikel durch direkte Pyrolyse von Eisenstearat bei 900 °C in einer Argonatmosphäre.^[176] Die erhaltenen Kohlenstoff-beschichteten Nanopartikel sind bis 400 °C an der Luft stabil. Dieser direkte Salzumwandlungsprozess ist eine vorteilhafte Einstufenmethode und möglicherweise auch in größerem Maßstab durchführbar. Allerdings haben Nanopartikel, die mit dieser Methode hergestellt wurden, eine breite Größenverteilung von 20 bis 200 nm und Kerne, die mit 20 bis 80 Graphit-Schichten bedeckt sind. In diesem Beitrag wurden keine Angaben zur Dispergierbarkeit der Nanopartikel gemacht. Lu et al. synthetisierten hochstabile Kohlenstoff-beschichtete Co-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 11 nm.^[109] Die Co-Nanopartikel wurden mit Furfurylalkohol beschichtet, der anschließend zunächst in Poly(furfurylalkohol) und schließlich durch Pyrolyse zu Kohlenstoff umgewandelt wurde. Dies führte zu einer stabilen Schutzschicht gegen Luftoxidation sowie Erosion durch starke Säuren und Basen. Interessanterweise ist die Kohlenstoff-Beschichtung nicht perfekt, wenn CTAB als Kohlenstoffquelle verwendet wird, da der Cobalt-Kern dann mit Säure herausgelöst werden kann. Da die unvollständige Kohlenstoff-Schicht dabei nicht angegriffen wird, konnten auf diese Weise leere Kohlenstoff-Schalen erhalten werden, die für den Einsatz als Elektroden interessant sein könnten. Ähnliche mit graphitischem Kohlenstoff beschichtete Co-Nanopartikel wurden auch durch Pyrolyse eines Verbundmaterials aus metallischen Co-Nanopartikeln (8–10 nm) und Poly(styrol-*b*-4-vinylphenoxyphthalonitril) erhalten.^[177] Diese Cobalt-Graphit-Teilchen sind oxidationsbeständig und behalten unter Laborbedingungen ihre Sättigungsmagnetisierung (95–100 emu g⁻¹) mindestens ein Jahr lang bei.

Wir untersuchten kürzlich die Strukturentwicklung von Cobalt-Kationen, die chemisch an ein selbsthergestelltes Ionenaustauscherpolymer adsorbiert waren. Während der Pyrolyse katalysieren die in situ hergestellten Cobalt-Nanopartikel kontinuierlich die Zersetzung der Polymermatrix und bilden mesoporösen graphitischen Kohlenstoff. Als Endprodukt wurden in graphitischem Kohlenstoff eingebettete Co-Nanopartikel erhalten. Magnetisierungsmessungen zeigten, dass graphitischer Kohlenstoff/Cobalt-Verbundmaterialien ferromagnetisch sind und die Co-Nanopartikel an Luft länger als zehn Monate ohne Veränderung ihrer magnetischen Eigenschaften stabil bleiben.^[178]

Kohlenstoff-beschichtete magnetische Nanopartikel haben viele vorteilhafte Eigenschaften, allerdings werden sie aus Mangel an geeigneten Synthesemethoden und wegen eines ungenügenden Verständnisses des Bildungsmechanismus häufig als agglomerierte Cluster erhalten. Die Synthese

dispergierbarer, Kohlenstoff-beschichteter, isolierter Nanopartikel bleibt eine Herausforderung.

4.6. Matrixdispergierte magnetische Nanopartikel

Matrixdispergierte magnetische Nanopartikel können in einer Reihe von Zuständen erzeugt werden: 1) Sie können in einer kontinuierlichen Matrix dispergiert sein, 2) sie können sich in einer Beschichtung anderer, größerer Partikel befinden (z.B. Kern-Schale-Partikel, die durch Schicht-für-Schicht-Methoden hergestellt werden), oder 3) sie können Agglomerate einzelner Nanopartikel bilden, die durch ihre Schutzschichten verbunden sind.

Bisher haben wir hauptsächlich unterschiedliche Beschichtungsstrategien zum Schützen von Nanopartikeln gegen Oxidation oder Erosion in saurer oder basischer Umgebung diskutiert. In den meisten beschriebenen Fällen liegen die Nanopartikel in monodisperser Form in Lösung vor. Wie in Abschnitt 4.5 besprochen, ist es oft schwierig, eine Agglomeration der Teilchen zu vermeiden. Diese Eigenschaft kann man für einige Anwendungen, bei denen isolierte Teilchen nicht zwingend notwendig sind, in einen Vorteil verwandeln: Ein relativ einfacher Weg zum Schutz von Nanopartikeln ist die direkte Einbettung der magnetischen Nanopartikel in eine Matrix, um sie zu stabilisieren. In diesem Fall werden die eingebetteten magnetischen Nanopartikel statistisch in einer kohärenten Gastmatrix verteilt. Diese Teilchen sind stabil und haben die gewünschten magnetischen Eigenschaften.

Stoeva et al. bauten magnetische Nanopartikel in eine Verbundstruktur mit einem Silicat-Kern ein, mit Fe₃O₄ und Gold als innerer bzw. äußerer Schale.^[179] Wie in Abbildung 8 dargestellt, nutzt dieser Ansatz positiv geladene, aminomodifizierte SiO₂-Partikel als Template für negativ geladene, 15 nm durchmessende, superparamagnetische, wasserlösliche Fe₃O₄-Nanopartikel. Die SiO₂/Fe₃O₄-Partikel ziehen Au-Nanopartikel von 1–3 nm Durchmesser durch elektrostatische Wechselwirkung an. Diese Goldteilchen fungieren im nächsten Schritt als Keime für die Bildung einer kontinuierlichen Gold-Schale um SiO₂/Fe₃O₄ nach der HAuCl₄-Reduktion. Diese dreischichtigen magnetischen Nanopartikel zeigen nach einer Modifizierung mit Oligonucleotiden kooperative DNA-Bindungseigenschaften sowie magnetische Eigenschaften.

Ying et al. beschrieben die Synthese von in Silicat eingeschlossenen magnetischen Nanopartikeln und Quantenpunkten durch eine reverse Mikroemulsion.^[180] γ-Fe₂O₃- (11.8 nm Durchmesser) und CdSe-Nanopartikel (3.5 nm Durchmesser) wurden getrennt hergestellt und nachfolgend in Cyclohexan dispergiert. Anschließend wurden diese Nanopartikel-Lösungen in eine reverse Mikroemulsion gegeben. Nach Versetzen mit einer Ammoniaklösung bildete sich eine klare Lösung. Schließlich wurde TEOS zu der reversen Mikroemulsion gegeben und vollständig umgesetzt. Die erhaltenen, in Silicat eingeschlossenen Verbundstoffe aus γ-Fe₂O₃- und CdSe-Nanopartikeln können in entionisiertem Wasser oder Ethanol erneut dispergiert werden, allerdings ist das System nicht vollständig homogen. Die Verbundstoffe haben

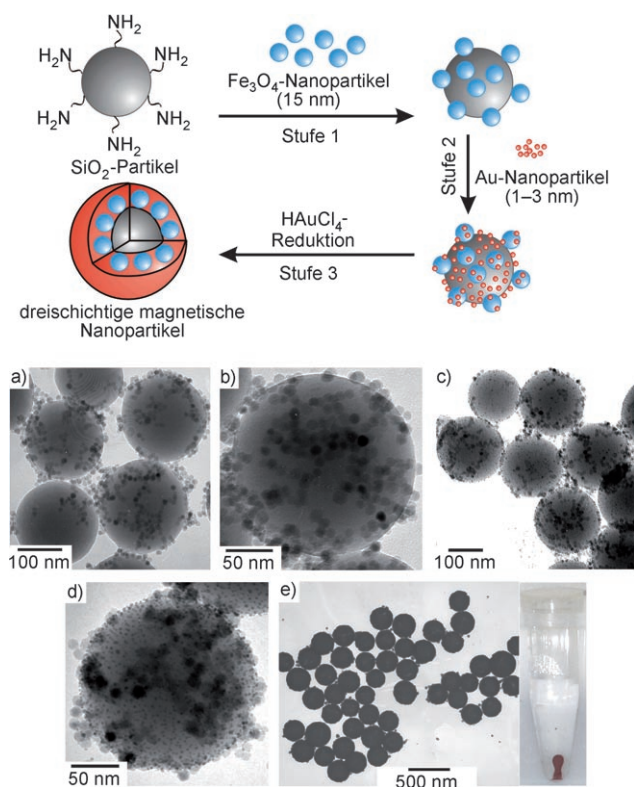


Abbildung 8. Oben: Synthese dreischichtiger magnetischer Nanopartikel. Unten: TEM-Aufnahmen von Kolloiden nach jedem Syntheseschritt. a, b) SiO_2 -Partikel, beschichtet mit Silicat-bedeckten Fe_3O_4 -Nanopartikeln ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$). c, d) SiO_2 -Partikel, beschichtet mit Silicat-bedeckten Fe_3O_4 -Nanopartikeln und dicht beladen mit Au-Nanopartikelkeimen ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}_{\text{Keime}}$). e) Dreifach beschichtete magnetische Nanopartikel in einer Stufe aus den in (c) und (d) hergestellten Teilchen. Bemerkenswert ist die Gleichförmigkeit der Gold-Schale. Der Einschub (rechts) zeigt, wie die dreischichtigen Nanopartikel mit einem Magneten zu einer Wand gezogen werden. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [179].

die magnetischen Eigenschaften von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und die optischen Eigenschaften von CdSe, was für biologische Anwendungen besonders interessant ist.

Über einen Schicht-für-Schicht-Prozess wurden Kern-Schale-Magnetitpartikel und leere Schalen hergestellt.^[181] Die Synthese verlief über die Beschichtung der submikrometergroßen, anionischen Polystyrolgitter mit dem kationischen Polyelektrolyt Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC), das als Ankerstelle zur Adsorption negativ geladener Magnetit-Nanopartikel fungierte. Wie in Abbildung 9 gezeigt, kann die Dicke der einzelnen Schichten durch die Zahl der Polyelektrolyt-Schichten zwischen den Nanopartikeln gesteuert werden. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Nanopartikeln und dem kationischen Polyelektrolyt wurden genutzt, um die vielschichtige Nanoverbundstoffstruktur aufzubauen. Intakte leere magnetische Kugeln können durch Calcinieren der Kern-Schale-Partikel bei höherer Temperatur erhalten werden.

Auch Aerosolpyrolyse wurde für die Beschichtung mit Silicat eingesetzt. Die so erhaltenen Teilchen sind hohle Silicat-Kugeln mit magnetischer Schale (Abbildung 10).^[182]

Dazu wurden TEOS und Eisennitrat im richtigen Verhältnis in Methanol mit einer Gesamtsalzkonzentration von 1M gelöst. In einem ersten Ofen wurde diese Lösung auf 250°C erhitzt, um die Verdampfung des Lösungsmittels und die Bildung eines Niederschlags zu beschleunigen. In einem zweiten Ofen wurde das entstandene, feste Aerosol bei 500°C zersetzt. Schließlich wurden die so erhaltenen Teilchen mit einem elektrostatischen Filter gesammelt. Entscheidend für das Dispergieren magnetischer Nanopartikel in kolloidalen Silicat-Käfigen ist die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, wie etwa der Arbeitstemperatur sowie der Art und Konzentration der Vorstufen.

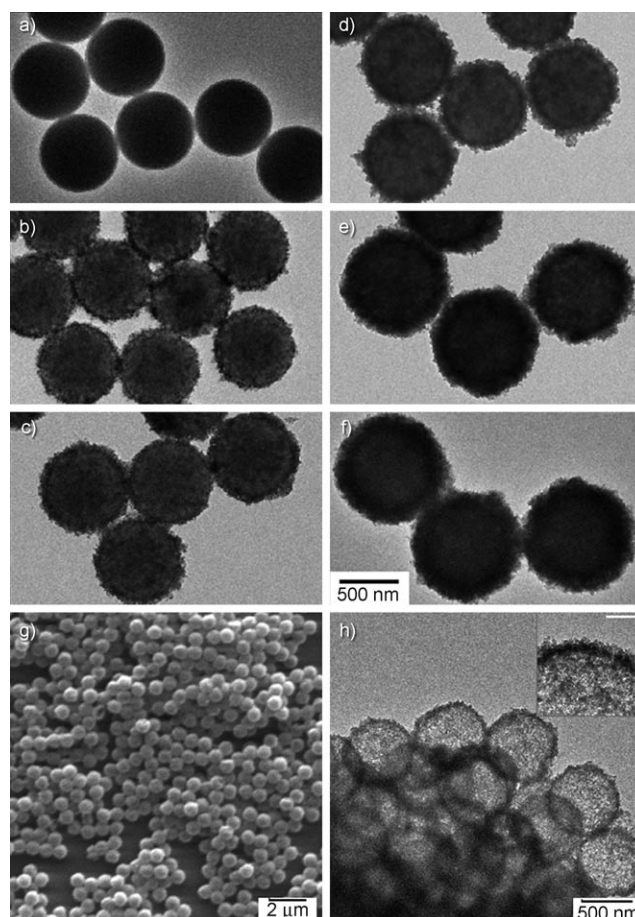


Abbildung 9. TEM-Aufnahmen von a) einem unbeschichteten Polystyrol(PS)-Gitter sowie von Polyelektrolyt(PE₃)-modifizierten PS-Gittern, beschichtet mit b) einer, c) zwei, d) drei, e) vier, f) fünf Fe_3O_4 -Nanopartikel/PE₃-Schicht(en). Die mittleren Durchmesser der Verbundstoffteilchen betragen [von (a) nach (f)]: 650, 700, 770, 820, 890 und 960 nm (der Fehler beträgt etwa ± 10 nm). Der schrittweise Anstieg des Durchmessers der beschichteten Teilchen spricht für eine regelmäßige Ablagerung der Fe_3O_4 -Nanopartikel und Polyelektrolyte. Die Polyelektrolyt-Zwischenschicht zwischen jeder Fe_3O_4 -Nanopartikelschicht war aus PDADMAC/PSS (Polystyrolsulfonat)/PDADMAC (z. B. PE₃). Der Maßstab ist für alle gezeigten Bilder identisch. g) Rasterelektronenmikroskopie(SEM)-Aufnahme magnetischer Hohlkugeln, hergestellt durch Beschichten von PE₃-beschichteten PS-Partikeln mit Fe_3O_4 -Nanopartikeln und PDADMAC über fünf Adsorptionszyklen und anschließendes Calcinieren bei 500°C. h) TEM-Aufnahme der gleichen Teilchen, die den Hohlraum zeigt. Der Einschub zeigt die Gleichmäßigkeit der Wandstruktur. Der angegebene Maßstab entspricht 100 nm. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [181].

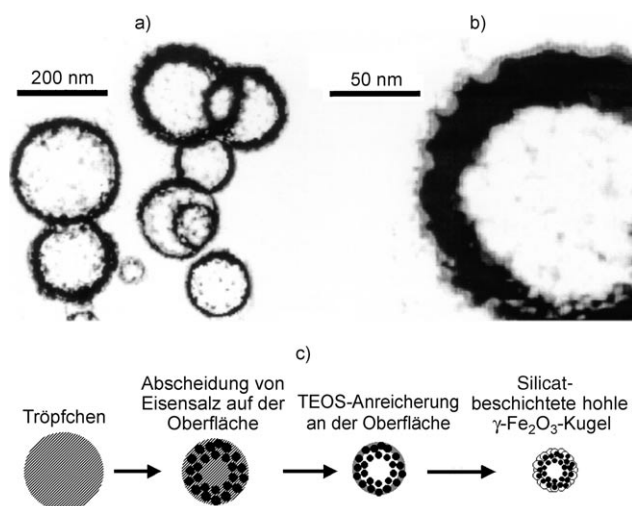


Abbildung 10. a) TEM-Aufnahme von Silicat/Eisenoxid-Verbundmaterialien, die durch Aerosolpyrolyse hergestellt wurden. b) Detailansicht eines hohlen, sphärischen Teilchens, dessen äußere Teilchenschicht gemäß TEM-Mikroanalyse hauptsächlich aus SiO_2 besteht. c) Bildungsmechanismus der Silicat-beschichteten hohlen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Teilchen. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [182].

Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) wurden als Wirtsmatrix für die Beschichtung mit Eisenoxid-Nanoteilchen mithilfe von Polymer-Beschichtung sowie von Schicht-für-Schicht-Techniken verwendet.^[183] Es konnte gezeigt werden, dass magnetisierte CNTs in relativ kleinen Magnetfeldern ausgerichtete Ketten bilden können und daher ausgezeichnete Bausteine für die Herstellung von Verbundmaterialien mit einer magnetischen Vorzugsrichtung sind.

5. Funktionalisierung und Anwendungen magnetischer Nanopartikel

5.1. Funktionalisierung beschichteter magnetischer Nanopartikel

Wie erwähnt dient eine Schutzschale nicht nur zum Schutz magnetischer Nanoteilchen gegen Zersetzung, sondern kann auch zur weiteren Funktionalisierung, z.B. mit katalytisch aktiven Spezies, Wirkstoffen, spezifischen Bindungsstellen oder anderen funktionellen Gruppen, verwendet werden. Die leichte Trennung und kontrollierte Anordnung dieser funktionalisierten Nanopartikel durch externe magnetische Felder ermöglicht ihre Anwendung als Katalysatorträger, bei Prozessen mit immobilisierten Enzymen^[184] und bei der Herstellung magnetisch steuerbarer, bioelektrokatalytischer Systeme.^[185,186]

Salgueiriño-Maceira et al. beschrieben die Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln mit einer Silicat-Schale und anschließende Funktionalisierung durch Gold-Nanopartikel.^[187] Wässrige Dispersionen magnetischer Nanopartikel wurden durch einen Stöber-Prozess mit einer Silicat-Schale versehen. Die negativ geladene Silicat-Oberfläche wurde im Anschluss sequenziell durch elektrostatische Wechselwirkungen mit positiv-negativ-positiv geladenen Polyelektrolytpolymeren beschichtet; im nächsten Schritt wurden Citrat-stabilisierte

Au-Nanopartikel (15 nm Durchmesser) adsorbiert. Verwendet man diese Nanopartikel als Keime, so bildet sich durch Reduktion von HAuCl_4 -Aliquoten mit Ascorbinsäure in wässriger Lösung Schritt für Schritt eine Gold-Schale um die magnetischen Silicat-Kugeln. Diese Gold-beschichteten magnetischen Silicat-Kugeln zeigen eine starke Resonanzabsorption im sichtbaren und Nah-Infrarotbereich und können durch ein externes magnetisches Feld gesteuert werden, was sie sehr vielversprechend für biomedizinische Anwendungen macht.

Eine Schwierigkeit bei der Herstellung funktioneller magnetischer Mikrokugeln ist, dass es wegen der magnetischen dipolaren Wechselwirkung zwischen nebeneinanderliegenden magnetischen Nanopartikeln nicht möglich ist, eine Polymerisation auf ihrer Oberfläche durchzuführen. Kürzlich gelang die Synthese thermosensitiver, polymerer magnetischer Nanokugeln, die auf vernetztem *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) basieren, durch kolloidale Templatpolymerisation. Dazu wurden magnetische Nanopartikel durch Mitfällung hergestellt, mit Trinatriumcitrat stabilisiert und anschließend über den Stöber-Prozess mit Silicat beschichtet. Die beschichteten Nanopartikel wurden dann mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat funktionalisiert, was zur Bildung von C-C-Doppelbindungen auf der Oberfläche führte. Schließlich wurde monomeres NIPAM mit *N,N'*-Methylenbisacrylamid als Vernetzer in Gegenwart von 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (MPS)-modifizierten Nanopartikeln als Keim polymerisiert, woraus sich thermosensitive magnetische PNIPAM-Mikrokugeln bildeten.^[188]

Eine weitere Methode zur Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel ist der Ligandenaustausch, durch den die synthetisierten magnetischen Nanopartikel in einer organischen Phase in wasserlösliche Partikel umgewandelt werden können. Rotello et al. berichteten,^[189] dass Eisenoxid-Nanopartikel, die in Toluol dispergiert sind, durch Rühren mit polyedrischem oligomerem Octa(tetramethylammonium)-Silsesquisiloxan (TMA-POSS) komplett in eine wässrige Lösung überführt werden können. Interessanterweise kann die TMA-POSS-Austauschstrategie auf unterschiedliche, durch Monoschichten geschützte Nanopartikel angewendet werden, darunter mit Ölsäure stabilisierte Eisenoxid-Partikel sowie mit Ölsäure, Oleylamin (1-Amino-9-octadecen) oder Hexadecandiol stabilisierte FePt-Nanopartikel. Die erhaltenen wasserlöslichen Nanopartikel sind sehr stabil in biologisch relevanten pH-Bereichen und Salzkonzentrationen.

5.2. Anwendungen in Katalyse und Biotechnologie

Hochstabile magnetische Nanopartikel sind sehr interessant für katalytische und biotechnologische/biomedizinische Anwendungen. Solche magnetischen Nanopartikel können für die effiziente Abtrennung von Katalysatoren, radioaktivem Abfall, biochemischen Produkten und Zellen geeignet sein.^[190-192]

Trennungen auf der Basis magnetischer Eigenschaften erleichtern die Rückgewinnung von Katalysatoren aus einer homogenen Reaktion verglichen mit herkömmlichen Trennungsmethoden wie der Filtration oder der Zentrifugation

erheblich, besonders wenn die Größe der Katalysatorteilchen im Submikrometerbereich liegt. Solche kleinen, magnetisch abtrennbaren Katalysatoren könnten die Vorteile einer hohen Dispersion und Reaktivität mit einer leichten Abtrennbarkeit verbinden. Die Immobilisierung dieser aktiven Spezies auf magnetischen Nanopartikeln führt zu einer einfachen Abtrennung der Katalysatoren in einem quasihomogenen System. Lin et al. synthetisierten kürzlich einen magnetisch wiedergewinnbaren, heterogenisierten chiralen Katalysator durch Immobilisierung eines Ruthenium(II)-Komplexes, $[\text{Ru}(\text{binap-PO}_3\text{H}_2)(\text{dppe})\text{Cl}_2]$, auf Magnetit-Nanopartikeln über seine Phosphonatgruppe [Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, DPEN = 1,2-Diphenylethyldiamin].^[193] Diese Nanopartikel-gestützten chiralen Katalysatoren wurden für die enantioselektive asymmetrische Hydrierung aromatischer Ketone eingesetzt (bis zu 98 % ee). Die immobilisierten Katalysatoren wurden durch magnetisches Dekantieren wiedergewonnen und bis zu 14-mal ohne Verlust der Aktivität oder Enantioselektivität wiederverwendet. Diese an magnetische Nanopartikel gebundenen chiralen Katalysatoren sind wegen ihrer geringen Größe für die Reaktanten leichter zugänglich und sind daher den homogenen asymmetrischen Katalysatoren in gewisser Weise ähnlich.

Magnetische Nanopartikel mit Kern-Schale-Struktur könnten die Entwicklung einer neuen Art von Katalysatoren ermöglichen. Die Schale besteht dabei aus den katalytisch aktiven Spezies, und der magnetische Kern wirkt als Anker zur Abtrennung und Wiedergewinnung des Katalysators. Ein Beispiel für die Anwendung dieses Prinzips sind die Co-Pt-Nanopartikel, die durch eine Redoxtransmetallierung zwischen $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ und Co-Nanopartikeln hergestellt wurden.^[138,194] Das Platin bildet dabei um den Co-Kern eine Schale, deren Oberfläche durch Dodecylisocyanid-Moleküle stabilisiert wird. Die Kern-Schale-Strukturen sind bei Raumtemperatur superparamagnetisch. Ein solcher Katalysator hat den Vorteil einer wirtschaftlichen Nutzung der Pt-Atome, da nur die äußeren Atome für die Reagentien zugänglich sind. Der magnetische Co-Kern spielt eine wichtige Rolle für die Abtrennung des Katalysators. Dieser kann zur katalytischen Hydrierung ungesättigter organischer Moleküle unter milden Bedingungen eingesetzt werden. Ist die magnetische Spezies für bestimmte Reaktionen selbst katalytisch aktiv, so vereint dieser Katalysator vorteilhaft sowohl die katalytische als auch die magnetische Funktion in sich; beispielsweise sind durch 1,6-Bis(diphenylphosphanyl)hexan oder Polyethylenglycol stabilisierte Eisen-Nanopartikel hoch aktiv für die Kreuzkupplung von Aryl-Grignard-Reagentien mit primären und sekundären Alkylhalogeniden mit β -Wasserstoffatomen. Dieser Katalysator fand auch bei einer Tandem-Ringschluss/Kreuzkupplungs-Reaktion Anwendung.^[195]

Lu et al. entwickelten auf der Basis Kohlenstoff-beschichteter magnetischer Co-Partikel mit ca. 11 nm Durchmesser eine Synthese magnetisch trennbarer Katalysatoren mit einer großen Oberfläche.^[2] Dabei wird zuerst geordnetes mesoporöses Silicat (SBA-15) mit Furfurylalkohol durchtränkt. Nach der Polymerisation ist das Porensystem des Silicat-Templats durch Furfurylalkohol blockiert. Die Co-Na-

nopartikel können selektiv an bestimmten Positionen der äußeren Oberfläche des Silicat/Polymer-Verbundstoffes aufgebracht werden. Zum Schutz der Co-Nanopartikel vor ätzender Umgebung und hohen Sinter Temperaturen wird eine Beschichtung aufgebracht, wofür die Co-Nanopartikel zuerst mit einer kleinen Menge einer Kohlenstoffvorstufe bedeckt werden; eine nachfolgende Pyrolyse führt zum Einschluss der Co-Teilchen in einer dünnen Schicht (ca. 1 nm Schichtdicke) graphitischen Kohlenstoffs, und gleichzeitig wird der Furfurylalkohol, der das Silicat-Porensystem füllte, ebenfalls zu Kohlenstoff umgewandelt. Nach Herauslösen des Silicat-Gerüsts erhält man Kohlenstoff, der superparamagnetisch ist und ein voll zugängliches Porensystem aufweist, das beispielsweise mit katalytisch aktiven Spezies wie Pd funktionalisiert werden kann (Abbildung 11). Solche kohlenstoff-

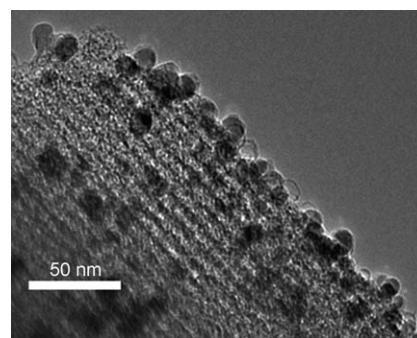


Abbildung 11. Geordneter mesoporöser Kohlenstoff, der mit superparamagnetischen, 11 nm durchmessenden Co-Nanopartikeln dotiert ist, die zuvor mit einer etwa 1 nm dicken Kohlenstoff-Schicht versehen wurden. Das Material kann als magnetisch trennbares Sorbens oder Katalysatorträgermaterial verwendet werden. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [2].

basierten Pd-Katalysatoren zeichnen sich durch eine große Stabilität und hohe Aktivität bei der Hydrierung von Octan aus und können – was noch wichtiger ist – leicht durch Anlegen eines Magnetfelds abgetrennt werden. Ähnliche Arbeiten wurden an mesoporösem Silicat durchgeführt, das mit Kohlenstoff-beschichteten magnetischen Nanopartikeln dotiert war und über die Strategie einer reversiblen Porenblockierung und -öffnung hergestellt wurde.^[196] Magnetische Nanopartikel wurden auf der äußeren Oberfläche des Trägermaterials abgelagert und ließen das Porensystem zugänglich für eine weitere Funktionalisierung.

Magnetisch trennbarer mesoporöser Kohlenstoff aus mesozellulärem Kohlenstoff und ferromagnetischen Fe/Fe₃O₄-Kern-Schale-Nanopartikeln (ca. 30 nm Durchmesser) zeichnet sich durch eine gute Elektronenleitfähigkeit, große Poren und ein großes Porenvolumen aus. Diese Teilchen können nach der Immobilisierung von Enzymen (Glucose-oxidase) als magnetisch schaltbares bioelektrokatalytisches System verwendet werden.^[197] Hyeon et al. synthetisierten monodisperse Magnetit-Nanokristalle und CdSe/ZnS-Quantenpunkte, die beide in mesoporösen Silicat-Kugeln eingebettet waren. Diese Kugeln wurden zur Aufnahme und kontrollierten Abgabe von Ibuprofen verwendet. Die Abgabegeschwindigkeit kann über die Oberflächeneigenschaften der Silicat-Kugeln gesteuert werden.^[198]

In der Biotechnologie und Biomedizin kann die magnetische Trennung als schnelle und einfache Methode zum effizienten und zuverlässigen Einfangen bestimmter Proteine oder anderer Biomoleküle verwendet werden. Die meisten derzeit verwendeten Teilchen sind superparamagnetisch, was bedeutet, dass sie mit einem äußeren Magnetfeld magnetisiert und nach Entfernen des Magneten sofort redispersiert werden können. Magnetische Eisenoxid-Nanopartikel mit aufgepfropftem Dopamin wurden zur Trennung von Proteinen verwendet.^[199] Dopamin enthält einen zweizähligen Endiol-Donor, der die unterkoordinierten Fe-Oberflächenstellen in eine volumenähnliche Gitterstruktur mit einer oktaedrischen Umgebung der Sauerstoff-koordinierten Eisen-Atome umwandelt, woraus eine feste Bindung des Eisenoxids an das Dopamin resultiert.^[200] Die entstehende Nanostruktur kann zur Immobilisierung von Nitrilotriessigsäure-Molekülen dienen. Dieses Material zeigt eine hohe Spezifität für die Proteintrennung und eine außerordentlich hohe Stabilität gegen Hitze und hohe Salzkonzentrationen.

Magnetische Nanopartikel sind wegen ihrer hohen Trenneffizienz ideale molekulare Träger für die Trennung von Genen.^[16,201] Die Sammlung und anschließende Trennung seltener DNA/mRNA-Zielmoleküle mit nur einer unterschiedlichen Base in einer komplexen Matrix ist von großem Interesse für die Diagnostik von Krankheiten, bei Genexpressionsuntersuchungen und der Untersuchung von Genprofilen. Tan et al. entwickelten einen „genomagnetischen Nanofänger“ (GMNC) zur Sammlung, Trennung und Detektion von DNA/RNA-Spuren mit nur einer unterschiedlichen Base.^[202] GMNC enthält magnetische Nanopartikel als Kern, eine biokompatible Silicat-Schutzschale und Avidin-Biotin-Moleküle zur Bildung eines Biokonjugats mit einem Signalmolekül (molecular beacon), das als DNA-Sonde fungiert. Mit GMNC lassen sich Spuren von DNA/mRNA hocheffizient bis hinab in den femtomolaren Bereich nachweisen; zudem ist es möglich, die gesammelten Genprodukte in Echtzeit zu analysieren und verifizieren.

Eine vielversprechende Anwendungsmöglichkeit für magnetische Nanopartikel ist der Einsatz als Träger bei der Arzneistoff-Formulierung. So wurde in den 1970er Jahren von Widder et al. eine „magnetische Wirkstofflieferung (drug delivery)“ vorgeschlagen.^[203] Dabei sollen magnetische Nanopartikel, an die Wirkstoffe gebunden sind, zunächst injiziert, anschließend mithilfe lokalisierter Magnetfeldgradienten an eine bestimmte Stelle geführt, dort bis zum Ende der Therapie festgehalten und schließlich entfernt werden. Die magnetischen Träger können eine hohe Dosis des Wirkstoffs transportieren und so eine hohe lokale Wirkstoffkonzentration herbeiführen. Toxizität und andere Nebenwirkungen durch eine hohe Wirkstoffdosierung in anderen Teilen des Organismus werden so vermieden. Obwohl bereits beträchtliche Leistungen in In-vivo-Untersuchungen erbracht wurden, sind klinische Studien bislang problematisch. Viele fundamentale Aspekte magnetischer Wirkstoffträgersysteme müssen noch verbessert werden, z. B. die größenkontrollierte Synthese und Stabilität der Nanopartikel, die Biokompatibilität der Beschichtungen (Polymer oder Silicat), die Bindung des Wirkstoffs an die Nanopartikel und die physiologischen Parameter.^[4,13]

Eine weitere interessante Anwendung magnetischer Nanopartikel liegt in der hyperthermischen Behandlung. Diese wird als Ergänzung zu Chemotherapie, Radiotherapie und chirurgischen Eingriffen in der Krebstherapie betrachtet.^[4,204,205] Die Idee der Verwendung magnetischer Induktionshyperthermie basiert auf der Tatsache, dass aufgrund von magnetischem Hystereseverlust Wärme produziert wird (Néel- und Brown-Relaxation), wenn magnetische Nanopartikel einem variierenden magnetischen Feld ausgesetzt werden.^[5,206]

In einem alternierenden Magnetfeld werden in metallischen Objekten Ströme induziert, als deren Folge Hitze erzeugt wird. Dieser Effekt wird besonders dann beträchtlich verstärkt, wenn die Metalle ein kollektives magnetisches Verhalten aufweisen. Wird eine magnetische Flüssigkeit einem alternierenden Magnetfeld ausgesetzt, werden diese Teilchen zu starken Wärmequellen, die die Tumorzellen zerstören, da diese Zellen gegen Temperaturen über 41 °C anfälliger sind als gesunde Zellen.

Die Wärmeentwicklung magnetischer Oxidmaterialien mit niedriger elektrischer Leitfähigkeit resultiert hauptsächlich aus Verlustprozessen während der Neuorientierung der Magnetisierung (Néel-Relaxation) oder an Reibungskräften, die auftreten, wenn die Teilchen in einem Medium niedriger Viskosität rotieren (Brown-Relaxation). Die Verluste durch die Neuorientierung der Magnetisierung (Wandverlagerung für große Teilchen oder verschiedene Arten von Rotationsprozessen der Magnetisierung für Teilchen mit nur einer Domäne) werden hauptsächlich durch die intrinsischen magnetischen Eigenschaften, wie die magnetische Anisotropie, bestimmt. Wie in Abschnitt 2 für Teilchen mit nur einer Domäne diskutiert, führen die thermischen Fluktuationen zu einer Aktivierung des Remagnetisierungsprozesses, da die Energiebarriere mit sinkender Teilchengröße abnimmt. Ein externes magnetisches Feld führt Energie zu und hilft den magnetischen Momenten, die Energiebarriere zu überwinden. Neben den Verlusten durch die Magnetisierungsrotation innerhalb der Teilchen tritt bei Ferrofluiden noch eine weitere Verlustquelle auf, die in Beziehung zur Brownschen Rotationsbewegung magnetischer Teilchen steht. In diesem Fall wird die Energiebarriere durch den Rotationsreibungswiderstand innerhalb des Suspensionsfluids bestimmter Viskosität bestimmt.

Die durch die magnetischen Nanopartikel generierte Wärmemenge hängt stark von deren Struktureigenschaften (z. B. von Größe und Form) ab; der Wirkstoff sollte so leicht wie möglich abgegeben werden, um die erforderliche Dosis auf ein Minimum zu reduzieren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese magnetischer Nanopartikel unterschiedlicher Zusammensetzungen und Größen hat besonders im letzten Jahrzehnt substanzielle Fortschritte gemacht. Die kontrollierte Synthese qualitativ hochwertiger Nanopartikel und das detaillierte Verständnis der Synthesemechanismen werden allerdings in den kommenden Jahren zentrale Aufgaben sein. Die Synthese oxidischer oder metallischer Na-

nanopartikel erfordert häufig die Anwendung toxischer und/oder teurer Vorstufen, und die Reaktionen müssen oft in einer organischen Phase bei hoher Verdünnung und hoher Temperatur durchgeführt werden. Die erhaltenen Nanopartikel sind normalerweise nur in organischen Medien dispergierbar, nicht aber in wässriger Phase. Somit wird die Suche nach einfachen Synthesewegen für wasserlösliche Metalloxid-Nanopartikel oder gar metallische Nanopartikel mit kontrollierter Größe und Form auch zukünftig ein aktives Forschungsgebiet sein.

Magnetische Nanopartikel sind interessante Bausteine für die selbst- oder feldinduzierte Anordnung in Form verschiedener Nanostrukturen aufgrund der dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Teilchen.^[207] Die Anordnungen der Strukturen (ein-, zwei- und dreidimensional) sind wichtig sowohl für grundlegende Untersuchungen als auch für die Herstellung magnetkraftgetriebener Nanoeinheiten. Kürzlich erschienen Beiträge über die Selbstorganisation magnetischer Nanopartikel zu bestimmten Formen. Die Synthese diskreter eindimensionaler nanostrukturierter magnetischer Materialien wie Cobalt- und Eisen-Nanostäbchen durch die orientierte Anbindung monodisperser sphärischer Nanopartikel wurde beschrieben.^[49, 208, 209] Die Selbstorganisation von Cobalt-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 9.2 nm

und einer Polydispersität von nur 9% zu zweidimensional geordneten Strukturen gelang durch schnelle senkrechte Trocknung über Größendifferenzierung durch Gravitation.^[210] Cobalt-Nanokristalle (5–8 nm Durchmesser) können sich in Schnurrhaarform organisieren, wenn die Carbonyl-Vorstufe in einem angelegten magnetischen Feld zersetzt wird.^[210] Kürzlich berichteten Wang et al. über eine hierarchische Selbstorganisation dendrimärer Nanostrukturen von magnetischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ („Mikro-Tannen-Struktur“, wie in Abbildung 12 gezeigt) durch Hydrothermalreaktion von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in wässriger Lösung bei geeigneten Temperaturen in großem Maßstab.^[211] Diese Struktur wurde als Ergebnis eines schnellen Wachstums entlang sechs kristallographisch äquivalenter Achsen gebildet und weist eine niedrige Morin-Übergangstemperatur von -57°C auf. O'Brien et al. berichteten, dass sich PbSe-Halbleiterquantenpunkte und magnetische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristalle in Form präzise angeordneter, dreidimensionaler Überstrukturen organisieren, wobei die Größenverhältnisse die Anordnung der magnetischen halbleitenden Teilchen zu AB_{13} - oder AB_2 -Überstrukturen bestimmen (Abbildung 13).^[212] Die Autoren erwarteten, dass dieses Synthesekonzept schließlich die Feinabstimmung von Materialantworten auf magnetische, elektrische, optische oder mechanische Stimuli ermöglichen könnte.

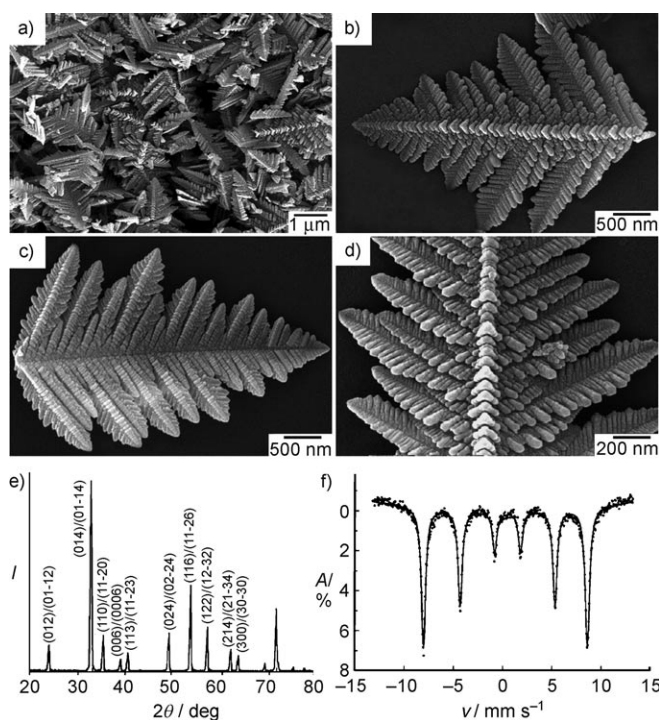


Abbildung 12. Elektronenmikroskopie-Aufnahmen und chemische Charakterisierung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Fraktalen, die mit einer $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Konzentration von 0.015 M bei 140°C hergestellt wurden. a) SEM-Aufnahme geringer Vergrößerung, die die ausgeprägte Gleichförmigkeit der Fraktale zeigt. b, c) SEM-Aufnahmen eines einzelnen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Fraktals von beiden Seiten. d) Eine stärkere Vergrößerung eines einzelnen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Fraktals, das auffällig gefurchte, periodische Strukturen auf dem Hauptstamm zeigt. e) Röntgenbeugungsmuster der Probe, das die Bildung einer reinen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase belegt. f) Mößbauer-Spektrum einer Probe, aufgenommen bei Raumtemperatur, das die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung zeigt. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [211].

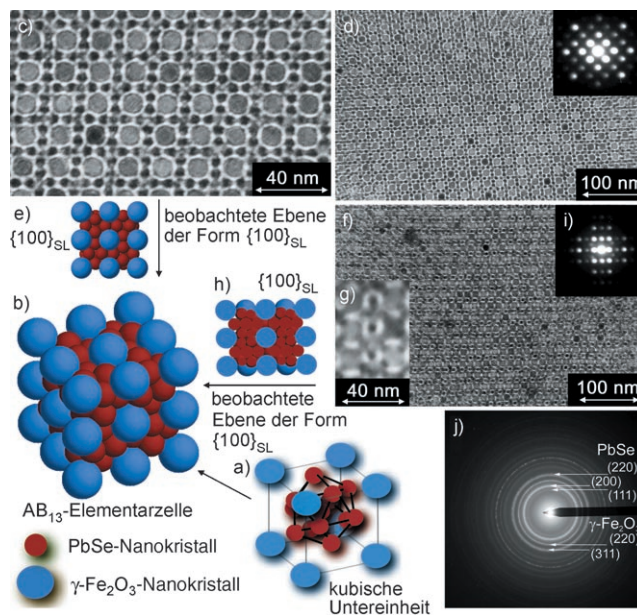


Abbildung 13. TEM-Aufnahme und Zeichnungen von AB_{13} -Überstrukturen (isostrukturell mit der intermetallischen Phase NaZn_{13} , SG 226) von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - (11 nm Durchmesser) und PbSe-Nanokristallen (6 nm Durchmesser). a) Kubische Untereinheit der AB_{13} -Elementarzelle. b) AB_{13} -Elementarzelle, gebildet aus acht kubischen Untereinheiten. c) Projektion einer $\{100\}_{\text{SL}}$ -Ebene bei starker Vergrößerung; SL = Überstruktur (super lattice). d) Wie (c), aber geringere Vergrößerung; Einschub: Kleinwinkel-Elektronenbeugungsmuster einer entsprechenden Fläche von $6 \mu\text{m}^2$. e) Abbildung einer $\{100\}$ -Ebene. f) Projektion einer $\{110\}_{\text{SL}}$ -Ebene. g) Wie (f), nur bei stärkerer Vergrößerung. h) Abbildung der Projektion auf die $\{110\}$ -Ebene. i) Kleinwinkel-Elektronenbeugungsmuster einer $\{110\}_{\text{SL}}$ -Fläche von $6 \mu\text{m}^2$. j) Weitwinkel-Elektronenbeugungsmuster einer AB_{13} -Überstruktur [SAED (selected-area electron diffraction) einer Fläche von $6 \mu\text{m}^2$] mit Indizierung der Hauptdiffraktionsbeugungsringe für PbSe und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Magnetit). Wiedergabe von Lit. [212].

Metallische Nanopartikel haben eine höhere Magnetisierung als ihre oxidischen Gegenstücke, ihre hohe Reaktivität und Toxizität machen sie jedoch für direkte Anwendungen in der Biomedizin und Biotechnologie ungeeignet. Deshalb müssen metallische Nanopartikel normalerweise mit einer isolierenden Schale gegen ihre Umgebung geschützt werden, wofür häufig Beschichtungen mit Polymeren oder Silicat verwendet werden. Polymer-beschichtete magnetische Nanopartikel sind allerdings bei hohen Temperaturen nicht stabil, da die intrinsische Instabilität der Polymere zusätzlich negativ durch die katalytischen Eigenschaften der Nanopartikel beeinflusst wird. Im Fall Silicat-beschichteter magnetischer Nanopartikel ist es schwierig oder gar unmöglich, eine vollständig verdichtete und nichtporöse Silicat-Schicht zu erreichen, was es unter drastischen Bedingungen schwierig macht, eine hohe Stabilität dieser Nanopartikel aufrecht zu erhalten, besonders in basischer Umgebung. Um die Stabilität bei hohen Temperaturen und unter sauren und basischen Bedingungen zu gewährleisten, ist die Erforschung neuer Synthesemethoden weiterhin notwendig. Kohlenstoff-beschichtete magnetische Nanopartikel sind unter drastischen Bedingungen außerordentlich stabil, allerdings erweist es sich als sehr schwierig, Kohlenstoff-beschichtete Teilchen in einem isolierten, dispergierbaren Zustand zu halten.

Kohlenstoff-beschichtete magnetische Nanopartikel können herkömmlich durch Lichtbogenentladungen oder Laserablation hergestellt werden; in beiden Fällen werden extrem hohe Temperaturen benötigt. Diese Prozesse sind oft mit einer schlechten Ausbeute und teilweise unvollständigen Beschichtung der produzierten Nanopartikel verbunden. Die so hergestellten metallischen Nanopartikel haben normalerweise eine breite Größenverteilung und sind zu großen Clustern agglomeriert, was zu einer schlechten Redispersierbarkeit führt. Sie eignen sich nicht für Anwendungen in der Biotechnologie und Katalyse, wo Teilchen mit einer Größe von 10 bis 200 nm benötigt werden.^[213,214] Die Herstellung einer Kohlenstoff-Beschichtung auf individuell dispergierten Nanopartikeln und die Kontrolle über die Schichtdicke sind bislang noch ungelöste Probleme.

Die magnetische Trennung ist eine schnelle und einfache Methode zur Trennung und Wiedergewinnung von Katalysatoren und anderen funktionellen Feststoffen. Wir glauben, dass die Oberflächenfunktionalisierung und Modifizierung magnetischer Nanopartikel zur Einführung zusätzlicher Funktionalität immer mehr an Bedeutung gewinnen wird. Komplexe multifunktionelle magnetische Nanopartikelsysteme mit maßgeschneiderten aktiven Zentren, z. B. Liganden, Enzymen, chiralen Katalysatoren, Wirkstoffen und anderen Spezies, sind für eine große Zahl von Anwendungen interessant. Die Entwicklung technischer Anwendungen und der weitere Fortschritt auf all diesen Gebieten werden von unserer Fähigkeit abhängen, ökonomisch und in größerem Maßstab robuste Nanopartikel herzustellen, die den bei diesen Anwendungen notwendigen Bedingungen standhalten können.

Eingegangen am 18. Juli 2006

- [1] S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, Y. Kurihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 65, 245.
- [2] A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönnermann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4303.
- [3] S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompson, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5645.
- [4] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, 26, 3995.
- [5] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Verveka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet, *Prog. Solid State Chem.* **2006**, 34, 237.
- [6] Z. Li, L. Wei, M. Y. Gao, H. Lei, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1001.
- [7] T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927.
- [8] D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4922.
- [9] M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. Xu, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1977.
- [10] D. C. Jiles, *Acta Mater.* **2003**, 51, 5907.
- [11] O. V. Salata, *J. Nanobiotechnol.* **2004**, 2, 3.
- [12] G. Barratt, *Cell. Mol. Life Sci.* **2003**, 60, 21.
- [13] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 293, 483.
- [14] C. C. Berry, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 543.
- [15] P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreño, C. J. Serna, *J. Phys. D* **2003**, 36, R182.
- [16] H. Gu, K. Xu, C. Xu, B. Xu, *Chem. Commun.* **2006**, 941.
- [17] V. S. Kalambur, B. Han, B. E. Hammer, T. W. Shield, J. C. Bischof, *Nanotechnology* **2005**, 16, 1221.
- [18] D. L. Huber, *Small* **2005**, 1, 482.
- [19] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D* **2002**, 35, R15.
- [20] C. M. Sorensen, *Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry* (Hrsg.: K. J. Klabunde), Wiley-Interscience Publication, New York, **2001**.
- [21] T. Iwaki, Y. Kakihara, T. Toda, M. Abdullah, K. Okuyama, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 6807.
- [22] A. Ney, P. Pouloupoulos, M. Farle, K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 11336, zit. Lit.
- [23] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, 30, 548.
- [24] M. Farle, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, 61, 755.
- [25] H. Elbert, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, 1665.
- [26] J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 200, 470.
- [27] B. Hillebrands, G. Güntherodt *Ultrathin Magnetic Structure, Vols I and II*, Berlin, Springer, **1994**.
- [28] R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 200, 359.
- [29] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 2925.
- [30] F. Bødker, S. Mørup, S. Linderroth, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 282.
- [31] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, J. T. Park, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1115.
- [32] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12798.
- [33] S. I. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 246, 184.
- [34] Y. Wang, C.-M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 53.
- [35] A. Homola, M. Lorenz, C. Mastrangelo, T. Tilbury, *IEEE Trans. Magn.* **2003**, 22, 716.
- [36] P. M. Paulus, H. Bönnermann, A. M. van der Kraan, F. Luis, J. Sinzig, L. J. de Jongh, *Eur. Phys. J. D* **1999**, 9, 501.
- [37] J. Hormes, H. Modrow, H. Bönnermann, C. S. S. R. Kumar, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 10R102.

- [38] D. A. van Leeuwen, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, A. Ceriotti, G. Pacchioni, O. D. Häberlen, N. Rösch, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 1432.
- [39] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, 1, 565.
- [40] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, *Phys. Rep.* **2005**, 422, 65.
- [41] E. L. Salabas, A. Rumpelcker, F. Kleitz, F. Radu, F. Schüth, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2977.
- [42] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, *Nature* **2003**, 423, 850.
- [43] H. Zeng, J. Li, L. Zhong, S. Sun, *Nature* **2002**, 420, 395.
- [44] H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 792.
- [45] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, D. Talbot, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 255, 293.
- [46] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cadot, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, *Langmuir* **2002**, 18, 8209.
- [47] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8204.
- [48] S.-J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8581.
- [49] V. F. Puentes, K. M. Krishan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, 291, 2115.
- [50] Q. Chen, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, Z. J. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 194, 1.
- [51] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 891.
- [52] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1989.
- [53] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11480.
- [54] J. Lee, T. Isobe, M. Senna, *Colloids Surf. A* **1996**, 109, 121.
- [55] A. Bee, R. Massart, S. Neveu, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 149, 6.
- [56] T. Ishikawa, S. Kataoka, K. Kandori, *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 2693.
- [57] T. Ishikawa, T. Takeda, K. Kandori, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 4531.
- [58] K. Kandori, Y. Kawashima, T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 152, 284.
- [59] R. M. Cornell, P. W. Schindler, *Colloid Polym. Sci.* **1980**, 258, 1171.
- [60] A. L. Willis, N. J. Turro, S. O'Brien, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5970.
- [61] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893.
- [62] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- [63] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- [64] S. O'Brien, L. Brus, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12085.
- [65] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 273.
- [66] F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, S. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14583.
- [67] J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11595.
- [68] D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11022.
- [69] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3931.
- [70] A. C. S. Samia, K. Hyzer, J. A. Schlueter, C.-J. Qin, J. S. Jiang, S. D. Bader, X.-M. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4126.
- [71] Y. Li, M. Afzaal, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2175.
- [72] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12798.
- [73] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 273.
- [74] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2872.
- [75] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- [76] Z. Li, Q. Sun, M. Gao, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 123.
- [77] F. Q. Hu, L. Wei, Z. Zhou, Y. L. Ran, Z. Li, M. Y. Gao, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2553.
- [78] K. Butter, A. P. Philipse, G. J. Vroege, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 252, 1.
- [79] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, 303, 821.
- [80] Q. Song, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6164.
- [81] V. F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12874.
- [82] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, M. Respaud, P. Zurcher, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4286.
- [83] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5213.
- [84] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldoefner, N. Palina, H. Modrow, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 350, 617.
- [85] Y. Yamada, T. Suzuki, E. N. Abarra, *IEEE Trans. Magn.* **1998**, 34, 343.
- [86] C. M. Lukehart, S. B. Milne, S. R. Stock, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 903.
- [87] C. Stinner, R. Prins, T. Weber, *J. Catal.* **2001**, 202, 187.
- [88] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Nature* **2002**, 415, 150.
- [89] F. Luo, H.-L. Su, W. Song, Z.-M. Wang, Z.-G. Yan, C.-H. Yan, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 111.
- [90] K. L. Stamm, J. C. Garno, G.-y. Liu, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4038.
- [91] S. C. Perera, G. Tsoi, L. E. Wenger, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13960.
- [92] C. Qian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P. Yang, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1195.
- [93] J. Park, B. Koo, Y. Hwang, C. Bae, K. An, J.-G. Park, H. M. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2282.
- [94] D. Langevin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 341.
- [95] B. K. Paul, S. P. Moulik, *Curr. Sci.* **2001**, 80, 990.
- [96] E. E. Carpenter, C. T. Seip, C. J. O'Connor, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 5184.
- [97] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1141.
- [98] K. Woo, H. J. Lee, J.-P. Ahn, Y. S. Park, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1761.
- [99] N. Moumen, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1867.
- [100] W. Tan, S. Santra, P. Zhang, R. Tapeç, J. Dobson, US Patent 6548264, **2003**.
- [101] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* **2005**, 437, 121.
- [102] H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen, Y. Li, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2782.
- [103] L. E. Euliss, S. G. Grancharov, S. O'Brien, T. J. Deming, G. D. Stucky, C. B. Murray, G. A. Held, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1489.
- [104] X. Liu, Y. Guan, Z. Ma, H. Liu, *Langmuir* **2004**, 20, 10278.
- [105] R. Hong, N. O. Fischer, T. Emrick, V. M. Rotello, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4617.
- [106] Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich, *Langmuir* **2001**, 17, 7907.
- [107] M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1429.

- [108] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodriguez-Gonzalez, L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7420.
- [109] A.-H. Lu, W. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bönne-mann, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2005**, 98.
- [110] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Moehwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 62.
- [111] Q. Liu, Z. Xu, J. A. Finch, R. Egerton, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3936.
- [112] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Car-penter, C. J. O'Connor, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26.
- [113] N. O. Nunez, P. Tartaj, M. P. Morales, P. Bonville, C. J. Serna, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3119.
- [114] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1617.
- [115] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, T. J. Konno, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3103.
- [116] H.-G. Boyen, G. Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Zie-mann, O. Mayer, C. Jerome, M. Möller, J. P. Spatz, M. G. Gar-nier, P. Oelhafen, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 359.
- [117] S. S. Papell, US Patent 3215572, **1965**.
- [118] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *MAG-17*, 1247.
- [119] K. Raj, R. Moskowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *85*, 107.
- [120] M. De Cuyper, M. Joniau, *Langmuir* **1991**, *7*, 647.
- [121] A. Wooding, M. Kilner, D. Lambrick, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *149*, 98.
- [122] D. Zins, V. Cabuil, R. Massart, *J. Mol. Liq.* **1999**, *83*, 217.
- [123] L. Shen, P. E. Laibinis, T. A. Hatton, *Langmuir* **1999**, *15*, 447.
- [124] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1168.
- [125] R. M. Cornell, U. Schertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [126] M. Wan, J. Li, *J. Polymer. Sci.* **1998**, *36*, 2799.
- [127] M. D. Butterworth, S. A. Bell, S. P. Armes, A. W. Simpson, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 91.
- [128] P. Tartaj, M. P. Morales, T. González-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, C. J. Serna, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *28*, 290.
- [129] G. Barratt, *Cell. Mol. Life Sci.* **2003**, *60*, 21.
- [130] L. A. Harris, J. D. Goff, A. Y. Carmichael, J. S. Riffle, J. J. Harburn, T. G. St. Pierre, M. Saunders, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1367.
- [131] A. F. Thunemann, D. Schutt, L. Kaufner, U. Pison, H. Möh-wald, *Langmuir* **2006**, *22*, 2351.
- [132] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, B. Chu, *Langmuir* **1999**, *15*, 1945.
- [133] J. Deng, X. Ding, W. Zhang, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A. S. C. Chan, *Polymer* **2002**, *43*, 2179.
- [134] X. Xu, G. Friedman, K. Humfeld, S. Majetich, S. Asher, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1681.
- [135] C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14312.
- [136] Y. Wang, X. Teng, J.-S. Wang, H. Yang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 789.
- [137] J. Rivas, R. D. Sánchez, A. Fondado, C. Izco, A. J. García-Bastida, J. García-Otero, J. Mira, D. Baldomir, A. González, I. Lado, M. A. López-Quintela, S. B. Oseroff, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 6564.
- [138] E. E. Carpenter, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, *IEEE Trans. Magn.* **1999**, *35*, 3496.
- [139] J.-I. Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743.
- [140] Z. Ban, Y. A. Barnakov, F. Li, V. O. Golub, C. J. O'Connor, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4660.
- [141] Y. Shon, G. B. Dawson, M. Porter, R. W. Murray, *Langmuir* **2002**, *18*, 3880.
- [142] J. L. Lyon, D. A. Fleming, M. B. Stone, P. Schiffer, M. E. Wil-liams, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 719.
- [143] S.-J. Cho, J.-C. Idrobo, J. Olamit, K. Liu, N. D. Browning, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3181.
- [144] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 379.
- [145] L. Wang, J. Luo, M. M. Maye, Q. Fan, Q. Rendeng, M. H. En-gelhard, C. Wang, Y. Lin, C.-J. Zhong, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1821.
- [146] D. Caruntu, B. L. Cushing, G. Caruntu, C. J. O'Connor, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3398.
- [147] J. Zhang, M. Post, T. Veres, Z. J. Jakubek, J. Guan, D. Wang, F. Normandin, Y. Deslandes, B. Simard, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7122.
- [148] Z. Guo, C. S. S. R. Kumar, L. L. Henry, C. K. Saw, J. Hormes, E. J. Podlaha, 49th Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Annual Conference Proceedings, **2004**, S. 366.
- [149] Z. Lu, M. D. Prouty, Z. Guo, V. O. Golub, C. S. S. R. Kumar, Y. M. Lvov, *Langmuir* **2005**, *21*, 2042.
- [150] V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5221.
- [151] D. Ma, J. Guan, F. Normandin, S. Denommee, G. Enright, T. Veres, B. Simard, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1920.
- [152] W. Stöber, A. Fink, E. J. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [153] T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, K. Wakabayashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2188.
- [154] Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 183.
- [155] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. Van Blaaderen, *Lang-muir* **2003**, *19*, 6693.
- [156] A. P. Philipse, M. P. B. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* **1994**, *10*, 92.
- [157] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [158] M. Ohmori, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 594.
- [159] M. A. Correa-Duarte, M. Giersig, N. A. Kotov, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **1998**, *14*, 6430.
- [160] M. Ohmori, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *160*, 288.
- [161] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodriguez-González, L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7420.
- [162] W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8916.
- [163] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebrad, W. Tan, *Langmuir* **2001**, *17*, 2900.
- [164] D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 614.
- [165] P. Tartaj, C. J. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15754.
- [166] C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1739.
- [167] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Chem. Commun.* **1996**, 731.
- [168] T. Ung, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Langmuir* **1998**, *14*, 3740.
- [169] J. H. J. Scott, S. A. Majetich, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 12564.
- [170] K. H. Ang, I. Alexandrou, N. D. Mathur, G. A. J. Amaratunga, S. Haq, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 520.
- [171] W. Teunissen, F. M. F. de Groot, J. Geus, O. Stephan, M. Tence, C. Colliex, *J. Catal.* **2001**, *204*, 169.
- [172] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura, *Nature* **1996**, *381*, 772.
- [173] R. Nesper, A. Ivantchenko, F. Krumeich, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 296.
- [174] H. B. S. Chan, B. L. Ellis, H. L. Sharma, W. Frost, V. Caps, R. A. Shields, S. C. Tsang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 144.
- [175] S. I. Nikitenko, Y. Koltypin, O. Palchik, I. Felner, X. N. Xu, A. Gedanken, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4447.
- [176] J. Geng, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **2004**, 2442.
- [177] V. V. Baranauskas, M. A. Zalich, M. Saunders, T. G. St. Pierre, J. S. Riffle, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5246.
- [178] A.-H. Lu, W. Li, E.-L. Salabas, B. Spliethoff, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2086.

- [179] S. I. Stoeva, F. Huo, J.-S. Lee, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15362.
- [180] D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4990.
- [181] F. Caruso, M. Spasova, A. Sussha, M. Giersig, R. A. Caruso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 109.
- [182] P. Tartaj, T. González-Carreño, C. J. Serna, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1620.
- [183] M. A. Correa-Duarte, M. Grzelczak, V. Salgueirino-Maceira, M. Giersig, L. M. Liz-Marzan, M. Farle, K. Sieradzki, R. Diaz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19060.
- [184] A. Dyal, K. Loos, M. Noto, S. W. Chang, C. Spagnoli, K. V. P. M. Shafi, A. Ulman, M. Cowman, R. A. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1684.
- [185] R. Hirsch, E. Katz, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12053.
- [186] I. Willner, E. Katz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4576.
- [187] V. Salgueirino-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Farle, A. López-Quintela, K. Sieradzki, R. Diaz, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2701.
- [188] Y. Deng, W. Yang, C. Wang, S. Fu, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1729.
- [189] B. L. Frankamp, N. O. Fischer, R. Hong, S. Srivastava, V. M. Rotello *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 956.
- [190] S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5038.
- [191] C. Bergemann, D. Muller-Schulte, J. Oster, L. Brassard, A. S. Lubbe, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 45.
- [192] L. Nunez, M. D. Kaminski, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 102.
- [193] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486.
- [194] C.-H. Jun, Y. J. Park, Y.-R. Yeon, J. Choi, W. Lee, S. Ko, J. Cheon, *Chem. Commun.* **2006**, 1619.
- [195] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, S. A. Davis, R. M. Frost, M. Hird, *Chem. Commun.* **2006**, 1398.
- [196] A.-H. Lu, W. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8616.
- [197] J. Lee, D. Lee, E. Oh, J. Kim, Y.-P. Kim, S. Jin, H.-S. Kim, Y. Hwang, J. H. Kwak, J.-G. Park, C.-H. Shin, J. Kim, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7427.
- [198] J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, J. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C.-H. Shin, J.-G. Park, J. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 688.
- [199] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9938.
- [200] L. X. Chen, T. Li, M. C. Thurnauer, R. Csencsits, T. Rajh, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8539.
- [201] I. Safarik, M. Safarikova, *J. Chromatogr. B* **1999**, *722*, 33.
- [202] X. Zhao, R. Tapecc-Dytioco, K. Wang, W. Tan, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3476.
- [203] K. J. Widder, A. E. Senyei, D. G. Scarpelli, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **1978**, *58*, 141.
- [204] C. C. Berry, A. S. G. Curtis, *J. Phys. D* **2003**, *36*, R198.
- [205] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2116.
- [206] R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, W. Kaiser, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *201*, 420.
- [207] M. Giersig, M. Hilgendorff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3571.
- [208] S.-J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581.
- [209] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960.
- [210] J. S. Yin, Z. L. Wang, *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 845.
- [211] M. Cao, T. Liu, S. Gao, G. Sun, X. Wu, C. Hu, Z. L. Wang, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4197.
- [212] F. X. Redl, K.-S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968.
- [213] X. Gao, K. M. K. Yu, K. Y. Tam, S. C. Tsang, *Chem. Commun.* **2003**, 2998.
- [214] M. Wu, Y. D. Zhang, S. Hui, T. D. Xiao, S. Ge, W. A. Hines, J. I. Budnick, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 491.