

Workshop Materials Valley, Hanau

Röntgen-Kleinwinkelstreuung
(SAXS) – ein Einblick in die
Nanowelt

Dr. Detlef Opper

Übersicht

- 1) PANalytical
- 2) SAXS-Methodik
- 3) Anwendungsbeispiele
- 4) Zusammenfassung

PANalytical

Seit mehreren Jahrzehnten führender Hersteller von Röntgendiffraktometern und Röntgenfluoreszenzspektrometern, bis 2002 Philips Analytical.

Werk und Entwicklungsabteilung in Almelo (NL).

Weltweit präsent mit ca. 1000 Mitarbeitern.



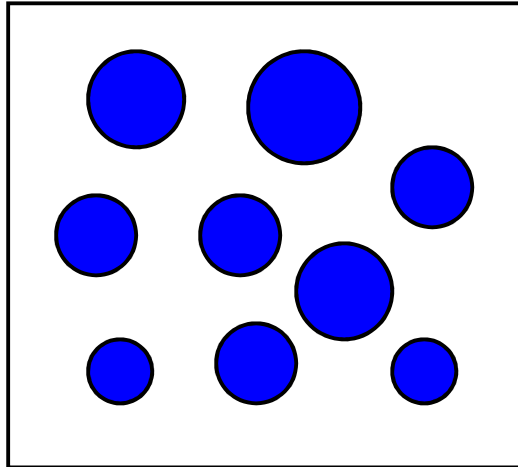
Was ist SAXS (Small-Angle X-ray Scattering)?

Röntgen-Kleinwinkelstreuung →

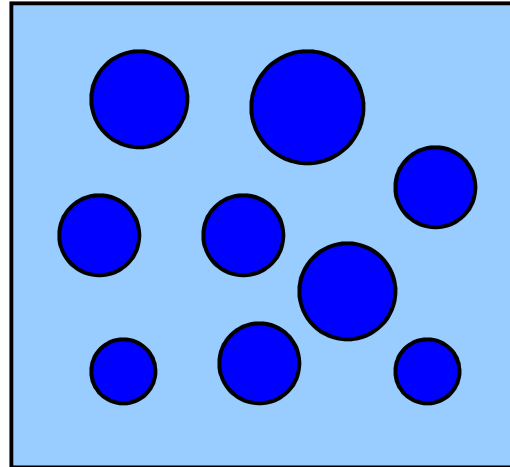
Analyse von Elektronendichtefluktuationen im Bereich von 1 – 100 nm

Nanopartikel

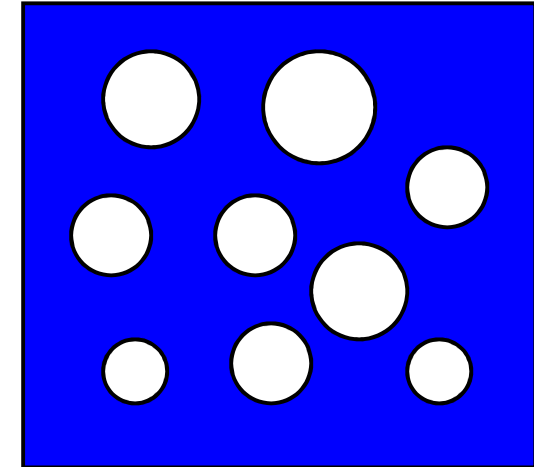
Pulver oder Dispersionen



Nanokomposite



Nanoporöse Stoffe

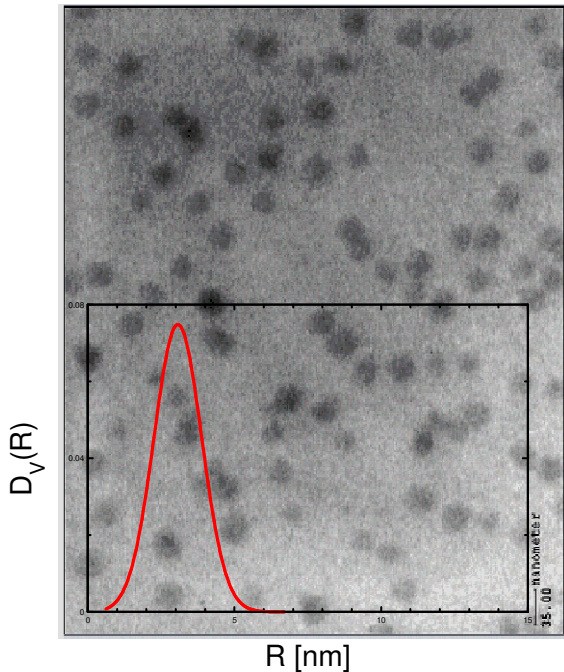


Anwendungsbereiche

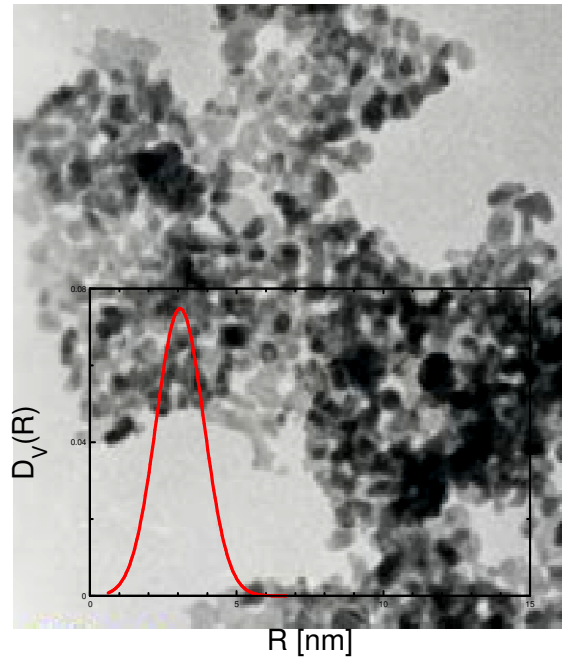
Nanopulver oder Nanokomposite werden z.B. verwendet in

- Keramiken
- Farben
- Kunststoffen und Gummi
- Beschichtungen
- Katalysatoren
- Kosmetik

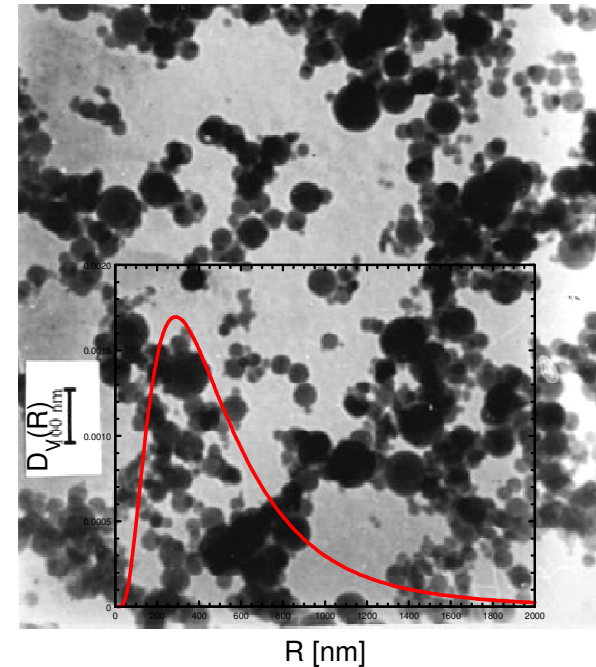
Probentypen



Gleichmäßig verteilt, keine ausgeprägte Ordnung, relativ gleichmäßige Größe

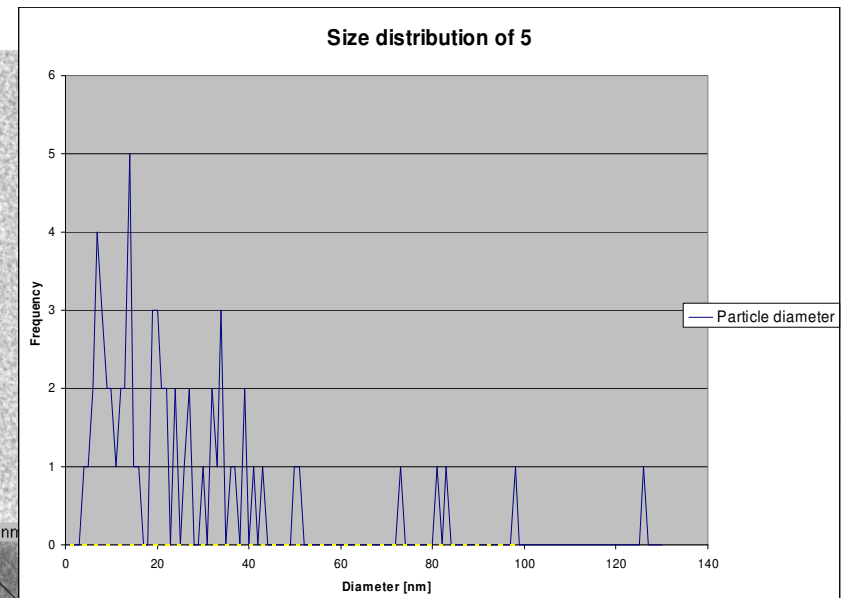
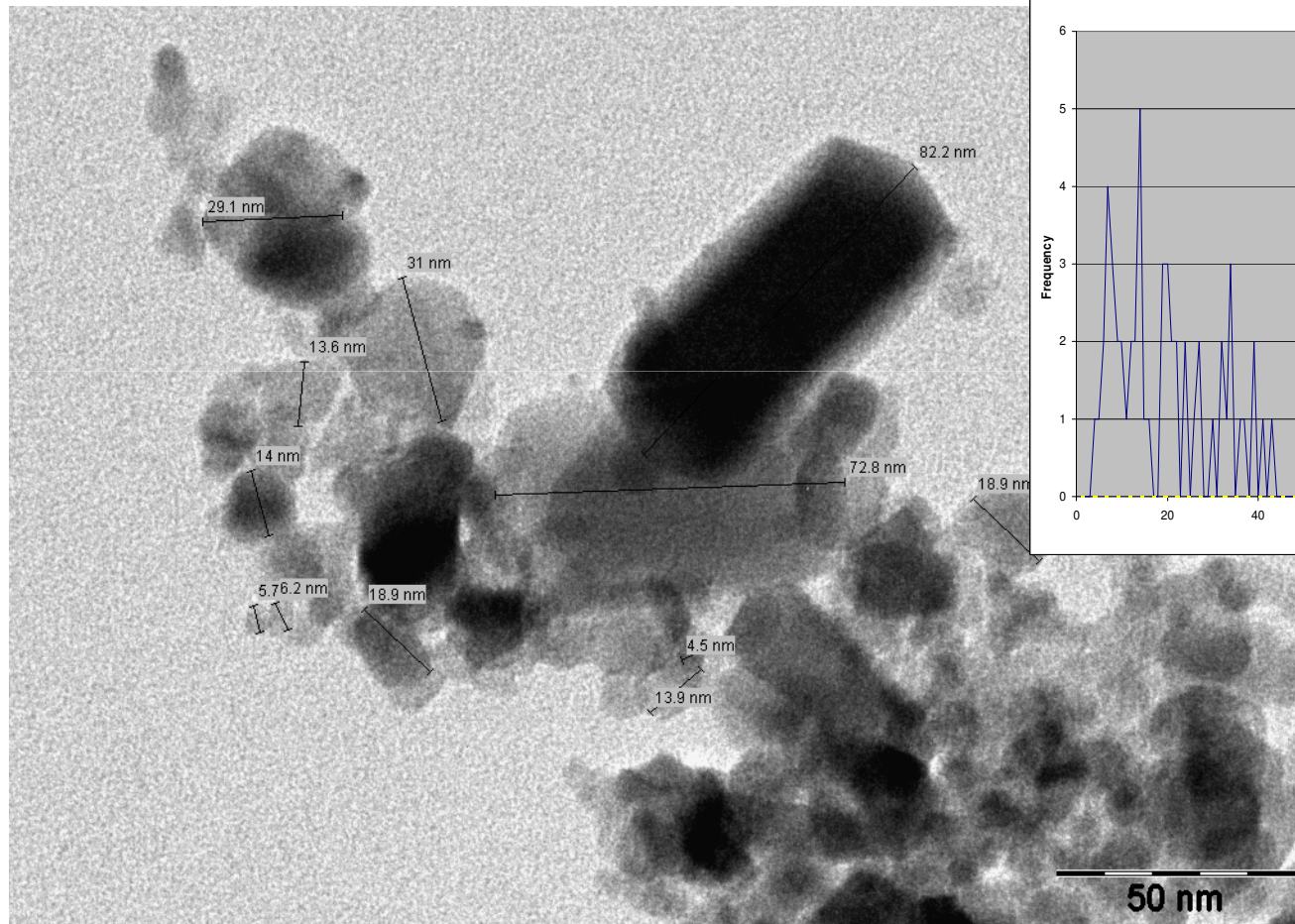


Keine Agglomeration
keine ausgeprägte Ordnung
relativ gleichmäßige Größe

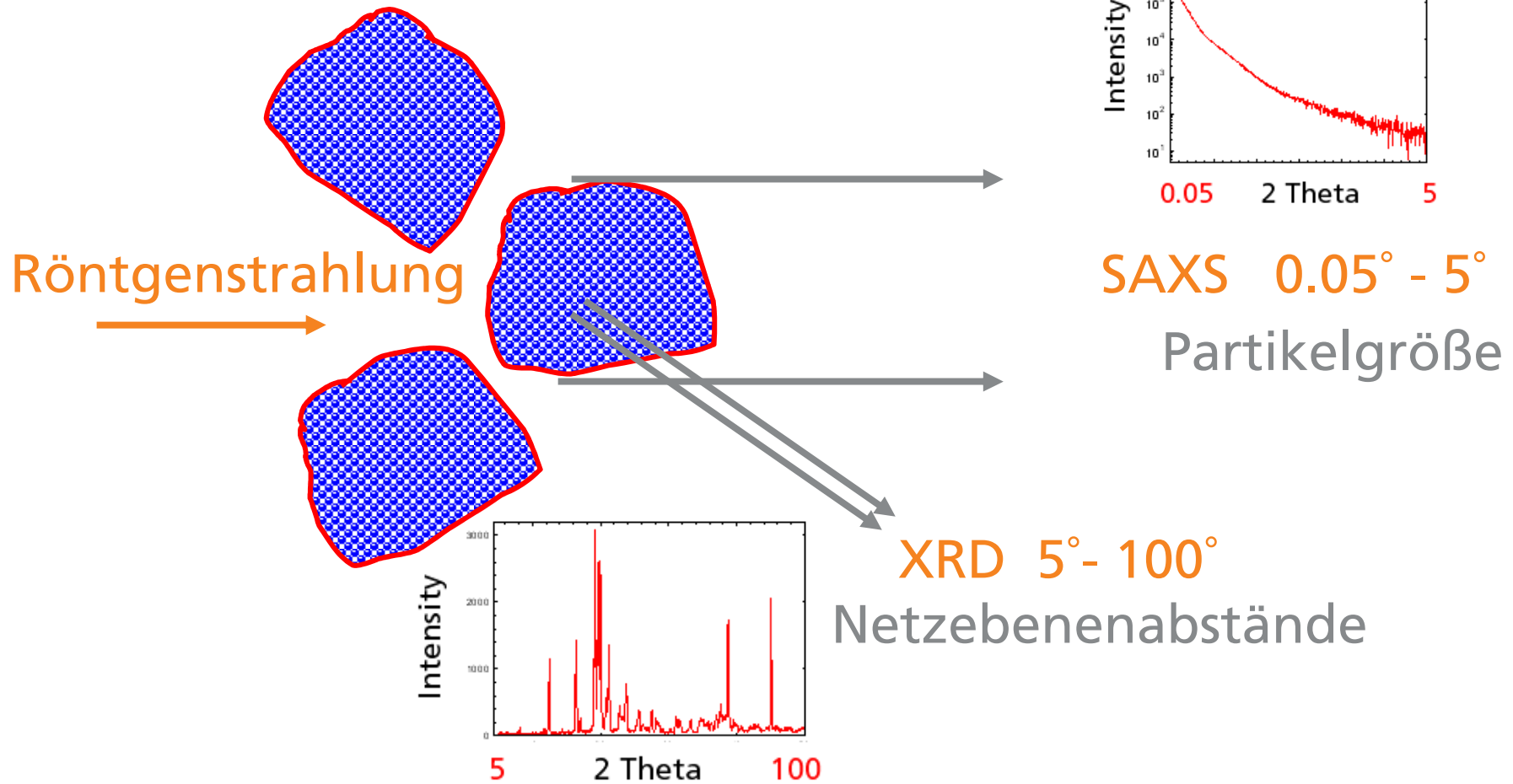


Etwas agglomeriert
keine ausgeprägte Ordnung
breite Größenverteilung

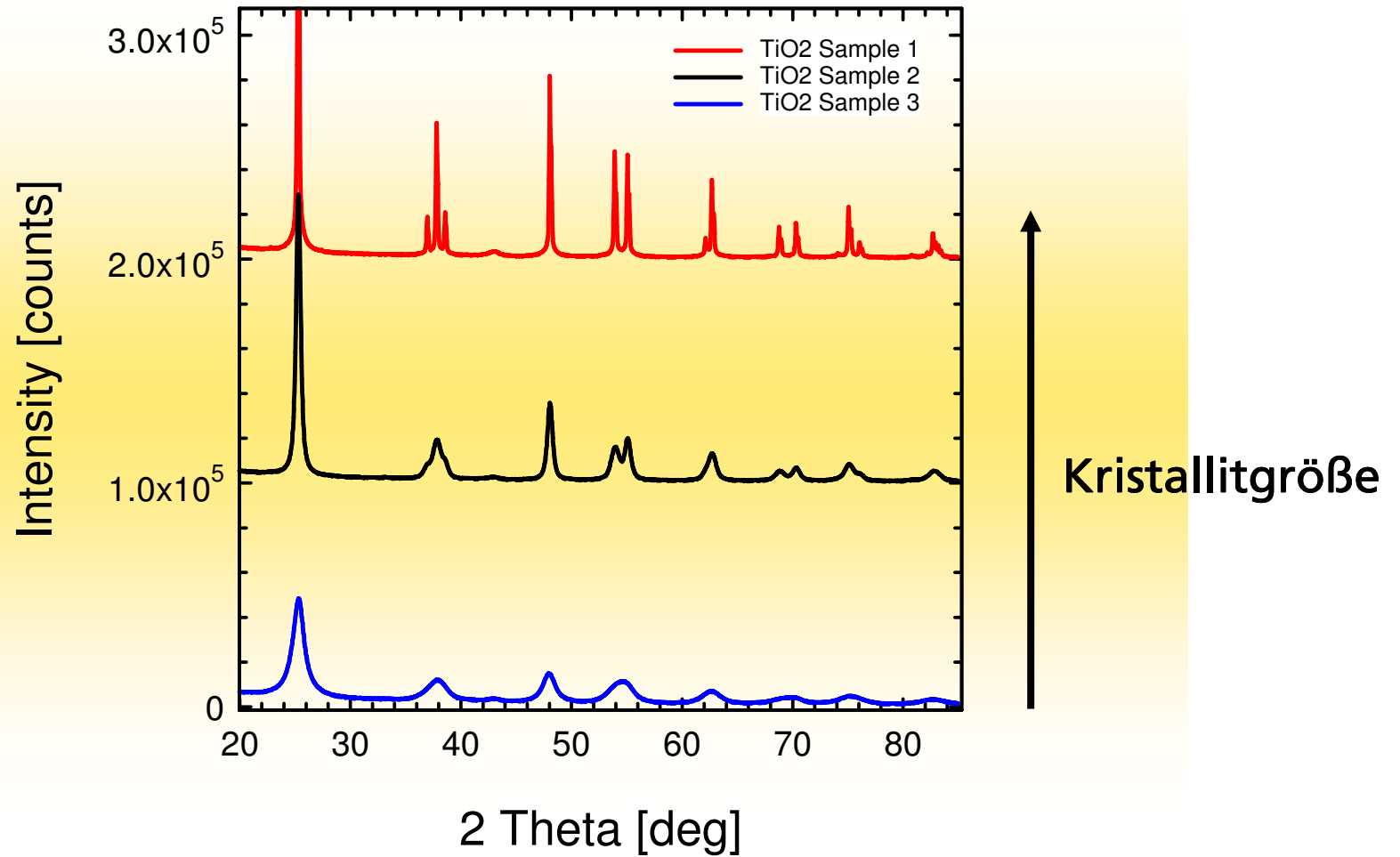
TEM Ergebnisse sind oft nicht repräsentativ



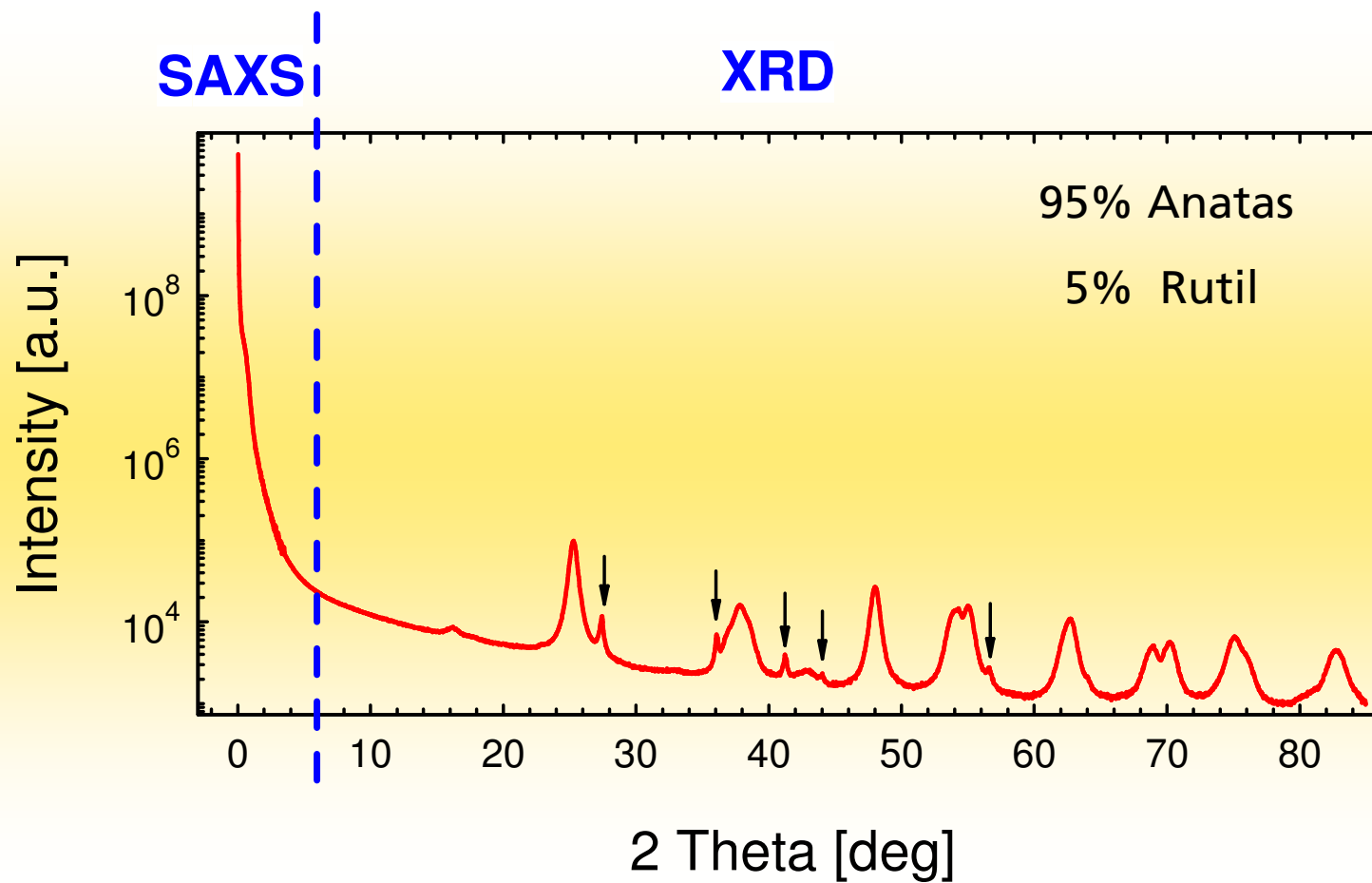
XRD und SAXS: Ergänzende Technologien



XRD an TiO₂-Proben



SAXS und XRD von Nano-TiO₂



Die Domäne von SAXS

Längenskala : 1 - 100 nm

Wellenlänge von Röntgenstrahlen

z.B. λ (CuK _{α}) = 0.154 nm

→ Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS)

Räumliche Auflösung mit SAXS

Streuvektor q :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

Max. Dimension D_{\max} :

$$D_{\max} = \frac{\pi}{q_{\min}}$$

Min. Dimension D_{\min} :

$$D_{\min} = \frac{\pi}{q_{\max}}$$

Beispiel (Cu $K\alpha$):

$$2\theta_{\min} = 0.05^\circ \rightarrow D_{\max} \text{ ca. } 90 \text{ nm}$$
$$2\theta_{\max} = 5^\circ \rightarrow D_{\min} \text{ ca. } 1 \text{ nm}$$

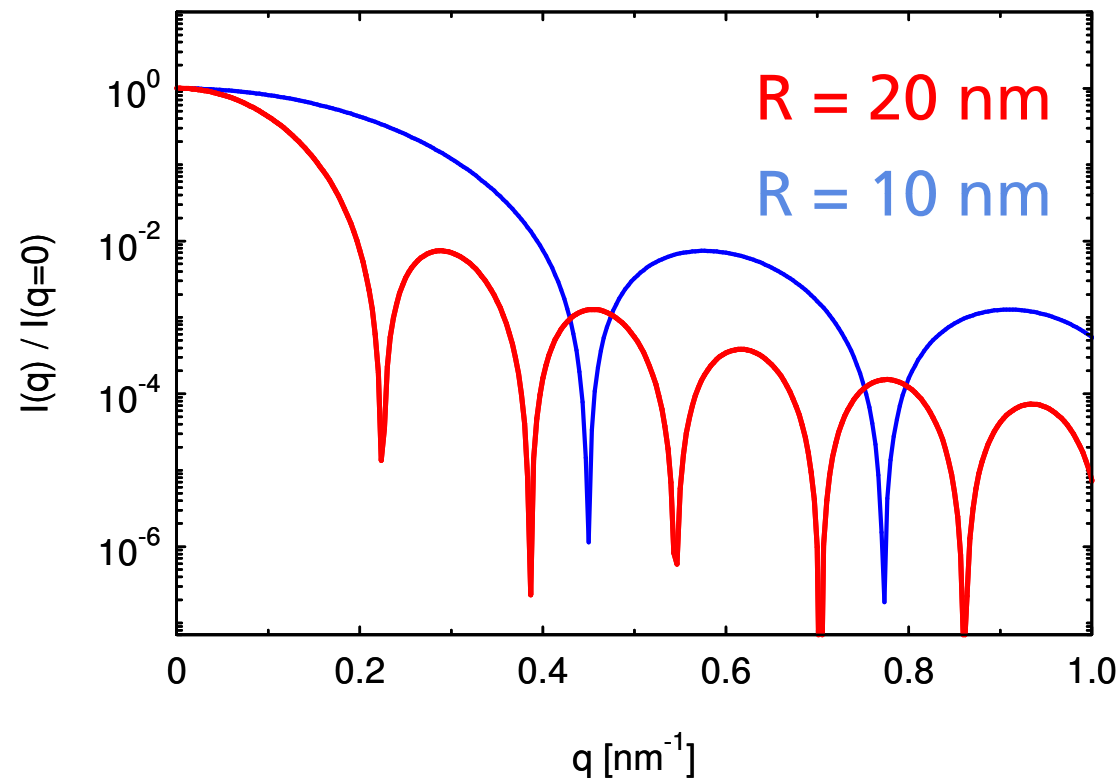


**Für die Partikelgrößen-Analyse benötigt man
einen theoretischen Ansatz zur Auswertung von
SAXS-Kurven**



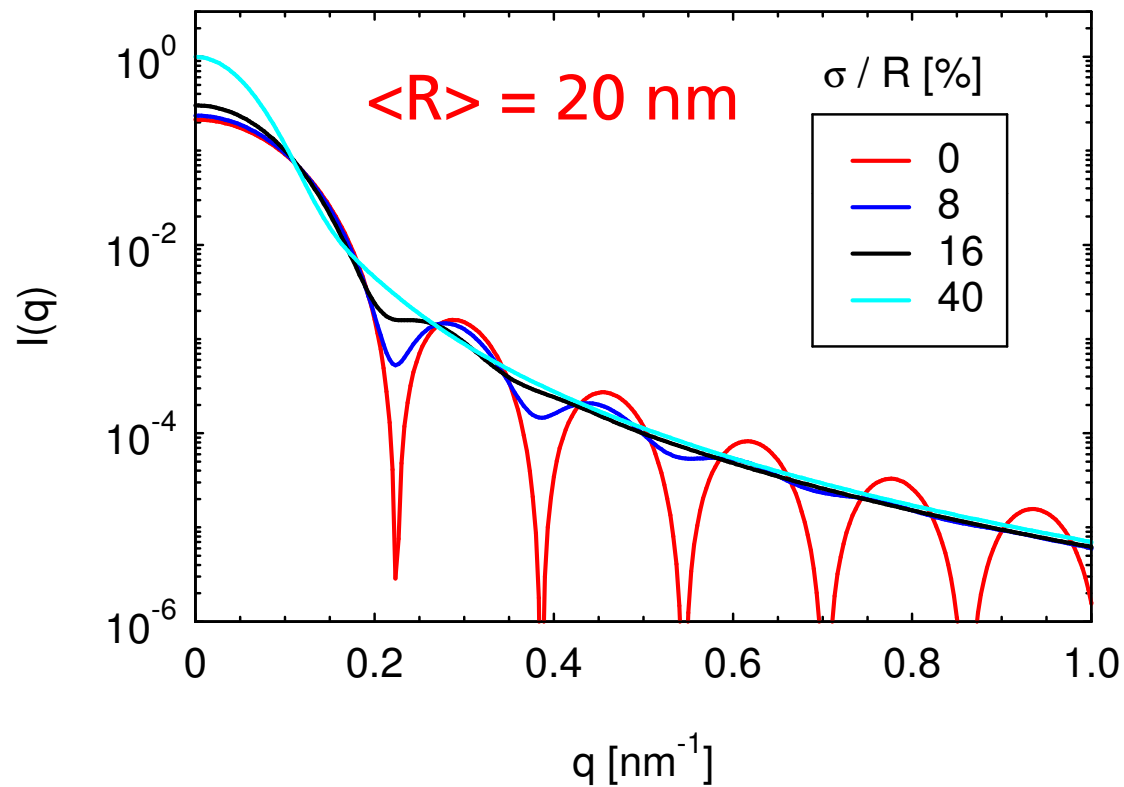
SAXS von einem sphärischen Partikel

$$I(q, R) = \Delta\rho_e^2 V_P^2 \left(3 \cdot \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right)^2 = \Delta\rho_e^2 V_P^2 I_0(q, R)$$



SAXS von einem Satz polydisperser Partikel

$$I(q) \propto \int_{R=0}^{R=R_{\max}} \underline{D_V(R)} \cdot R^3 \cdot I_0(q, R) dR \quad \underline{D_V(R)} : \text{Vol. -Vert.}$$



Bestimmung der spezifischen Oberfläche

$$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \underline{D_V(R)} dR = 1$$

Volumenverteilung $D_V(R)$

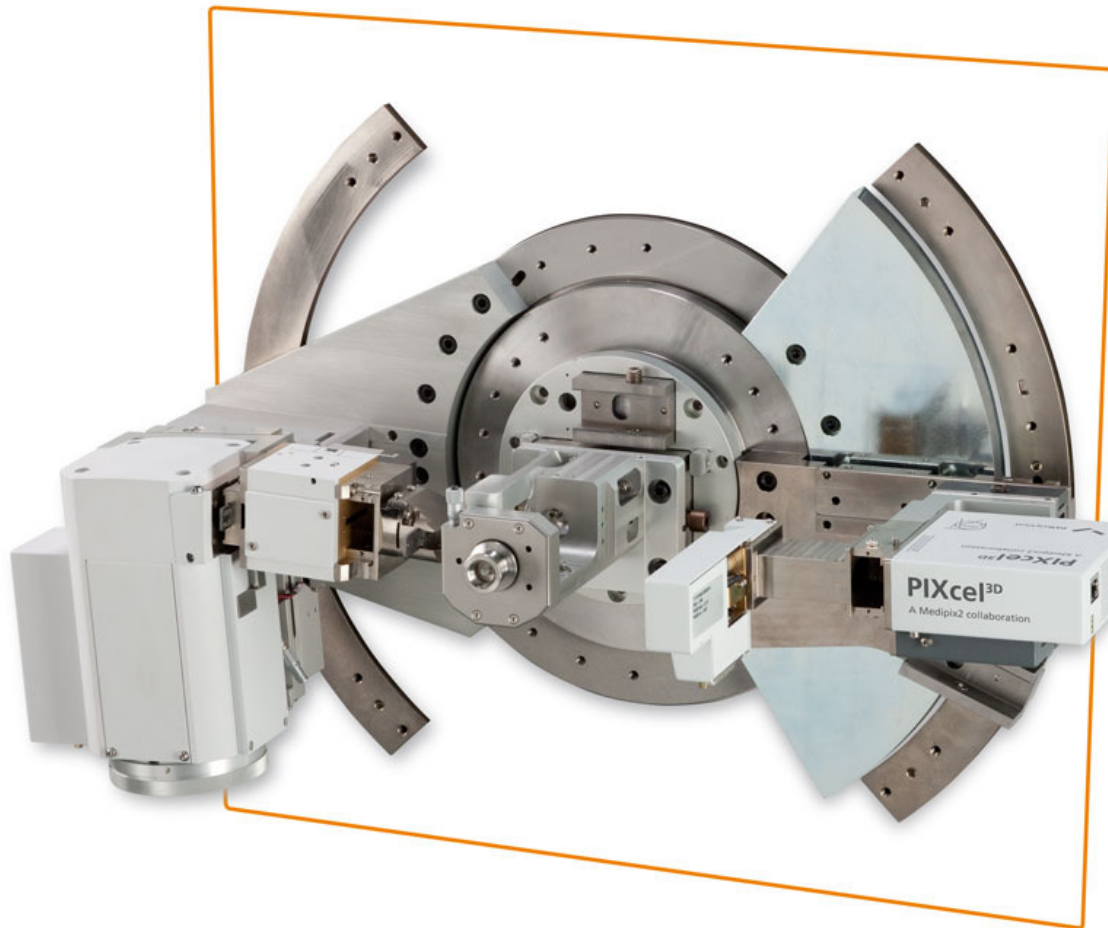
$$\underline{\frac{S}{V}} = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{3}{R} \underline{D_V(R)} dR$$

Oberfläche pro Volumen [nm^{-1}]

$$\frac{S}{m} = \frac{1}{\rho_m} \underline{\frac{S}{V}}$$

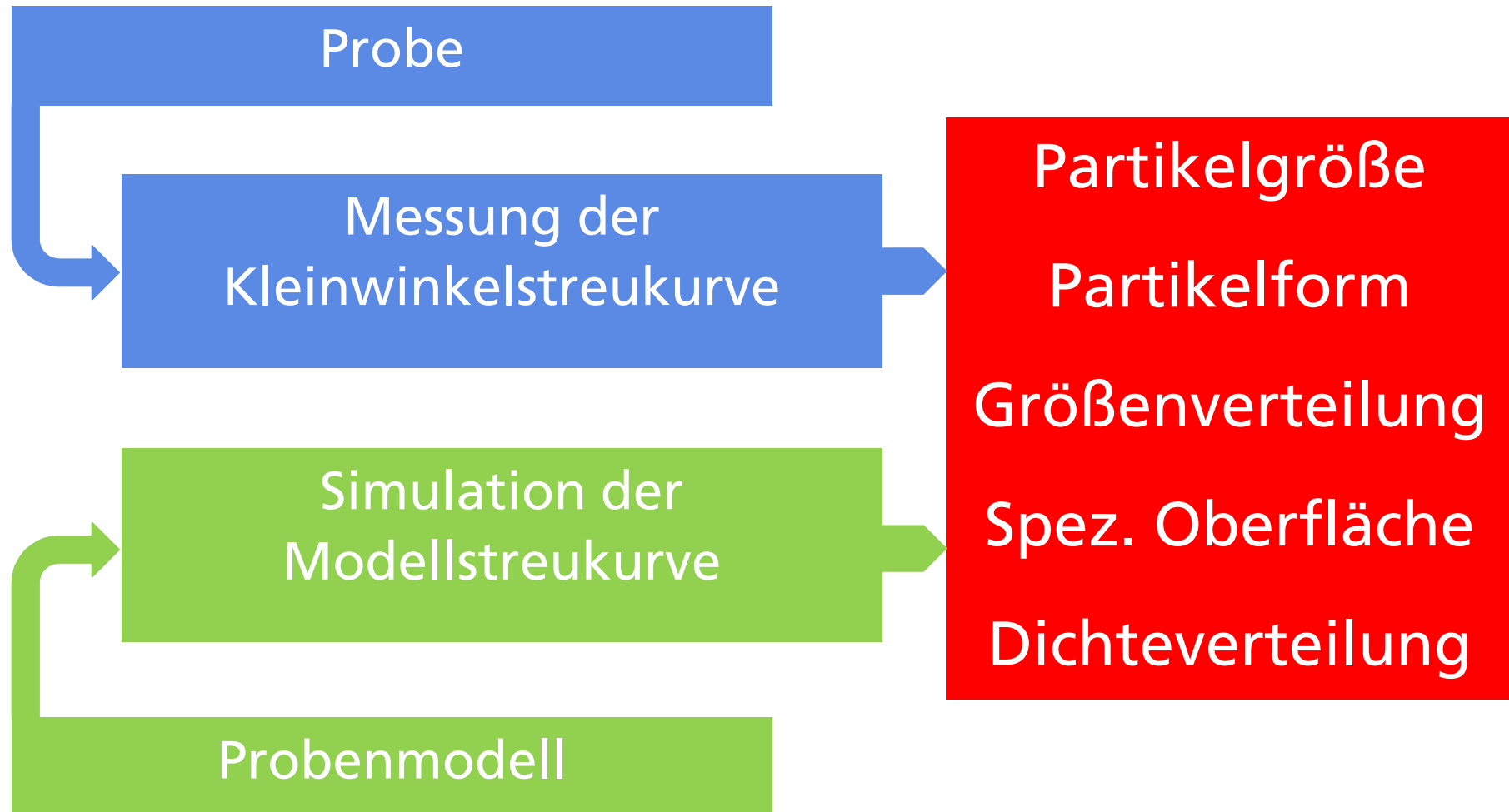
Spezifische Oberfläche [m^2/g]

SAXS -Setup auf Pulverdiffraktometer

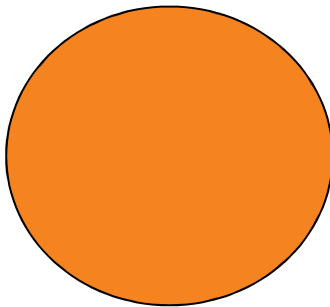
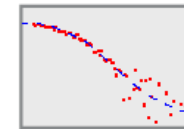
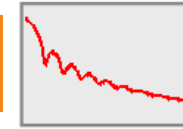


- viele Konfigurationsmöglichkeiten
- immer Transmissionsgeometrie
- extrem einfache Probenpräparation
- Punktdetektoren oder Flächendetektoren
- spezielle Strahlkollimation erforderlich

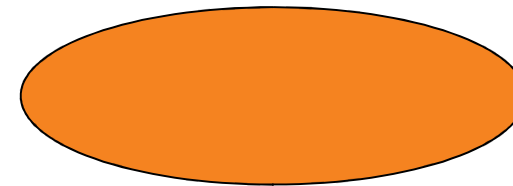
Mess- und Auswerteprinzip



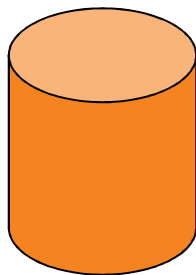
Partikelformen



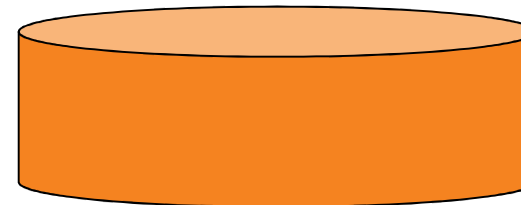
Kugel



Ellipsoid



Zylinder

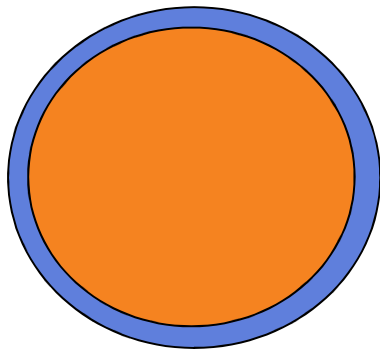
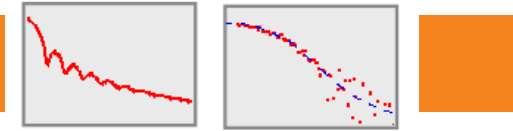


Plättchen

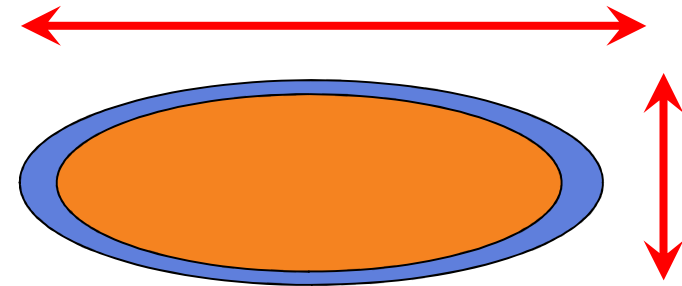


Partikelformen

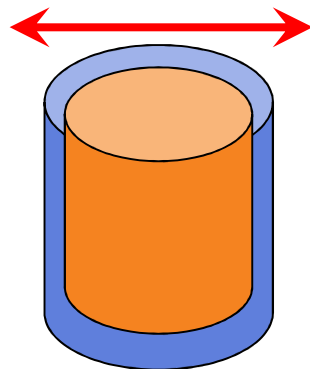
Core-shell-Partikel: bis zu 4 Sphären



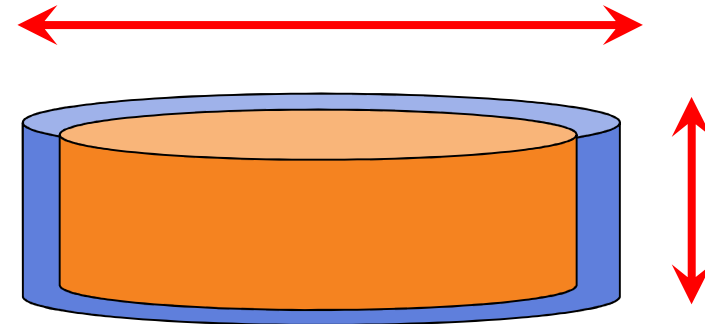
Kugel



Ellipsoid



Zylinder



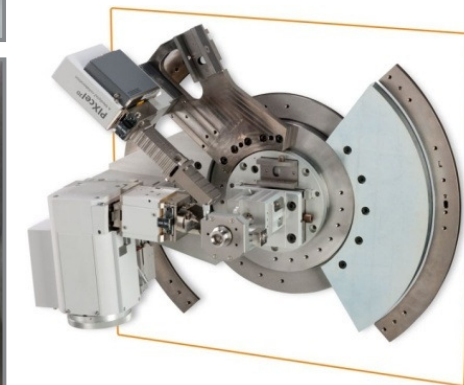
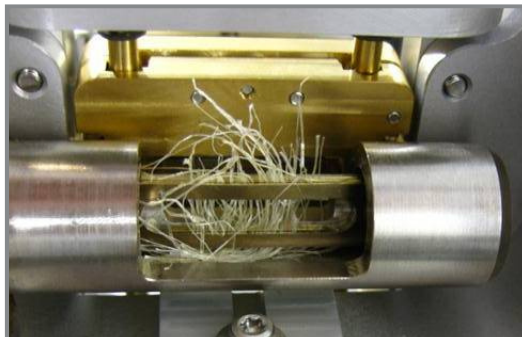
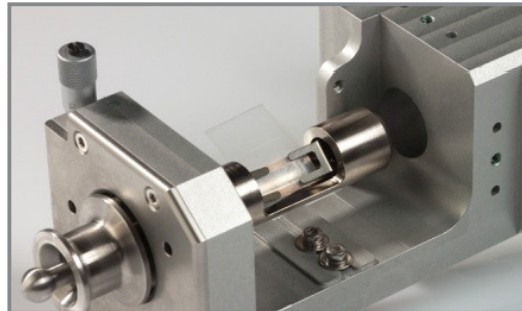
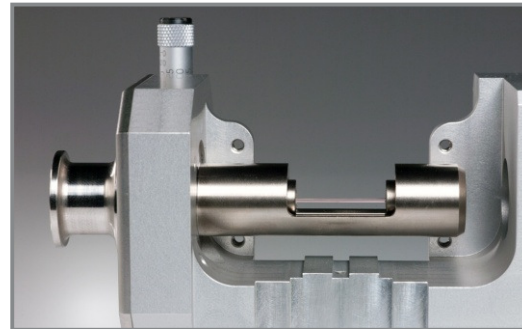
Plättchen

Größe
Größenverteilung
Seitenverhältnis



Anwendungsbeispiele

1. Kolloidale Si-Lösungen
2. Gold-Nanorods
3. Mesoporöses Silica
4. Polyethylen



Beispiel 1: Kolloidales Silica



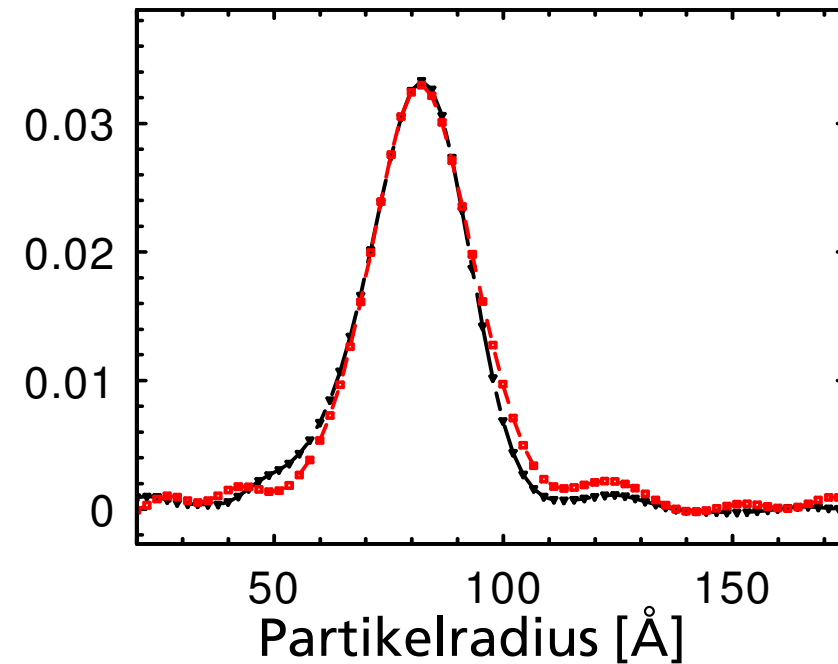
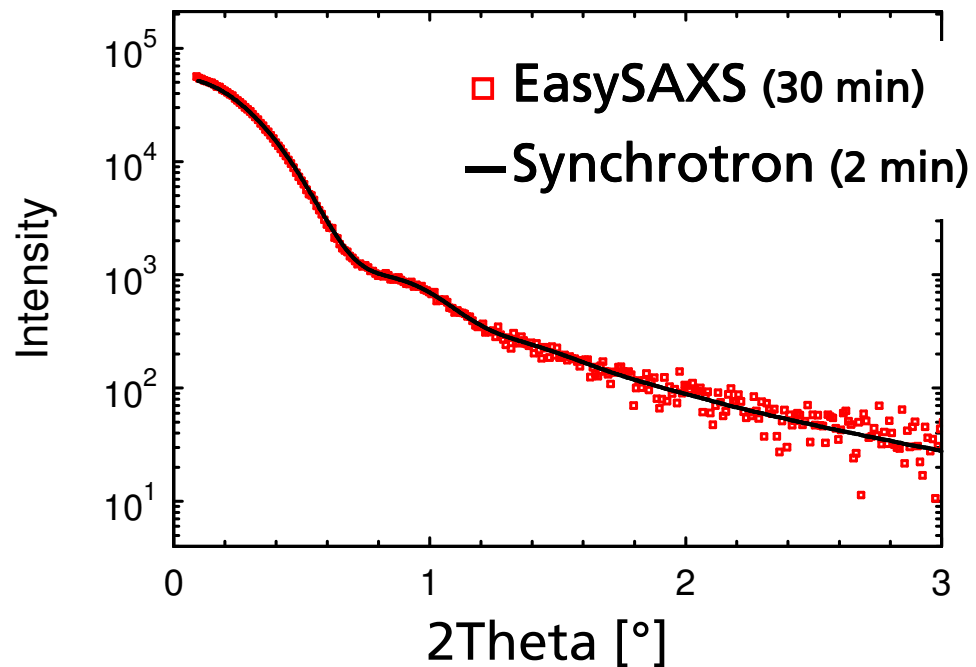
- Silica-Dispersion 1.3 vol% in Wasser
- Präparation in 1 mm Kapillare
- Vergleichsmessung DESY/HASYLAB mit PANalytical Empyrean
- Auswertung mit EasySAXS
- Bestimmung der Partikelverteilung



EasySAXS vs. Synchrotron

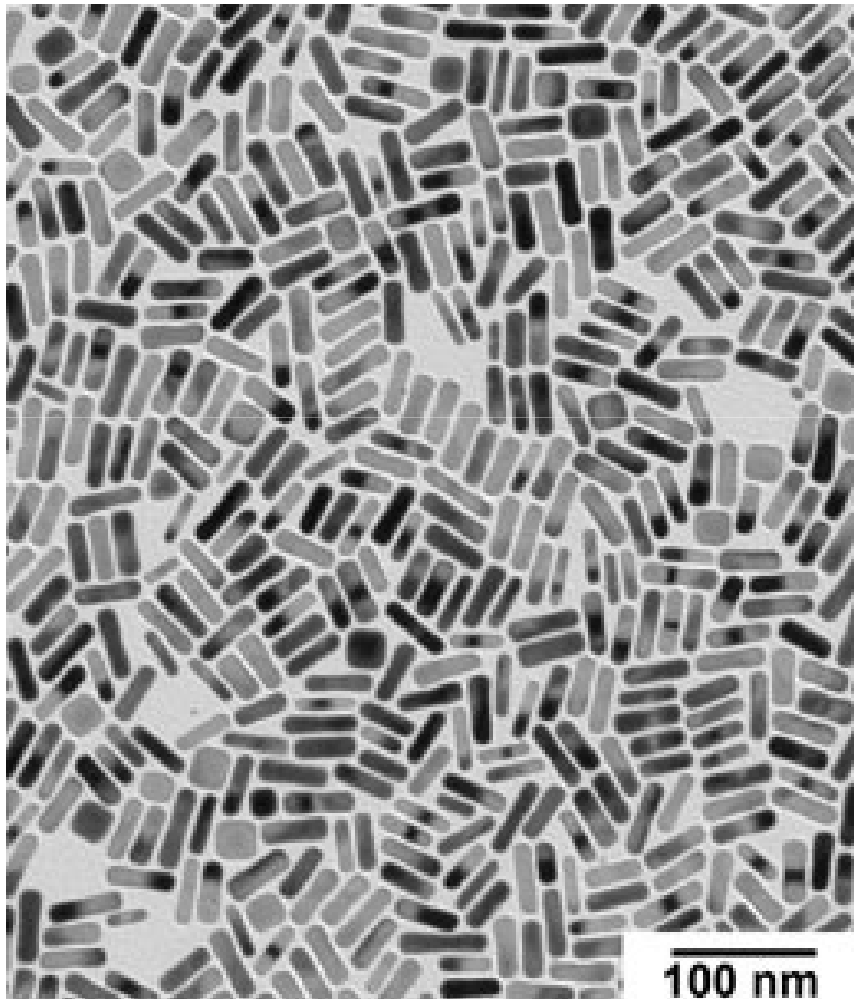
SAXS-Daten

Partikelverteilung



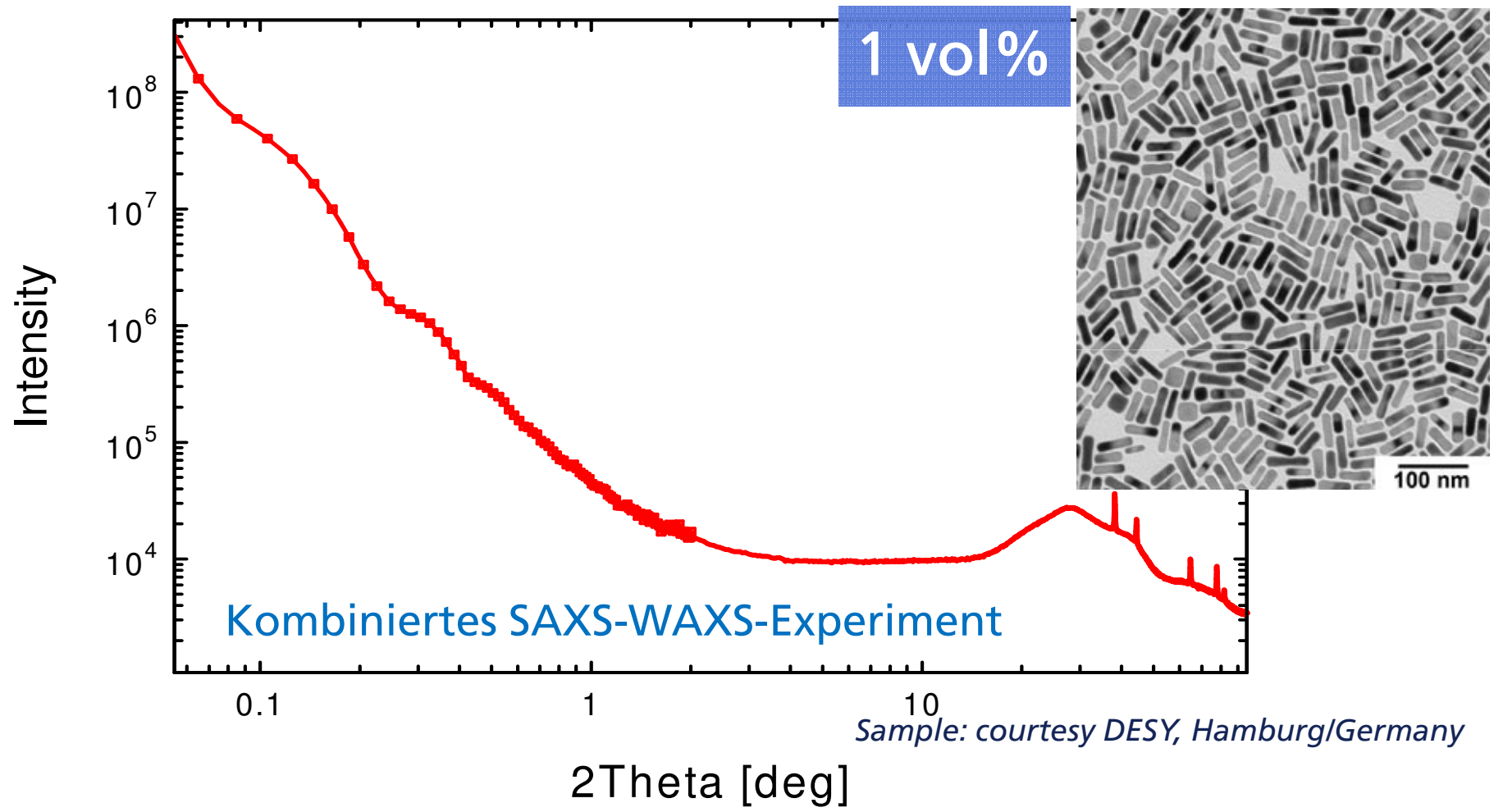
Synchrotron data: courtesy P. Konarev et al., HASYLAB beamline X33 / Germany

Beispiel 2: Gold-Nanorods

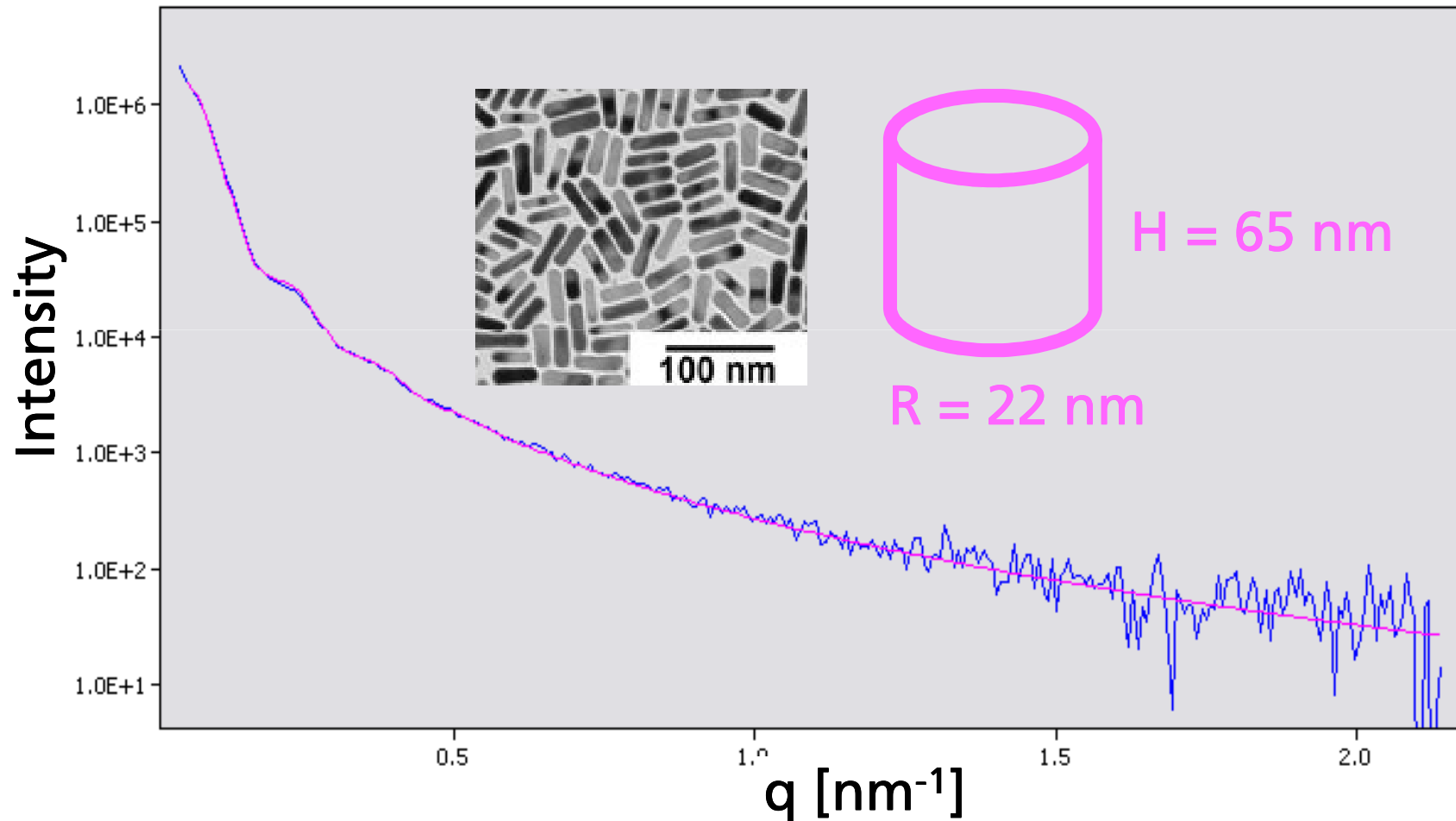


- Gold-Nanorods: 1 Vol%-Dispersion in Wasser
- Präparation in Kapillare
- Kombinierte SAXS-WAXS-Messung
- Vergleich TEM-Daten mit SAXS-Daten
- Auswertung mit EasySAXS
- Bestimmung von Durchmesser und Länge

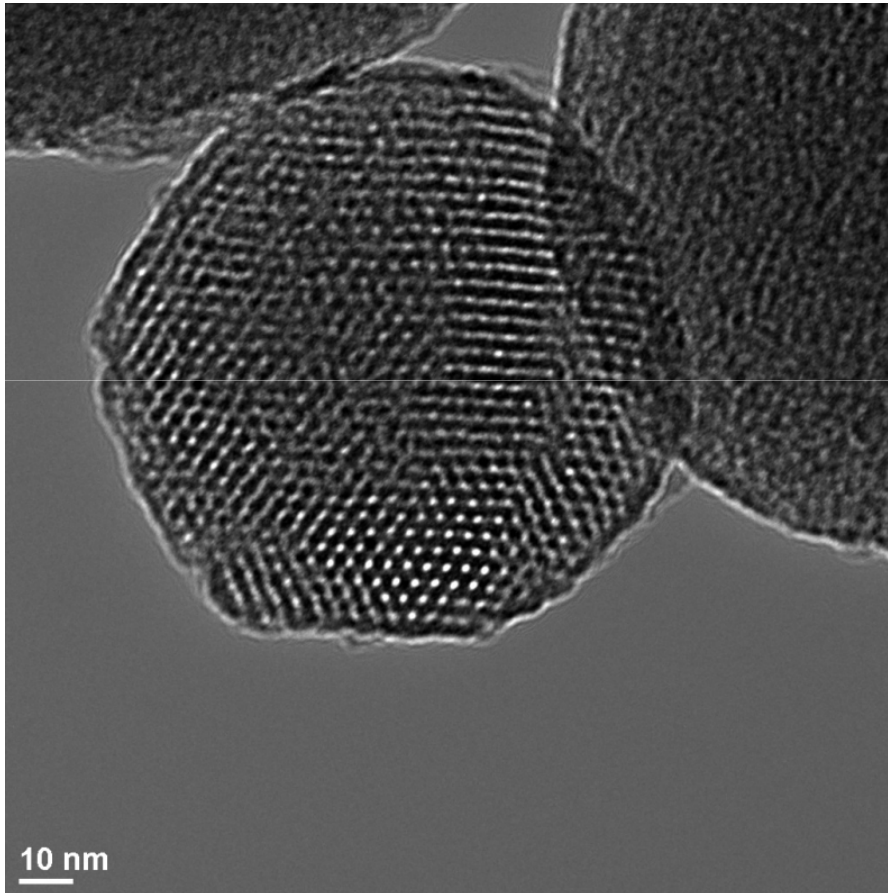
SAXS / WAXS Gold-Nanorods



SAXS / WAXS Gold-Nanorods (kolloidale Lösung)



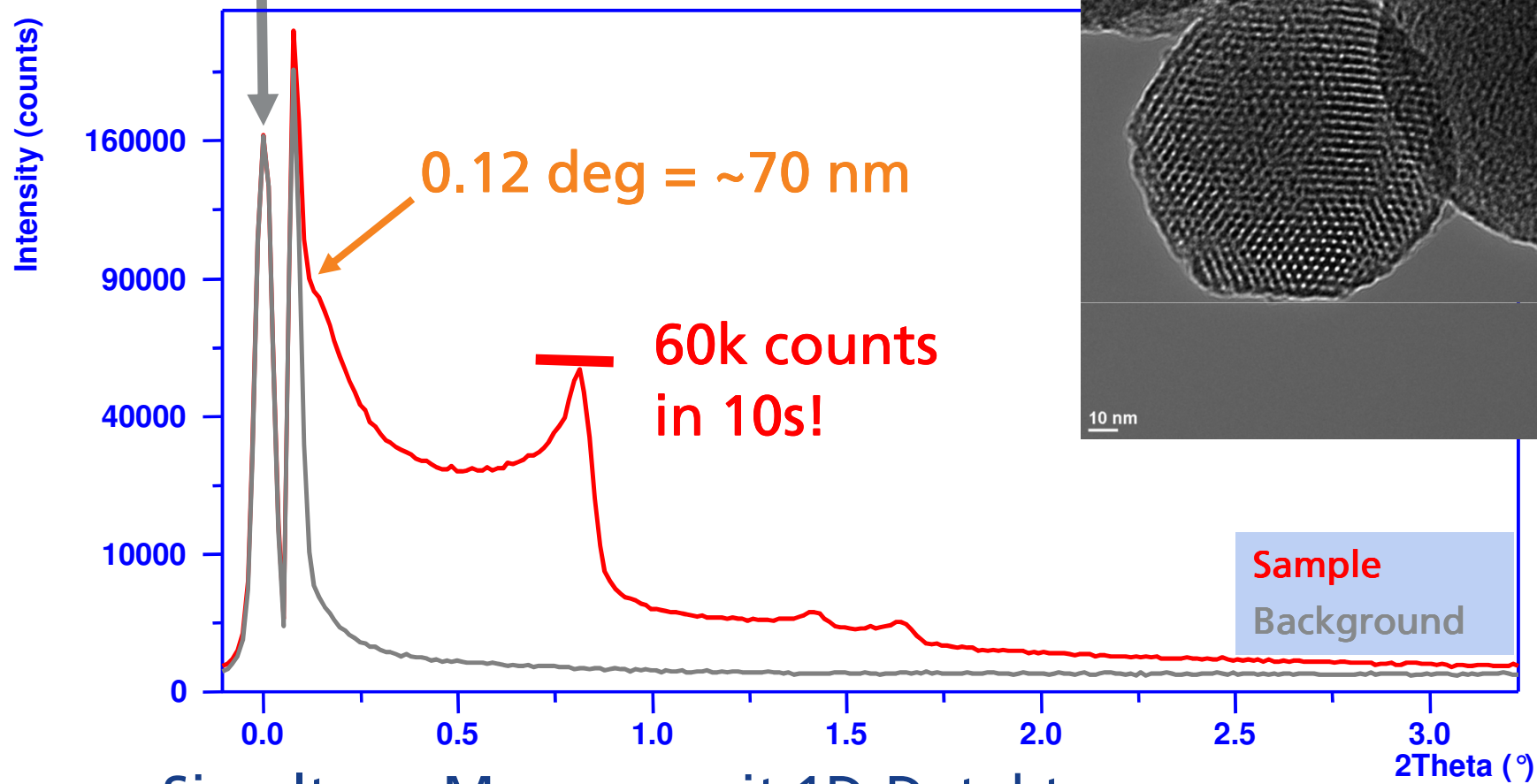
Beispiel 3: Mesoporöses Silica



- Nanopartikel (~100 nm) mit nanopöroser Struktur (~2 nm)
- Folienpräparation
- Simultan-Messung mit Lineardetektor
- Bestimmung der Partikelgröße
- Vergleich mit TEM-Daten

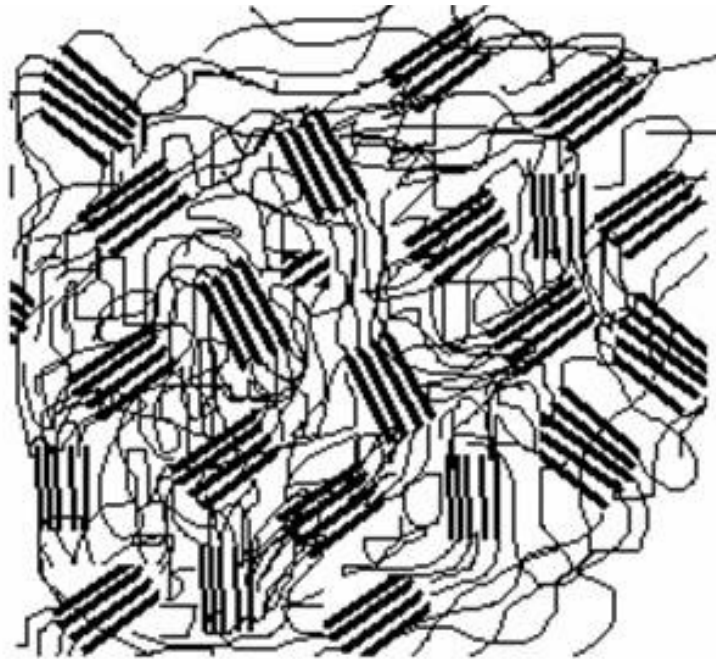
Mesoporöses SiO₂

Semitransparenter Beamstop



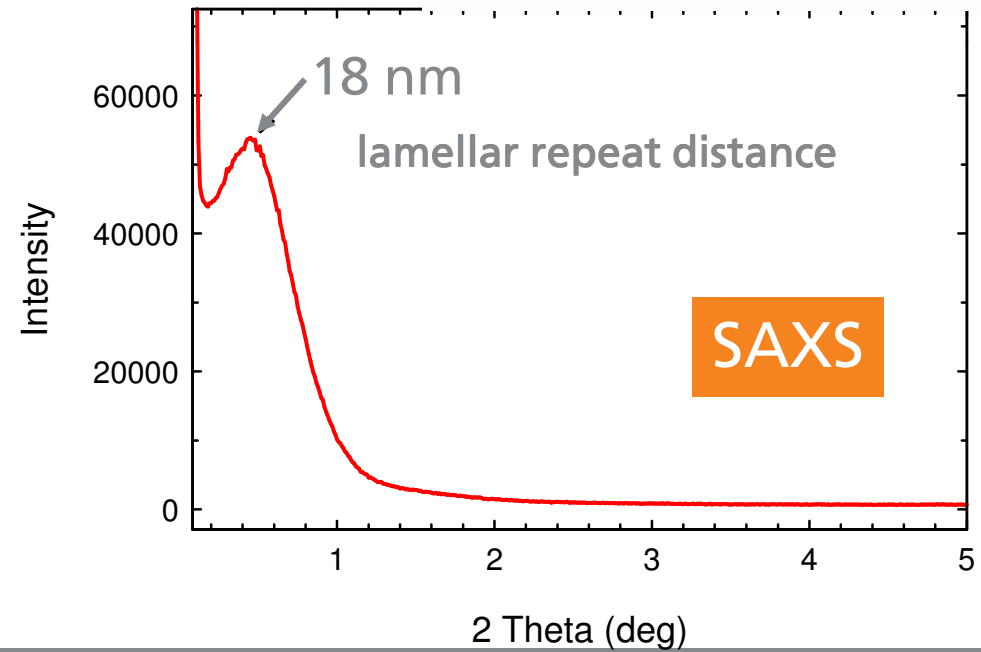
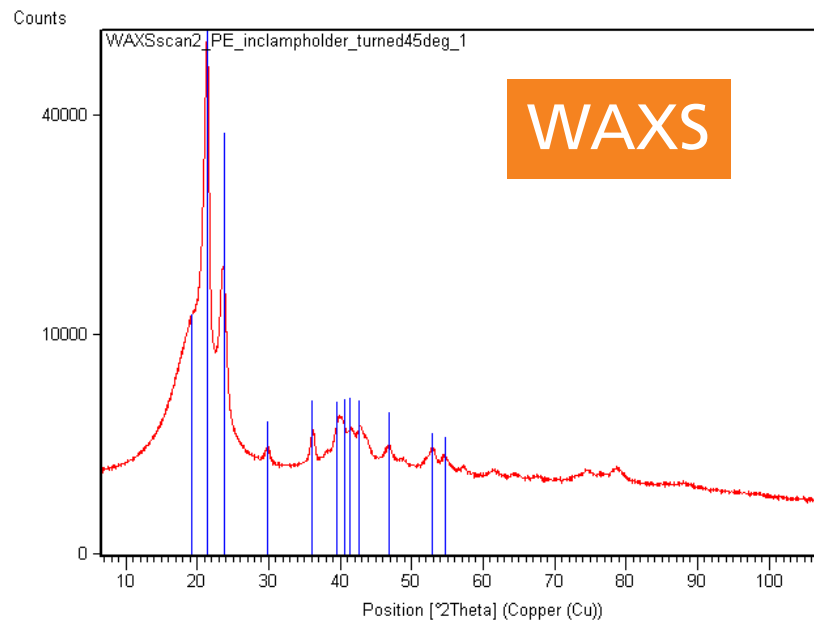
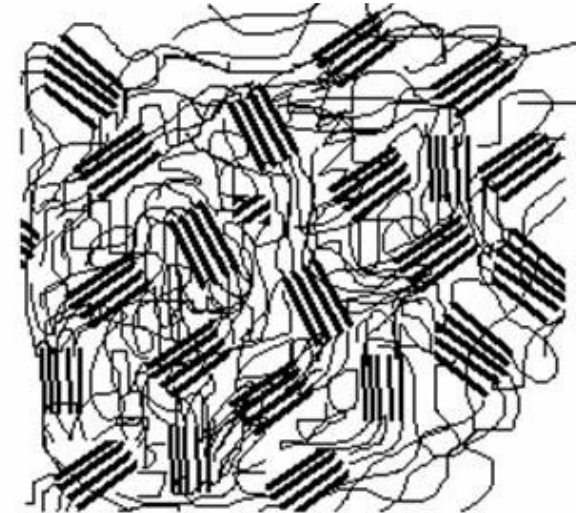
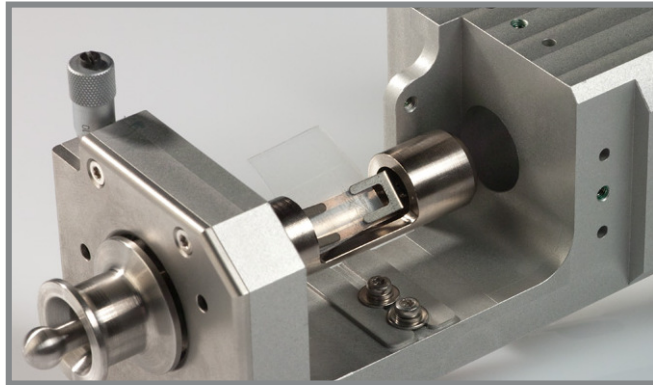
Simultane Messung mit 1D-Detektor

Beispiel 4: Polyethylen



- PE: komplexe Mischung aus lamellaren Kristalliten und amorpher Matrix
- Feste Probe (einfachste Präparation)
- Kombinierte SAXS/WAXS-Messung
- Bestimmung der Lamellendistanz

SAXS / WAXS Polyethylen



Zusammenfassung

- SAXS ist eine Methode zur Charakterisierung von Nanomaterialien im Bereich von 1 bis 100 nm
- Probenpräparation ist sehr einfach (im Vergleich zu TEM oder DLS)
- SAXS liefert Informationen über Partikelgrößen, Partikelverteilungen, Formen und innere Struktur
- SAXS kann sehr gut mit der Pulverdiffraktion in einem System kombiniert werden (SAXS/WAXS)
- Die Datenqualität eines Pulverdiffraktometers erlaubt die Auswertung sowohl von einfachen (Au, Si) als auch komplexen Systemen, z.B. Polymeren.