

Jahresbericht

Annual Report

2005

Leibniz-Institut für Neue Materialien

Ein Institut der Leibniz-Gemeinschaft

Saarbrücken

Inhaltsverzeichnis

	VORWORT	1
1	STATUSBERICHT	3
1.1	Finanz- und Ertragslage der Gesellschaft.....	3
1.2	Personalbestand.....	3
2	FORSCHUNGSARBEITEN	6
2.1	Abteilung Chemie und Technologie nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe	6
2.1.1	Physik und Chemie des Glases	6
2.1.1.1	Untersuchungen zur Anwendung von photokatalytischen Schichten auf keramischen Fliesen.....	6
2.1.1.2	Photodegradationsexperimente an photokatalytisch aktiven Beschichtungen auf keramischen Substraten	9
2.1.1.3	Herstellung von Mikrostrukturen durch thixotropes Prägen	10
2.1.1.4	Herstellung eines 5-Schicht-Systems auf einem Glassubstrat mit 80 % Reflexion durch nass-chemischen Dip-Coating-Prozess	11
2.1.1.5	Untersuchungen zur Kombination der Eigenschaften hochbrechend, kratzfest und photochrom in transparenten Sol-Gel-Beschichtungen	13
2.1.1.6	Bedruckung von Kunststoffsubstraten mit kratzfesten Nanomer®-Beschichtungen über das Tampondruckverfahren	15
2.1.1.7	Oberflächen- Modifizierung durch optische Nahfeld-Mikroskopie im Mikro -und Nanometerbereich.....	16
2.1.1.8	Fortschritte in der Entwicklung eines photosensitiven Nanokomposits für die Farbholografie	18
2.1.1.9	Synthese bimetallischer Nanopartikel	19
2.1.1.10	Entwicklung von mit Kohlenstoff-Nanoröhren modifizierten transparenten leitfähigen Schichten.....	21
2.1.2	Keramik	23
2.1.2.1	Sintern von nanoskaligem ZrO ₂ -Pulver	23
2.1.2.2	Der Einfluss des Dispergierzustandes auf die Eigenschaften von hochtemperaturfesten BN-Trennschichten	25
2.1.2.3	Hochskalierung der Synthese von Bariumtitanat-Nanopartikeln.....	28
2.1.2.4	Einfluss der Kettenlänge des Dispergiermittels auf die Gründichte von ZrO ₂ -Schichten	29
2.1.3	Nanomere	31
2.1.3.1	Beeinflussung der Glasübergangstemperatur in Polyurethanmaterial (PU-Material) durch nanopartikuläre Netzwerkbildner.....	32

2.1.3.2	Imprägnierung von Holz mit anorganisch-organischen Nanokompositen zur Verbesserung der Dimensionsstabilität	34
2.1.3.3	Untersuchungen zu hochbeständigen Antihafschichten mit hygienischer Wirkung	35
2.1.3.4	Chemikalienbeständigkeit von Nanomer®-Antihafschichten für industrielle Prozesse	38
2.1.3.5	Einfluss der Nanokompositierung auf die Abriebbeständigkeit transparenter PU-Beschichtungssysteme.....	39
2.1.3.6	Transparente optische Nanokomposite mit erhöhtem Brechwert durch den Einsatz von Nanopartikeln.....	41
2.1.3.7	Thermische Eigenschaften von Epoxy-Al ₂ O ₃ –Nanokompositen	43
2.1.3.8	Untersuchungen zu verschleißbeständigen tribologischen Beschichtungen auf Basis von Polyimid-Nanomeren®	46
2.1.3.9	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in UV-härtbaren Nanomer®-Beschichtungen	48
2.1.3.10	Untersuchungen zur chemischen Stabilität von Nanomer®-Antihafschichten gegen PU-Reaktivmassen.....	50
2.1.3.11	Strukturierte Nanopartikel für funktionelle transparente Beschichtungswerkstoffe	52
2.1.4	Verfahrenstechnik	54
2.1.4.1	Elektrochemische Synthese von metalloxidischen, leitfähigen Nanopartikeln	55
2.1.4.2	Einfluss der SiO ₂ -Konzentration auf die Korrosionsstabilität beschichteter Baustahlbleche	56
2.1.4.3	Einfluss der CeO ₂ -Konzentration auf die Korrosionsstabilität beschichteter AA2024T3 Substrate.....	57
2.1.4.4	Einführung moderner Methoden der Korrosionsprüfung: SVET, SKP, EIS	59
2.1.4.5	Screening von Oxidationskatalysatoren unter Einsatz von DTA/TG mit FTIR/MS-Kopplung	60
2.1.4.6	Kompositwerkstoffe auf Basis von Cellulosen, Cellulosefasern, Zucker und silikatischen Strukturen	61
2.1.4.7	Hochdurchsatz-Screening von Oxidationskatalysatoren	62
2.1.5	Kombinatorische Werkstoffentwicklung	64
2.1.5.1	Methodenentwicklung: Integration eines Greifer-gestützten Wiegesystems in einen Pipettierroboter sowie die Programmierung eines Softwareinterfaces	65
2.1.5.2	Methodenentwicklung: Automatisierte Tauchbeschichtung von flächigen Substraten	67
2.1.5.3	Optimierung und Suche nach neuen, verbesserten Korrosionsschutzlacken unter Einsatz kombinatorischer Methoden	68
2.1.6	Life Science	70
2.1.6.1	Untersuchungen zur kolloidalen Stabilität von mit Karminsäure markierten Silica-Nanopartikeln	71
2.1.6.2	Untersuchungen zur mikrobiziden Wirkung von Silber-Nanopartikeln.....	72

2.1.6.3	Biokompatible Modifizierung und Laser-Strukturierung von Glasoberflächen	74
2.1.7	Binder und Isolationswerkstoffe	77
2.1.7.1	Untersuchungen zur Härtungscharakteristik von Sol-Gel-basierten Bindemitteln unter Hydrothermalbedingungen.....	77
2.1.7.2	Umesterungsreaktionen am Sol-Gel-Bindemittel	79
2.1.8	Anwendungszentrum Neue Materialien für die Oberflächentechnik (NMO)	81
2.2	Abteilung Schichttechnologie	82
2.2.1	Gravurdruck von transparenten leitfähigen ITO-Strukturen	83
2.2.2	Durch nasschemische Verfahren hergestellte, neue, transparente, elektrisch leitfähige Oxidschichten	84
2.2.3	Elektrochrome Fenster mit dem Aufbau Nickeloxid-Titanoxid/ Gelelektrolyt/ CeO ₂ -TiO ₂	86
2.2.4	Charakterisierung von UV-gehärteten CeO ₂ -TiO ₂ -Schichten	88
2.3	Abteilung Nanokristalline Materialien und Schichtsysteme (CVD)	90
2.3.1	Funktionelle dünne Schichten über plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)	91
2.3.2	Entwicklung von nanokristallinen Kompositschichten durch Plasma CVD Verfahren	94
2.3.3	Biokompatible und photokatalytische TiO ₂ Beschichtungen mittels chemischer Gasphasenabscheidung	96
2.3.4	Eindimensionale Nanostrukturen als Bauteile von Gassensoren	98
2.3.5	Magnetische Kolloide durch thermische Zersetzung molekularer Alkoxide	101
2.3.6	Funktionalisierung von Keramikmembranen mittels chemischer Gasphasenabscheidung für den Einsatz in Gasseparationsprozessen	102
2.3.7	Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA, XPS): Beispiele für Elementare und chemische Bindungsanalyse	105
2.3.8	Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material	108
2.3.9	Phasenselektive Abscheidung von Vanadiumoxid-Verbindungen	110
2.3.10	Nanostrukturierte MOCVD-Schichten des Precursors [H ₂ AlO ^t Bu] ₂ sowie Laserinterferenzstrukturierung solcher Schichten für den Einsatz als „Nanoscapes“ zur Zelldifferenzierung	112
2.3.11	Reaktivität von Dithiolen-Ligand gegenüber Metallionen, insbesondere Lanthanoide	115
2.4	Methodische Bereiche	117
2.4.1	Chemische Analytik	117
2.4.1.1	Untersuchung zur Polymerisation von MPTS und Analyse von Reaktionsprodukten der Hydrolyse von MTEOS mittels NMR-Spektroskopie	117

2.4.1.2	Quantitative Analyse von Chlor mit ICP-AES	119
2.4.2	Mikroskopie und Röntgenanalytik	120
2.4.2.1	Separation quasiperiodischer Netzebenen-Strukturen aus HR-TEM-Bildern	121
2.4.2.2	Neue Möglichkeiten der Oberflächenabbildung in der Rasterelektronenmikroskopie	124
2.4.2.3	Charakterisierung und Vergleich von Vanadium-Oxid Schichten, hergestellt durch CVD	127
2.4.3	Werkstoffprüfung	132
2.4.3.1	Umbau einer Universalprüfmaschine zur Messung von Reibungskoeffizienten unter hohen Kräften	132
2.4.4	Mechanische Entwicklung	134
2.4.4.1	Bau einer automatisierten Flaschenzuführung	134
2.4.5	Elektronik	135
2.4.5.1	Walzentauchanlage für Folienproben	136
2.4.6	Modelling	137
2.4.6.1	Heterogene Multiskalenmodellierung von Nanokomposit-Materialien für den aktiven Korrosionsschutz	137
2.4.7	EDV-Dienstleistungen	139
2.4.8	Bibliothek	141
2.4.9	Patente	142
2.4.10	Kompetenzzentrum CC-NanoChem – Chemische Nanotechnologien für neue Werkstoffe	143
2.5	Laufende Doktorarbeiten (2005)	145
3.	PERSONALIA	147
4.	AKTIVITÄTEN DES INSTITUTS	150
4.1	Vorträge und Poster	150
4.2	Veröffentlichungen	160
4.3	Veranstaltungen, Messen	164
4.4	Kooperationen des INM mit saarländischen Forschungseinrichtungen	165
4.5	Kooperationen des INM mit weiteren Forschungseinrichtungen	165
4.6	Vorlesungen/Praktika	166
5.	KURATORIUM UND TECHNISCHER BEIRAT	167
6.	GERÄTEAUSSTATTUNG	168
7.	Organigramm.....	174

Table of Content

	PREFACE	2
1	STATUS REPORT	4
1.1	Financial and income situation of the company	4
1.2	Development of personnel	5
2	RESEARCH ACTIVITIES	6
2.1	Chemistry and technology of non-metallic inorganic materials	6
2.1.1	Physics and chemistry of glasses	6
2.1.1.1	Application of Photocatalytic Coatings on Ceramic Wall and Floor Tiles.....	6
2.1.1.2	Photodegradation-efficiency of photocatalytically active coatings on ceramic substrates.....	9
2.1.1.3	Production of Micropatterns by thixotropic Embossing	10
2.1.1.4	Production of an 80 % reflective coating with 5 interference layers on a glass substrate by a wet chemical method using dip coating	12
2.1.1.5	Investigations to combine the properties high refractive index, scratch resistant and photochromic in transparent sol-gel coatings	13
2.1.1.6	Printed Nanomer® hard coats on polymer materials by the pad printing process	15
2.1.1.7	Micro and Nano Surface Modifications Through Near Field Optical Microscope Probe-Surface Heat Transfer	16
2.1.1.8	Progress in the development of Photosensitive Nanocomposite Material for Color Holography	18
2.1.1.9	Synthesis of bimetallic nanoparticles	20
2.1.1.10	Development of carbon nanotube modified transparent conductive coatings	21
2.1.2	Ceramics group	23
2.1.2.1	Sintering of nano-scaled ZrO ₂ -Powder	23
2.1.2.2	Influence of state of dispersion on properties of BN mold release coatings	25
2.1.2.3	Upscaling of the synthesis for nanocalced barium titanate powder	28
2.1.2.4	Influence of the dispersing-agent chain length on the green density of ZrO ₂ -layers	29
2.1.3	Nanocomposites group	31
2.1.3.1	Influencing of the glass transition temperature in PU material by nanoparticulare network former	32
2.1.3.2	Impregnation of wood with inorganic-organic nanocomposite to increase of dimension stability	34
2.1.3.3	Investigations of highly abrasion resistant coatings with hygienic properties	35
2.1.3.4	Chemical resistance of anti-adhesive coatings for industrial processes	38

2.1.3.5	Influence on the abrasion resistance of transparent PU coating systems by incorporation of nanoparticles	40
2.1.3.6	Transparent optical nanocomposites with enhanced refractive index by application of nanoparticles.....	42
2.1.3.7	Thermal properties of Epoxy -Al ₂ O ₃ –Nanokomposites	44
2.1.3.8	Investigations on wear resistant tribological coatings based on Polyimide-Nanomers®.....	46
2.1.3.9	Relationship between structure and material properties of UV-curable Nanomer® coatings.....	48
2.1.3.10	Investigation of chemical stability of Nanomer®-based antiadhesive coatings against PU.....	50
2.1.3.11	Nanoparticles with core-shell structure for functional transparent coating material.....	53
2.1.4	Process engineering	54
2.1.4.1	Electrochemical synthesis of conductive metal oxide particles	55
2.1.4.2	Influence of the SiO ₂ concentration to the corrosion stability of coated mild steel sheets	56
2.1.4.3	Influence of CeO ₂ -concentration on the corrosion stability of coated AA 2024 T3 substrates	57
2.1.4.4	Introduction of modern corrosion test methods: SVET, SKP, EIS	59
2.1.4.5	Screening of oxidation catalysts by the use of DTA/TG coupled with FTIR/MS gas analysis	60
2.1.4.6	Composites based on cellulose, cellulose fibres, sugar and silica based structures	61
2.1.4.7	High-throughput screening of combinatorial oxidation catalysts	63
2.1.5	Combinatorial material development	64
2.1.5.1	Enhancement of a Liquid-Handling robot by integration of a weighing system and interface programming	65
2.1.5.2	Automated dip-coating of flat plates	67
2.1.5.3	Optimization and search for new corrosion protection lacquer by combinatorial methods	68
2.1.6	Life Science	70
2.1.6.1	Investigations in the colloidal stability of silica nanoparticles labeled with carminic acid	71
2.1.6.2	Investigations on the microbicidal effectiveness of silver nanoparticles	72
2.1.6.3	Biocompatible Modification and Laserstructuring on Glass Surfaces	75
2.1.7	Binder und Isolationswerkstoffe	77
2.1.7.1	Curing characteristics of sol-gel based binders under hydrothermal conditions	77
2.1.7.2	Transesterifications on Sol-Gel-binders	79
2.1.8	Application Center New Materials for Coating Technology (NMO)	81
2.2	Thin films technology	82
2.2.1	Gravure printing of transparent conducting ITO patterns	83
2.2.2	New transparent conducting oxide coatings by wet chemical processes	84

2.2.3	Electrochromic windows with the configuration nickel oxide-titanium oxide/ gel electrolyte/ CeO ₂ -TiO ₂	86
2.2.4	Characterization of UV-hardened CeO ₂ -TiO ₂ -coatings	88
2.3	Nanocrystalline Materials and Thin Film Systems (CVD)	90
2.3.1	Functional thin Films by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD)	91
2.3.2	Development of nanocrystalline composite films by plasma CVD Processes	94
2.3.3	Biocompatible and photocatalytic TiO ₂ coatings through chemical vapor deposition	96
2.3.4	One-dimensional Nanostructures as Gas-sensitive Devices	98
2.3.5	Magnetic Colloids by Thermal Decomposition of molecular Alkoxides	101
2.3.6	Fabrication and Characterization of Al ₂ O ₃ / ZrO ₂ Ceramic Membrane Systems	103
2.3.7	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA, XPS): Examples of Elemental and Chemical State Analyses	105
2.3.8	Lanthanide Containing Alkoxides	108
2.3.9	Phase selective Deposition of Vanadium Oxide Compounds	110
2.3.10	Nanostructured MOCVD films of the precursor [H ₂ AlO ^t Bu] ₂ and Laser interference structuring of such films for the use as “Nanoscapes” for cell-differentiation	112
2.3.11	Reactivity of dithiolene ligands towards metal and lanthanide ions	115
2.4	Methodological departments and groups.....	117
2.4.1	Chemical analytics	117
2.4.1.1	Examination of the polymerization of MPTS and analysis of the reaction products of the hydrolysis of MTEOS by NMR-spectroscop	117
2.4.1.2	Quantitative analysis of chlorine with ICP-AES	119
2.4.2	Electron microscopy and X-Ray methods	120
2.4.2.1	Separation of Quasiperiodic Lattice Fringe Structures from HR-TEM Images	121
2.4.2.2	New possibilities in surface analysis by Scanning Electron Microscopy	124
2.4.2.3	Characterization and Evaluation of vanadium – oxide layers processed by CVD	127
2.4.3	Material testing	132
2.4.3.1	Modification of an universal testing machine for measurements of the friction coefficient under high forces	132
2.4.4	Technical developments	134
2.4.4.1	Build for an automated bottle supply	134
2.4.5	Electro-technics	135

2.4.5.1	Roll coating equipment for foil samples	136
2.4.6	Modelling and Computational Intelligence	137
2.4.6.1	Heterogeneous Multiscale-Modelling of Nanocomposite Materials for Active Corrosion Protection	137
2.4.7	IT and EDP services	139
2.4.8	Library	141
2.4.9	Patents	142
2.4.10	CC-NanoChem – Network of Excellence for Chemical Nanotechnology	143
2.5	Current Thesis (2005)	145
3	PERSONNEL DATA	147
4	ACTIVITIES OF THE INSTITUTE	150
4.1	Lectures and posters	150
4.2	Publications	160
4.3	Events and shows	164
4.4	Cooperation of INM with research institutions in Saarland	165
4.5	Cooperation of INM with further research institutions	165
4.6	Lectures	166
5.	COMMITTEE AND TECHNICAL ADVISORY COUNCIL	167
6.	EQUIPMENT	168
7.	Organigram	175

Vorwort

Das Jahr 2005 war für unser Institut ein Jahr der Veränderungen. Mit dem Ausscheiden Prof. Helmut Schmidts, der das INM bis Mitte 2004 in seiner Arbeit als wissenschaftlicher Direktor entscheidend geprägt hatte, entschloss sich die Gesellschafterversammlung auch zur Neubesetzung der kaufmännischen Geschäftsführung. Außerdem stand die planmäßige Evaluierung durch den Senat der Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz auf dem Programm.

Der Anfang 2006 vorgelegte Evaluationsbericht betont die herausragende Stellung des Institutes bei den Arbeitsergebnissen, der Ausstattung, der Einwerbung von Drittmitteln, den Erfolgen beim Technologietransfer und der internationalen Zusammenarbeit. Daneben wurde aber auch auf die Notwendigkeit struktureller Veränderungen hingewiesen. Die Empfehlungen des Senates werden nicht nur von der neuen Geschäftsführung als Chance für eine langfristige Zukunftsperspektive verstanden, sondern auch von den Mitarbeitern aktiv unterstützt. Durch das neue Selbstverständnis der Geschäftsführung und mehr Verantwortung für den Einzelnen ist im ganzen Institut eine Aufbruchstimmung zu spüren, die Herrn Jochen Flackus und mir die Zuversicht gibt, die Neuaufstellung erfolgreich einleiten zu können.

Die besonderen Stärken des Institutes werden weiterhin prägend sein. Die Fokussierung auf chemische Routen der Materialsynthese war in den vergangenen Jahren bestimmend und wird es auch weiter bleiben, bietet die chemische Nanotechnologie doch ein enormes Potenzial für die Entwicklung und die industrielle Herstellung neuer Materialien.

Das Hauptaugenmerk der Arbeit lag daher auch 2005 in der Synthese, Verarbeitung und Anwendung von Partikeln im Nanomaßstab. Die gezielte Modifizierung der Partikeloberflächen mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen dient der Herstellung maßgeschneiderter Materialeigenschaften und ist in fast allen Arbeitsgruppen als Thema präsent. Die interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen den Gruppen ist dabei ausdrücklich hervorzuheben, was sich nicht zuletzt auch bei der Teilnahme an zahlreichen EU-Förderprogrammen zeigt. Allein in das vom INM geleitete MULTI-PROTECT-Programm sind direkt 4 Gruppen des Instituts eingebunden, bei CellPROM (Cell Programming by Nanoscaled Devices) sind es sogar 5. Ist bei diesen eher grundlagenorientierten Forschungsprogrammen vor allem die enge Zusammenarbeit der beschäftigten Chemiker, Physiker, Werkstoffwissenschaftler und Biologen ent-

scheidend, ist es bei den zahlreichen Entwicklungsprojekten, die im Industriesauftrag bearbeitet werden, die vertikale Interdisziplinarität, die den Erfolg unserer Arbeit ausmacht.

Der fachübergreifende Gedanke hat 2005 auch die Arbeit des bundesdeutschen Kompetenzzentrum CC-NanoChem bestimmt, das vom INM geleitet wird. Neben der Durchführung oder organisatorischen Unterstützung von vier internationalen Konferenzen wurde am INM eine Sommerschule zur Chemischen Nanotechnologie abgehalten und eine Reihe mit Tagesseminaren für Mittelständler eröffnet.

Auch wenn der Jahresbericht in diesem Jahr erstmals mit neuem Logo erscheint und sich das Institut einer neuen Öffentlichkeitsarbeit verpflichtet hat, so können durch Verpflichtungen aus Geheimhaltungsvereinbarungen nicht das gesamte Schaffen wiedergegeben werden.

Nichtsdestotrotz erwartet Sie auf den folgenden Seiten ein eindrucksvoller Einblick in die Tätigkeit unseres Instituts. Dafür danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, den Zuwendungsgebern, den Partnern aus Wirtschaft und Forschung und nicht zuletzt auch den Mitgliedern von Kuratorium und Wissenschaftlichem Beirat.



Prof. Dr. Michael Veith
(Wissenschaftlicher Geschäftsführer)

Preface

The year 2005 was a year of changes for our institute. After Prof. Schmidt's retirement from office, who worked as scientific director and CEO for the INM until the middle of last year, the company's general meeting also decided to replace the business management. Moreover, the evaluation by the Senat of the Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz was scheduled.

The evaluation report, submitted at the beginning of 2006, emphasises the outstanding position of the institute regarding the scientific out-come, the equipment, the raising of third party funds, the success in transferring technology and the standing in international cooperations. The necessity of structural changes was pointed out as well. The senat's advice is not only understood by the new management as an opportunity for a long-term future perspective, but it is also vividly supported by the employees. Due to the new self-understanding of the management and more responsibility for each individual staff member, an atmosphere of change can be felt in the whole institute, which gives Mr. Jochen Flackus and me the confidence to be able to introduce successfully our new orientation.

The special strengths of the institute will continue to be distinctive. The focussing on chemical routes of the material synthesis has been decisive in the past years and it will continue, as chemical nanotechnology offers an enormous potential for the development and the industrial production of new materials.

Our work in 2005 was mainly focussed on synthesis, processing and application of nanoscaled particles. The systematic modification of the particle surfaces with the quite different functional groups is used for the production of customised material properties and it is a central theme in almost all work groups. The interdisciplinary cooperation between the groups is to be emphasized to a great extent, within the institute and also is demonstrated outside the institute by the participation of the INM in various EU support programmes. Four groups of the institute are involved in the MULTIPROTECT program, the INM being the coordinator. And even five groups are involved in the CellPROM (Cell Programming by Nanoscaled Devices). The close cooperation of mainly chemists, physicists, materials scientists and biologists is decisive in the rather basic research oriented research programs, while the vertical interdisciplinarity guarantees our work's success in the various development projects for industry.

The multidisciplinary idea in 2005 was also important for the work of the national Competence Center Nanotechnology "CC-Nanochem", which is headed by the INM. The CC-Nanochem organised and supported four international conferences and a summer school dealing with chemical nanotechnology as well as a series of one-day seminars for medium-sized enterprises.

Even if this annual report is for the first time released with a new logo this year and the institute has committed itself to a new marketing strategy, the entire research work cannot be reported here due to the fulfillment of obligations from non-disclosure agreements.

Nevertheless, an impressive insight in the activities of our institute is compiled on the following pages. Special thanks to our employees, our sponsors, the partners from industry and research and, last but not least, to the members of the Board of Directors and the Scientific Board.

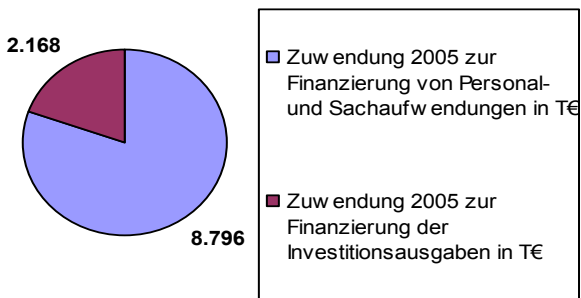


Prof. Dr. Michael Veith
(CEO/ Scientific Director)

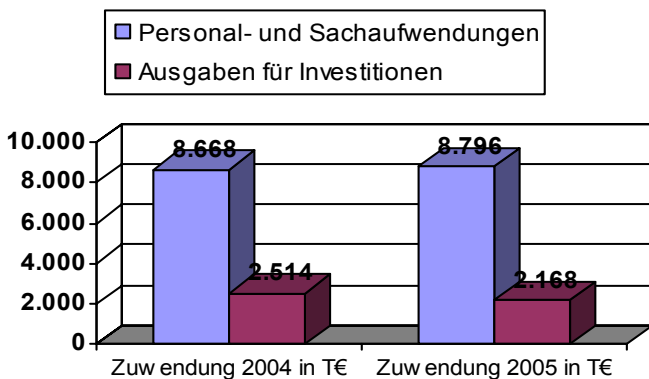
1 STATUSBERICHT

1.1 Finanz- und Ertragslage der Gesellschaft

Als Forschungseinrichtung der Leibniz-Gemeinschaft hat das INM auch im Haushaltsjahr 2005 eine gemeinsame Förderung durch Bund und Länder erhalten. Diese belief sich auf 10.964 T€; hiervon 8.796 T€ zur Finanzierung von Personal- und Sachaufwendungen sowie 2.168 T€ für erforderliche Neu- und Ersatzinvestitionen.



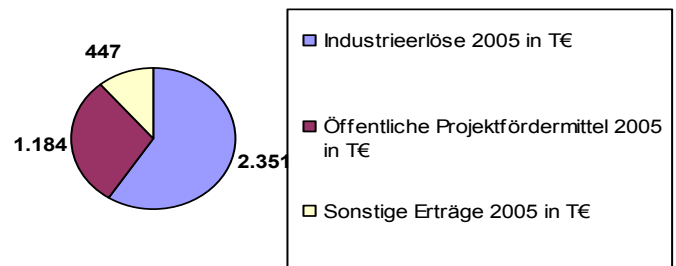
Bedingt durch das Auslaufen einer vereinbarten Sonderfinanzierung zum Aufbau neuer Technologiebereiche erfolgte im Haushaltsjahr 2005 eine um 218 T€ geringere Zuwendung als im Vorjahr 2004.



Das INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH – erreichte im Geschäftsjahr 2005 einen Gesamtumsatz in Höhe von 14.970 T€. Die Erträge aus der vorgenannten Zuwendung im Rahmen der Grundfinanzierung entsprechen somit rund 73% des Gesamtbudgets.

Im Geschäftsjahr 2005 erzielte das INM eigene Erlöse aus Forschung und Entwicklung, Patenten/Lizenzen

sowie anderer Erträge in Höhe von 3.982 T€ (Vorjahr: 3.371 T€). Die Industrieerträge beliefen sich hierbei auf 2.351 T€, dies entspricht einem Anteil in Höhe von 60% der Drittmittel. Im Rahmen öffentlicher Projektfinanzierungen erzielte das INM im Jahr 2005 Einnahmen in Höhe von 1.184 T€. Im EU-Projekt „Multiprotect“ ist das Leibniz-Institut für Neue Materialien Projektkoordinator und hat in dieser Funktion weitere 2.790 T€ Fördermittel der Europäischen Union vereinnahmt und an die entsprechenden Projektpartner weitergeleitet.

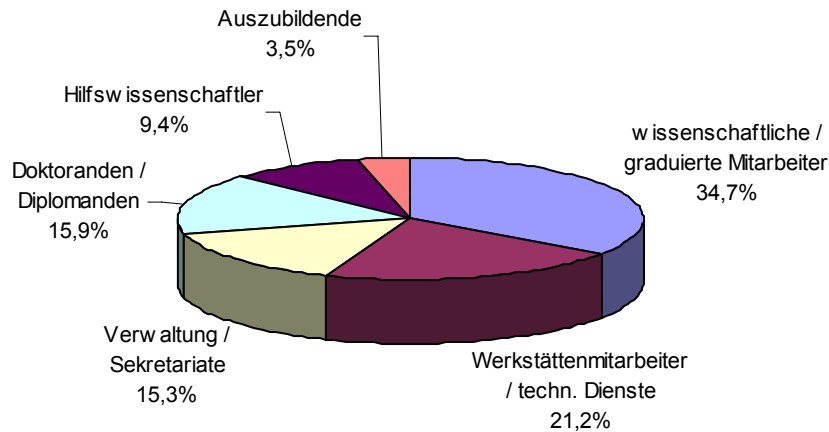


Während in den Vorjahren der Anteil der Industrieerlöse am Drittmittelaufkommen bei über 80% lag, ist für das Geschäftsjahr 2005 positiv festzustellen, dass zunehmend öffentliche Projektförderungen zur Gesamtfinanzierung des Instituts beitragen. Beides – Industrieaufträge und öffentliche Projektförderungen – darf nicht gegeneinander konkurrieren, sondern muss auch künftig in einem vernünftigen Verhältnis zueinander stehen.

1.2 Personalentwicklung

Das INM hat im Jahr 2005 seine Mitarbeiteranzahl gegenüber 2004 nahezu konstant gehalten. So waren Ende 2005 170 Mitarbeiter (145 Vollzeitäquivalente) gegenüber 169 Mitarbeiter (144 Vollzeitäquivalente) zu Ende 2004 beschäftigt. Dementsprechend ist auch die Verteilung der Mitarbeiter auf die verschiedenen Beschäftigtengruppen annähernd gleich geblieben. Insbesondere bei den Werkstättenmitarbeitern, dem technischen Service, der Verwaltung und den Sekretariatskräften, den Doktoranden und Diplomanden sowie den Hilfswissenschaftlern sind lediglich geringfügige Änderungen gegenüber dem Vorjahr festzustellen. Der Anteil der wissenschaftlichen und graduierten Mitarbeiter nahm gegenüber dem Vorjahr um 2,6 Prozentpunkte von 37,3 Prozent auf 34,7 Prozent ab; die Anzahl der Auszubildenden dagegen konnte von 3 auf 6 verdoppelt werden.

Personal nach Beschäftigtengruppen in 2005

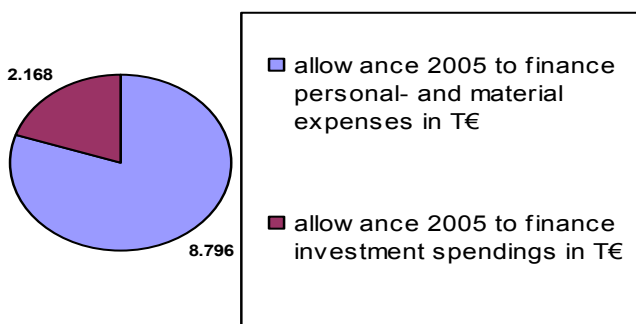


Der Anteil der drittmittelfinanzierten Beschäftigten (39 Beschäftigte, 35 Vollzeitäquivalente) entspricht dem Anteil der eigenen Erlöse am Gesamtumsatz.

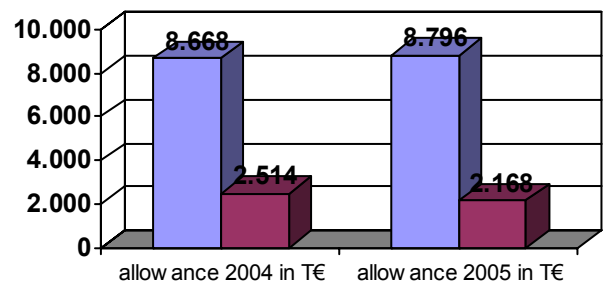
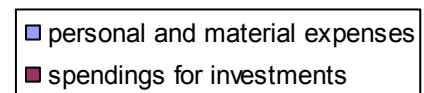
1 Status Report

1.1 Financial and income situation of the company

As a research institution of the Leibniz Community, the INM obtained a common delivery by our federation and countries also in the financial year 2005. These amounted to 10.964 T€, from that 8.796 T€ were used for financing personal and material expenses as well as 2.168 T€ for necessary new- and substitute investments.



In consequence of the feathering of an agreed special financing to build-up new areas of technology there was a lower allowance about 218 T€ in the financial year 2005 than in the preceding year 2004.



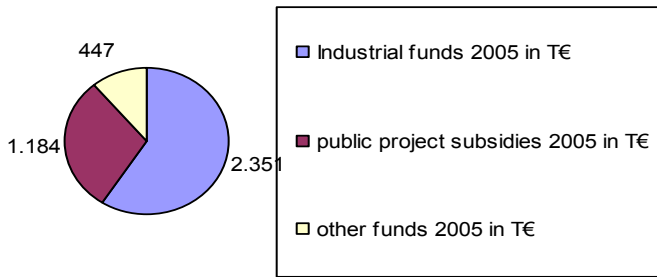
In 2005 the INM – Leibniz-Institute for New Materials – realized a total turnover amounting to 14.970 T€. The funds of the above named basic and special financing thus come up to circa 73% of the total turnover.

In 2005 INM reached own funds from research and development, from patents/licenses as well as from other third-party funds amounting to 3.982 T€ (preceding year 3.371 T€). At this the industrial funds reached 2.351 T€, this comes up to a proportion amounting to 60% of the third-party funds. In line with public project financing the INM realized funds amounting to 1.184 T€.

The INM is the project coordinator of an EU-project named "Multiprotect" and the company collected in this function another subsidies amounting to 2.790 T€ from

the European Union. These subsidies were transferred to the corresponding project partners.

didates and graduates as well as scientific assistants there are very small variations statable compared to the preceding year. The part of scientific and graduated employees was shortened about 2,6 percentage points from 37,3% to 34,7% but the number of apprentices were in contrast doubled from 3 to 6. The part of the third-party financed employees (39 employees, 35 full-time equivalents) is equal to the part of third-party funds at total turnover.



While the revenues of the industrial third-party funds were about over 80% in the preceding year, the INM could register positively an increase of public project subsidies to finance the Institute for 2005. Both – industrial orders and public project subsidies – must not compete against each other but has to be in a reasonable relationship to each other in the future.

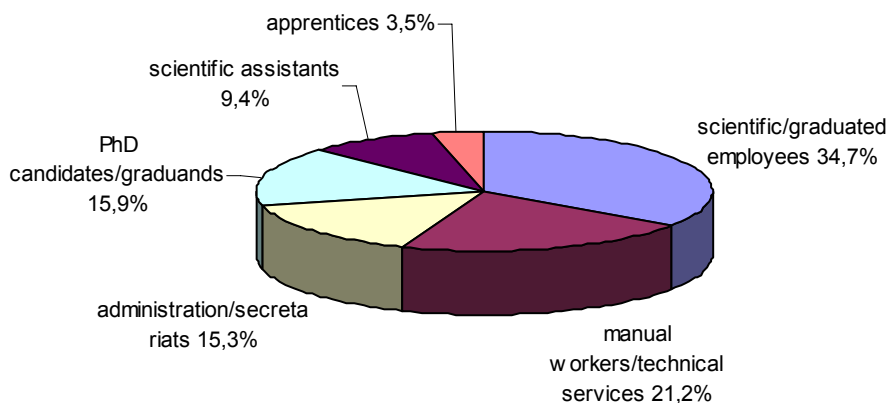
1.2 Development of personnel

In comparison to 2004 INM nearly kept his number of employees in 2005.

At the end of 2005 170 employees (145 full-time equivalents) worked at INM, compared to the preceding year with 169 employees (144 full-time equivalents).

According to this the spreading of employees to the different groups of employed persons was approximate. Particularly with regard to the manual workers, technical services, administration and secretariats, also PhD can-

Categories of employees 2005



2 FORSCHUNGSARBEITEN

2.1. Abteilung Chemie und Technologie nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe

Leitung: Prof. Dr. M. Veith

Die Forschungsabteilung FA I ist in den vergangenen Jahren mit derzeit acht Arbeitsgruppen zur größten des Institutes herangewachsen. Das gilt für die thematische Bandbreite und für die Mitarbeiterzahl, aber auch für die Erfolge bei der Einwerbung von industriellen Drittmitteln und dem erfolgreichen Technologietransfer. Beispielhaft ist hier die 2005 erfolgte Gründung der Bühler PARTEC GmbH in Saarbrücken zu nennen, die ein in der Keramikgruppe entwickeltes Verfahren zur Synthese und zur Deagglomeration von Nanopartikeln kommerziell umsetzt.

Dr. Steingröver, der zu Bühler PARTEC wechselte, übergab die Leitung der Gruppe Life Science an Dr. Gerbes. Seine Gruppe zählt ebenso wie die Bereiche Korrosionsschutz/ Katalyse und der kombinatorischen Werkstoffentwicklung zu den Ausbaubereichen der Abteilung.

Neben der Vielzahl von produktionsnahen Entwicklungen, wie etwa der Synthese verschiedener Nanopartikel im kg-Maßstab oder dem Aufbau von Beschichtungsanlagen, wurden auch im Grundlagenbereich wichtige Forschungsergebnisse erzielt. So wurden grundlegende Untersuchungen zur Farbholographie, zur Bedeutung des Dispergiermittels auf das Sinterverhalten von Formkörpern aus nanoskaligen Partikeln oder zum Einfluss von Nanopartikeln in Kompositen durchgeführt.

Die in der Gruppe Nanomere® entwickelten organisch-anorganischen Nanokomposite haben sich als so erfolgreich erwiesen, dass sie als Technologieplattform die Grundlage für eine Vielzahl von Projekten bilden. Dazu zählen neu entwickelte hocheffiziente Gleitschichten und transparente Hartstoffschichten.

Ein bedeutender Zuwachs in der apparativen Ausstattung konnte für die Korrosionsschutzgruppe realisiert werden. Durch den Einsatz neuer elektrochemischer Methoden wird die Früherkennung korrosionsbedingter Schwachstellen möglich - ein deutliches Plus im Wettbewerb mit anderen renommierten Forschergruppen.

Mit seinem Ausscheiden als wissenschaftlicher Geschäftsführer des Institutes gab Prof. Schmidt auch die Leitung der Forschungsabteilung 1 an Prof. Michael

Veith ab, der die Aufgaben bis zu einer Neuberufung der Professur übernimmt.

2.1.1 Physik und Chemie des Glases

Leitung: M. Mennig / P. W. Oliveira

Der Schwerpunkt der Arbeiten in der Gruppe „Glas und Optik“ lag auf der Entwicklung von optischen Werkstoffen für die Beschichtungstechnologie und Holographie. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um photopolymerisierbare hochbrechende Schichten zur Herstellung von Relief-Hologrammen durch thixotropes Prägen und um die Entwicklung von holographischen Materialien für den UV-Bereich, die auf Glas und Kunststoff appliziert werden können. Außerdem wurden grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiet der Farbholographie durchgeführt, wobei Gitterstrukturen mit hohem Beugungswirkungsgrad in der Nanometer-Schicht für Grün-, Blau- und Rot-Licht gespeichert wurden. Im Bereich transparenter und leitender Beschichtungen wurde durch den Zusatz von CNTs (Kohlenstoff-Nanoröhren) eine deutliche Verringerung des Widerstandes von ATO-Schichten erreicht, ohne die Transparenz der Schichten zu beeinträchtigen.

Die Technik zur Herstellung GRIN-strukturierter Diffuser für Display- und Projektionsanwendungen wurde durch Material-Optimierung und eine Strategie zur Qualitätssicherung ebenfalls verbessert.

Im Rahmen von öffentlich geförderten, europäischen Projekten wurden Barriereschichten und photokatalytische hybride Beschichtungsmaterialien untersucht. Außerdem wurden die Meilensteine von einigen laufenden Industrieprojekten erfolgreich abgeschlossen.

2.1.1.1 Untersuchungen zur Anwendung von photokatalytischen Schichten auf keramischen Fliesen

Die Anwendung der am INM entwickelten stackbrandfähigen, transparenten Zweischicht Systeme mit photokatalytischen TiO₂-Nanopartikeln wurde auf keramischen Substraten in der Form von Fliesen untersucht. Die hohe Hydrophilie photokatalytischer Oberflächen ermöglicht die Anwendung als sog. „selbstreinigende“ Beschichtungen. Die Schichten waren farblos und hochtransparent, die natürliche Farbigkeit der Substrate wurde nicht beeinflusst. Die Schichten wiesen für ein nicht optimiertes System eine sehr gute Scheuerbeständigkeit auf.

Application of Photocatalytic Coatings on Ceramic Wall and Floor Tiles

During the stay of a guest scientist (C.Bordes) from the Spanish ceramics research institute ICT at INM, the application, efficiency and durability of INM's photocatalytic coating system has been checked systematically. On different kinds of porcelain tiles as well as on traditional wall and floor tiles, the stack curable two layer system

was successfully applied without major optimization steps by spray coating and cured at temperatures around 450 °C. On all tested substrates the coatings were colorless and transparent. The color co-ordinates were determined before and after the coating, the color difference was determined as ΔE (see German text for formula). The changes were very small, in most cases ΔE was below 1.

After curing, the coatings exhibited contact angles towards water between 10° and 23°. After activation with UV-light, all coatings showed superhydrophilicity after less than 10 min. The coatings were rather durable for non optimized systems; repeated scratch tests by a crock meter with the rough side of ScotchBrite sponges with 145 g load followed by re-activation phases of 18 hrs UV-irradiation (please refer to Fig. 1) were executed. As the rather high contact angles immediately after the crock meter cycles was reduced in most cases to superhydrophilicity with UV-irradiation, we assume that the loss of superhydrophilicity in the tests was mainly due to residues of the sponge material on the surface, which was photocatalytically degraded in the re-activation phases.

Einleitung

Anatas, eine Modifikation des Titandioxid (TiO_2) ist ein Halbleitermaterial und wird durch Bestrahlung mit UV-Licht zur sog. Photokatalyse angeregt. Diese beruht auf der Bildung von Ladungsträgern im TiO_2 . Wenn diese an die Oberfläche des TiO_2 wandern, wird ein Oxidationspotential mit ca. 3,2 eV erzeugt. Dieses Potential ist groß genug, um praktisch alle Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu ermöglichen. Verschiedene Anwendungen in Richtung selbstreinigende, mikrobizide und beschlagfreie Oberflächen sind mittlerweile entwickelt worden.

Im INM wurden in der Vergangenheit Doppelschichtsysteme mit einer Sperrschicht und einer photokatalytisch aktiven Schicht entwickelt, welche als nacheinander aufgetragen und anschließend in einem Schritt thermisch verdichtet werden (Stack-Brandfähigkeit).

Zielsetzung

Im Rahmen des Aufenthaltes einer Gastwissenschaftlerin des spanischen Keramikforschungszentrums ITC sollte die Eignung der im INM entwickelten Photokatalytischen Systeme zur Verwendung auf keramischen Fliesen untersucht werden. Dazu sollte ein Standardsystem des INM mit einem möglichst geringen Organik-Anteil verwendet werden.

Ergebnisse

Als Substrate wurden verschiedene technisch relevante Fliesenmaterialien verwendet. Neben herkömmlichen glasierten Wand- (im folgenden als WF abgekürzt) bzw. Bodenfliesen (BF) fanden mehrere Sorten Porzellanfliesen Verwendung, welche sich besonders für einen Außeneinsatz eignen (kein poröser Scherben, keine Wasseraufnahme, Frostbeständigkeit etc.). Die Porzellanfliesen unterschieden sich vor allem in der Art der Nachbehandlung der Oberfläche. Neben nicht weiter bearbeitetem Porzellan (UP) fanden satinierte Porzellanfliesen (SP), polierte Porzellanfliesen (PP), glasierte Porzellanfliesen (GP) sowie dünn glasierte Porzellanfliesen (DGPI und DGPII) Verwendung.

Als Binderschicht wurde ein Nano-Bindersystem auf der Basis von Methyltriethoxysilan, Tetraethylorthosilikat und wässrigem Kieselsol verwendet. Dieses wurde durch Sprühen aufgetragen und bei max. 80 °C angetrocknet. Nanopartikuläre Anatas TiO_2 -Pulver wurden über einen Fällungsprozess ausgehend von Titanalkoholaten in der hergestellt. Das synthetisierte Pulver lag nach einer Lyothermalbehandlung in der Form von Anatastkristallen mit Partikelgrößen um 5 nm vor. Diese Pulver wurden durch Zugabe von Organo-Siloxanen oberflächenmodifiziert und aus einer organischen Lösung aufgesprüht. Die erhaltenen Schichten wurden nach kurzem Ablüften bei Temperaturen um 450 °C gehärtet.

Kennzeichen der photokatalytischen Eigenschaften von Titanoxid sind die Zersetzung organischer Stoffe durch „kalte“ Oxidation sowie das Auftreten von Superhydrophile, d.h. die Oberflächenenergie einer aktiven photokatalytischen Titandioxidoberfläche verändert sich im Sinne einer extremen Erhöhung der Affinität zu Wasser. Aufgebrachte Wassertropfen zerfließen zu einem dünnen Film. Daher wird als leicht zugängliches Maß für die photokatalytische Aktivität der Kontaktwinkel zwischen der Oberfläche und aufgetragenen Wassertropfen bestimmt. Auf wasserabstoßenden Oberflächen werden Tropfen mit hohen Kontaktwinkeln gebildet, da somit die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche minimiert wird. Je hydrophiler die Oberfläche wird, desto größer wird die Kontaktfläche des Wassertropfens, der Kontaktwinkel sinkt. Bei Werten des Kontaktwinkels von kleiner 10° ist eine für die Selbstreinigung hinreichende Hydrophilie erreicht. Kleinere Werte können zudem nur mit zunehmender Ungenauigkeit bestimmt werden, so dass eine willkürliche Schranke für das Erreichen der Superhydrophilie bei Werten $< 10^\circ$ gesetzt. Die Kon-

taktwinkel der unbeschichteten Substrate liegen zwischen 33° (WF) und 53° (PP).

Bei einigen der verwendeten, unbeschichteten Substrate wurde durch eine UV Bestrahlung in einem Sonnensimulator, Typ Erichsen Solarbox 3000e, nach 17 h eine Verringerung des Kontaktwinkels gemessen werden, allerdings wurde nie Superhydrophilie erreicht. Auf satinierten Porzellanfliesen wurde mit 23° (ausgehend von 41°) der niedrigste Wert bestimmt. Der höchste Wert wurde auf einer unbeschichteten glasierten Porzellanfliese mit 43° (von 53° ausgehend) bestimmt. Auf der dünn glasierten Porzellanfliese DGP I wurde im Rahmen der Messgenauigkeit keine Verringerung des Kontaktwinkels auch nach 17h Bestrahlung bestimmt.

Nach Beschichtung und Aushärtung liegen die Kontaktwinkel zwischen 10° (PP) und 23° (GP). Für alle verwendeten Substratmaterialien wurden nach der Herstellung durch eine UV-Bestrahlung innerhalb von weniger als 10 min ein Kontaktwinkel $<10^\circ$ erreicht.

Als ein Maß für die Beständigkeit der Beschichtungen wurde die Scheuerbeständigkeit der Schichten bestimmt. Dazu wurde die Oberfläche der Fliese in einem Crockmeter mit Scheuerseite eines ScotchBrite Schwammes unter Belastung durch 145 g für 100, 300 und 500 Zyklen bestimmt. In allen Fällen wurden nach der Belastung mit 100 Zyklen erheblich gestiegene Kontaktwinkel zwischen 47 und 57° gemessen. Nach einer anschließenden einstündigen Bestrahlung mit UV-Licht wurden Werte um 15° bis 20° erreicht. Eine weitere Bestrahlung über Nacht (insg. 18 h) führte zu Werten unter 10° . Nach weiteren 200 Zyklen Crockmeter-Belastung traten bei einigen Substraten (GP, PP, DGP II) Werte des Kontaktwinkels auf, die auch nach 18h Bestrahlung nur noch bis auf 12 bis 16° verringert werden konnten, wohingegen bei 3 Substraten (UP, SP, DGP I) auch nach 500 Zyklen und anschließender 18-stündiger Bestrahlung noch Werte unter 10° bestimmt wurden (vgl. auch Bild 1). Auf UP und DGPI wurden auch nach 700 Zyklen auch mikroskopisch keine Kratzspuren gefunden werden. Aus Zeitgründen konnten die Untersuchungen nicht weitergeführt werden.

Aufgrund des charakteristischen Verlaufes der Kontaktwinkel nach Crockmeter-Belastung und nachfolgender länger andauernder Bestrahlung, ist anzunehmen, dass die Werte nicht durch eine Verschlechterung oder einen Abtrag der Schicht erzeugt werden, sondern durch Anlagerungen des Schwammmaterials auf der Oberfläche, welches auf Grund seiner organischen Natur photokatalytisch abgebaut wird.

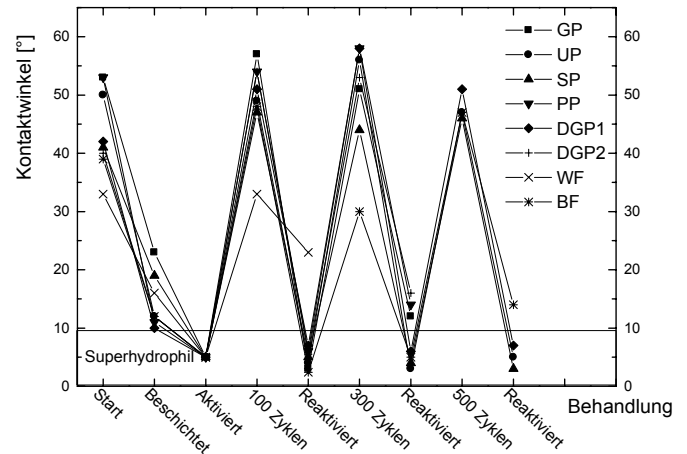


Bild 1: Veränderungen des Kontaktwinkels nach wiederholter Crockmeter-Belastung mit nachfolgender UV-Aktivierung über jeweils 18 h.

Figure 1: Changes of the contact angle due to repeated crock meter tests followed by consecutive re-activation with UV light over 18 hrs.

Zur Beurteilung der Transparenz und Farblosigkeit der Beschichtungen sowie möglicher Wechselwirkungen zwischen Schicht und Substratmaterial wurden die Farbwerte L^* , a^* und b^* jeweils vor (Indices u) und nach der Beschichtung (Indices b) bestimmt und die Differenz

$$\Delta E = \sqrt{\left((L_b^* - L_u^*)^2 + (a_b^* - a_u^*)^2 + (b_b^* - b_u^*)^2 \right)}$$

bestimmt. Bei UP wurde mit $\Delta E = 1,7$ der größte Wert gemessen in allen anderen Fällen lagen die Werte zwischen $0,3$ (DGP II, WF) und $1,0$ (PP). Die Veränderung des Farbwertes lag somit in einem Bereich der kaum wahrgenommen werden konnte.

Die Ergebnisse der durchgeführten ersten Untersuchungen deuten auf eine Eignung des photokatalytischen Schichtsystems für Anwendungen im Bereich Baukeramik hin. Weitergehende Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit von Schicht und Wirkung sind allerdings notwendig.

Bearbeiter: Carmen Bordes – Instituto de Tecnologia Ceramica – Castellon – Spanien
Dr. Thomas S. Müller

Förderung: Provinzregierung Valencia – Spanien und Institutionelle Förderung

2.1.1.2 Photodegradationsexperimente an photokatalytisch aktiven Beschichtungen auf keramischen Substraten

Ein am INM entwickeltes, stackbrandfähiges, transparentes Zweischicht-System mit TiO_2 -Nanopartikeln wurde hinsichtlich seiner photokatalytischen Aktivität auf verschiedenen keramischen Substraten untersucht. Im Vordergrund stand insbesondere das Ausbleichen von organischen Farbstoffen. Alle getesteten Schichten weisen eine deutliche photokatalytische Aktivität auf.

Photodegradation-efficiency of photocatalytically active coatings on ceramic substrates

In the past few years, there is a growing interest on easy to clean- or self-cleaning- surfaces as well as on the exciting possibility to degrade organic pollutants by (sun) light. It has been shown, that TiO_2 seems to be one of the most promising materials to fulfill both demands. By irradiation with UV-light and in presence of a certain humidity, reactive OH-species are generated at the TiO_2 surface which - on the one hand - lead to a superhydrophilic surface and - on the other hand - degrade organic pollutants. These properties may be of great use when applied onto ceramic substrates such as tiles for example. Therefore we coated eight different ceramic substrates with a stack-curable, transparent two-layer system with TiO_2 nanoparticles within the top layer. We designed a photoreactor for the use of liquids (figure 1) and tested the photocatalytical activity of the coated samples for the degradation of organic dyes, especially methylene blue (MB) and compared it with the degradation by photolysis on uncoated substrates. As can be seen in figure 2, the expression for the degradation just by photolysis follows a kinetic of zero order, whereas the degradation by photocatalysis follows a kinetic of first order.

Einleitung

In den letzten Jahren steigt das öffentliche und wirtschaftliche Interesse an leicht zu reinigenden und selbstreinigenden Oberflächen, sowie an der Möglichkeit, Schadstoffe mithilfe von (Sonnen-)Licht abzubauen. Intensive Forschung auf dem Gebiet der Photokatalyse hat gezeigt, dass Titandioxid (TiO_2) in der Modifikation Anatas eines der dazu am besten geeigneten Materialien ist. Durch Bestrahlung mit UV-Licht und einer hinreichenden Feuchtigkeit bilden sich am TiO_2 reaktive OH-Gruppen, die einerseits eine superhydrophile Oberfläche bewirken und zum anderen durch oxidative Prozesse organische (Schad-)Stoffe abbauen.

Zielsetzung

Im Rahmen des Forschungsaufenthaltes der Gastwissenschaftlerin Frau Carmen Bordes vom spanischen Keramikforschungszentrum ITC am INM, sollte die prinzipielle Eignung und Effektivität der am INM entwickelten photokatalytisch aktiven Systeme als Beschichtung keramischer Substrate überprüft werden.

Ergebnisse

Als Substrate wurden verschiedene technisch relevante Fliesenmaterialien verwendet. Neben herkömmlichen glasierten Wand- (im Folgenden als WG abgekürzt) bzw. Bodenfliesen (FG) fanden mehrere Sorten Porzellanfliesen Verwendung, welche sich besonders für einen Außeneinsatz eignen (kein poröser Scherben, keine Wasseraufnahme, Frostbeständigkeit etc.). Die Porzellanfliesen unterschieden sich vor allem in der Art der Nachbehandlung der Oberfläche. Neben nicht weiter bearbeitetem Porzellan (PM) fanden satinierte Porzellanfliesen (PS), polierte Porzellanfliesen (PP), glasierte Porzellanfliesen (PG) sowie dünn glasierte Porzellanfliesen (PTG I und PTG II) Verwendung. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde ein am INM entwickeltes Zweischichtsystem (s. JTB 2005, Dr. Thomas S. Müller) eingesetzt.

Zur Durchführung der Photodegradationsexperimente auf diesen Substraten wurde zunächst ein Reaktor entwickelt (Bild 1), der dicht mit den Substraten schließt und in einem sogenannten Suntester (Fa. Erichsen, Typ: Solarbox 522/3000e) untergebracht werden kann. Getestet wurde insbesondere der Abbau von Methylenblau (MB) in einer wässrigen Lösung. Die Ausgangskonzentration betrug jeweils 10 ppm, das eingesetzte Gesamtvolumen 28,3 ml bei einer benetzten Fläche von 28,3 cm². Auf eine obere Abdeckung des Reaktors wurde aus zwei Gründen verzichtet: zum einen hätte als Abdeckung ein UV-durchlässiges Spezialglas genutzt werden müssen, zum anderen hätte – durch kondensierenden Wasserdampf – keine homogene und reproduzierbare Bestrahlung der Probe erreicht werden können. Der durch die Bestrahlung (Gesamtintensität: 500 W·m⁻²) herbeigeführte Wasserverlust wurde durch Wägung vor und nach dem Experiment bestimmt und ausgeglichen. Anschließend wurde die Farbstoffkonzentration mittels eines UV-Vis Spektrometers (Fa. Varian, Typ: Cary 300) bestimmt.



Bild 1: Photoreaktor, welcher für die Photodegradationsexperimente auf keramischen Substraten entwickelt wurde.

Figure 1: Photoreactor which was developed for the photodegradation-experiments on ceramic substrates.

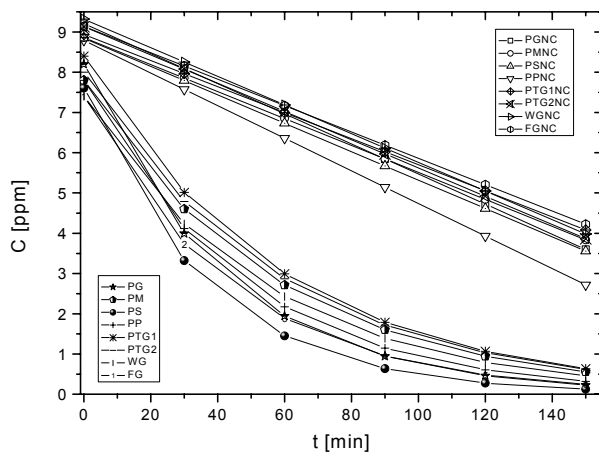


Bild 2: Photodegradation von Methylblau an jeweils acht verschiedenen beschichteten und unbeschichteten keramischen Substraten. Die Verbindungslinien sind als Erkennungshilfe eingezeichnet.

Figure 2: Photodegradation of methylene-blue by eight different coated and uncoated ceramic substrates, respectively. The lines are only guide to the eyes.

Es wurden Degradationsexperimente an acht verschiedenen, beschichteten, keramischen Fliesen durchgeführt, wobei von jedem Substrat auch eine unbeschichtete Vergleichsprobe getestet wurde. Die Ergebnisse sind in Bild 2 zusammengefasst. Bei den unbeschichteten Substraten (gekennzeichnet durch „NC“) erkennt man eine lineare Abnahme der Farbstoffkonzentration mit der Bestrahlungsdauer, welche als Ausdruck mit einer Kinetik nullter Ordnung über $C = C_0 + k \cdot t$ dargestellt werden kann und durch Photolyse des Methylblau durch das hochenergetische UV-Licht hervorgerufen wird. Bei den beschichteten Substraten ist die Konzentrationsabnahme als Funktion der Bestrah-

lungsdauer generell deutlich größer und kann als Ausdruck der Form $C = C_0 \cdot \exp(k \cdot t)$ dargestellt werden (Kinetik erster Ordnung).

Bearbeiter: Carmen Bordes – Instituto de Tecnologia Ceramica – Castellon – Spanien
Karsten Moh

Förderung: Provinzregierung Valencia – Spanien und Institutionelle Förderung

2.1.1.3 Herstellung von Mikrostrukturen durch thixotropes Prägen

Unter Verwendung eines Prägesols auf Basis von MPTS-modifiziertem Böhmit gelang in einem One-Step-Verfahren die Herstellung von Hologrammen durch Prägen in einen thixotropen Lack. Die $Al(O(OH))$ -Nanopartikel werden für die thixotropen Eigenschaften des Sols verantwortlich gemacht und prädestinieren es zur Herstellung von Mikrostrukturen. Aufgrund der hohen Scherspannung während des Prägevorgangs fließt das Sol in die abzuformenden Strukturen. Nach dem Entfernen des Prägestempels bleiben die replizierten Strukturen erhalten und können anschließend durch eine UV-Härtung fixiert werden.

Production of Micropatterns by thixotropic Embossing

The production of holograms by thixotropic embossing in a one-step-process could be achieved by the use of a MPTS-modified Boehmite based sol. The $Al(O(OH))$ -nanoparticles are responsible for the thixotropic properties of the sol and thus enable for the production of microstructures. The high shear stresses during the embossing process cause the sol to flow into the structures. After removing the stamp, the replicated structures remain in shape and can be fixed by a subsequent UV irradiation.

Einleitung

Bei der Herstellung, bzw. Replikation von Mikrostrukturen spielen Walzenprägeverfahren („Embossing“) eine wichtige Rolle. Man unterscheidet dabei das Heißprägen, das Reaktivprägen und das Prägen thixotroper Lacke. Bei den ersten beiden Verfahren sind die langen Prozesszeiten und die Ungenauigkeiten der abgeformten Strukturen von großem Nachteil. Gründe hierfür sind einerseits lange Aufheiz- und Abkühlphasen und die damit verbundenen hohen Rückstellkräfte beim Heißprägen. Beim Reaktivprägen muss andererseits der Beschichtungsfilm ausgehärtet werden, solange sich der Stempel im Film befindet. Beim Prägen thixotroper Lacke bleibt dagegen das Oberflächenrelief aufgrund der thixotropen Rheologie nach dem Entfernen des Stem-

pels erhalten, und eine anschließende UV-Härtung fixiert die Strukturen. Weitere Vorteile sind, dass bei Raumtemperatur geprägt werden kann, und dass die Prägung nicht unmittelbar nach der Beschichtung erfolgen muss.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Hologrammen mit einer Folienbeschichtungsanlage mit integrierter Prägeanlage. Hierzu wurde zunächst ein Nanokomposit mit thixotropen Eigenschaften entwickelt, dessen Prozessierung im sogenannten One-Step-Verfahren möglich war. Das heißt, dass Applikation, Trocknung, Walzenprägung und UV-Härtung In-Line und kontinuierlich an der Anlage erfolgen konnten.

Ergebnisse

Als Substrat kam eine PET-Folie zum Einsatz, die zunächst durch einen herkömmlichen Rakelprozess mit dem Nanokomposit beschichtet wurde. Anschließend fand eine Umlufttrocknung statt. Im Anschluss daran folgte das Prägen der holographischen Strukturen mit Hilfe eines Walzenprägesystems. Die nachfolgende UV-Härtung fixierte die zuvor geprägten Mikrostrukturen.



Bild 1: Geprägte holographische Struktur, welche im One-Step-Verfahren hergestellt wurde.

Figure 1: Embossed holographic structure produced with one-step-process

Als Maß für die Brillanz der geprägten Hologramme diente eine Messung der Leuchtdichte. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Leuchtdichtemessung, welche mit einem Colorimeter (BM-7 Fast) der Firma TopCon gemessen wurden.

Probe	Leuchtdichte [cd/m ²]
1	299
2	268
3	357
4	320
5	298
Mittelwert	308

Tabelle 1: Gemessene Werte der Leuchtdichte

Table 1: Measured values of the luminance

Im Mittel betrug die Leuchtdichte der geprägten Hologramme 308 cd/m². Dieselbe Messung ergab bei einer spiegelnden Oberfläche einen Wert von 900 cd/m², welcher theoretisch als absoluter Maximalwert anzusehen ist. Somit erreichten die hergestellten Strukturen ca. 34 % des theoretischen Maximums.

Mit Hilfe dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Mikrostrukturen im One-Step-Verfahren mit der Institutseigenen Folienbeschichtungsanlage im Technikumsmaßstab möglich ist.

Bearbeiter: M. Geerkens
M. Gros

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.1.4 Herstellung eines 5-Schicht-Systems auf einem Glassubstrat mit 80 % Reflexion durch nasschemischen Dip-Coating-Prozess

Zur Herstellung einer hochreflektiven Schicht wurde ein 5-Schicht-Design unter Verwendung einer Computer-Simulation (TF-calc, 3.5) entwickelt. Mittels eines Tauchverfahrens wurden 5-fache Interferenzschichten auf einem Glassubstrat beidseitig appliziert. Die erste Schicht, bestehend aus TiO₂, erhöht die Reflexion im sichtbaren Spektralbereich von etwa 8 % auf ca. 30 %. Durch eine zweite Beschichtung mit SiO₂ entsteht eine Antireflexschicht mit einem Minimum von 3 % Reflexion bei etwa 470 nm. Durch die dritte Schicht wird die Reflexion im sichtbaren Spektralbereich auf ca. 67 % erhöht. Durch eine nochmalige SiO₂ Beschichtung als vierte Schicht entsteht eine Antireflexschicht. Anschließend wird durch die fünfte Schicht (TiO₂) die Reflexion im sichtbaren Spektralbereich auf ca. 80 % erhöht.

Production of an 80 % reflective coating with 5 interference layers on a glass substrate by a wet chemical method using dip coating

A computer simulation design (TF-calc, 3.5) with 5 interference layers was performed in order to develop a high reflective coating at visible range of light. The interference layer system was realized on a glass substrate by the deposition of TiO_2 and SiO_2 layers using a dip coating method. All glass substrates were coated on both sides. The first layer TiO_2 ($n_D = 1.93$) increases the reflection in the visible spectra range from 8 % (two side) to approx. 30 %. The second layer SiO_2 ($n_D = 1.495$) produces an antireflective coating with 3 % reflection at approx. 470 nm. The third layer TiO_2 increases the reflection to approx. 67 %. The fourth layer SiO_2 produces an antireflective coating. Finally, the fifth layer TiO_2 increases the reflection to about 80 % in the visible spectra range (figure 1).

Einleitung

Hochreflektive bzw. antireflektive optische Schichten im sichtbaren Bereich sind für Sensoren und optische Geräte von großer Bedeutung. Hierzu müssen mehrere Schichten auf dem Glassubstrat aufgebracht werden, die nicht absorbieren, sich jedoch hinsichtlich ihrer Brechzahl stark unterscheiden. Mit zunehmender Schichtzahl steigt bei nasschemischen Beschichtungsverfahren jedoch die Gefahr der Rissbildung.

Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag in der rissfreien Herstellung von hochreflektiven Schichten für den sichtbaren Bereich mit einem 5-Schichten-Interferenzpaket.

Ergebnisse

Ein passendes 5-Schicht-Design wurde über Computer-Simulation (TF-calc, 3.5) entwickelt. Es wurden Beschichtungssole, bestehend aus oberflächenmodifizierten SiO_2 - und TiO_2 -Nanopartikeln in Isopropanol verwendet, die am INM bereits für andere Anwendungen entwickelt wurden. Zur Herstellung der Beschichtungen wurde eine Tauchbeschichtungsanlage unter Reinraumbedingungen verwendet. Nach jedem Schichtauftrag wurde das Substrat bei 120 °C für 3 min getrocknet. Danach wurde die nächste Schicht aufgetragen. Auf diese Weise wurden die fünf einzelnen Interferenzschichten nacheinander aufgebracht und anschlie-

ßend das ganze Schichtpaket bei 500 °C für 30 min verdichtet.

Die optischen Eigenschaften des beschichteten Glassubstrates wurden mittels UV-VIS-Reflexionspektroskopie charakterisiert.

In Bild 1 sind die gemessenen Reflexionsspektren der beschichteten Proben dargestellt.

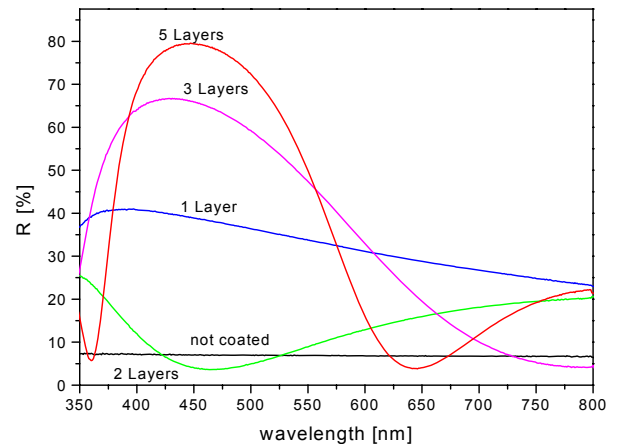


Bild 1: Reflexionsmessung der 1, 2, 3 und 5 Interferenzschichtsysteme

Figure 1: Measured reflection spectra for 1, 2, 3 and 5 layers interference system.

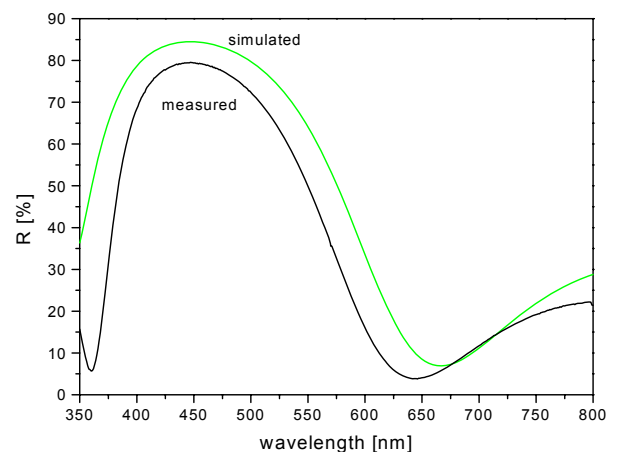


Bild 2: Durch Computersimulation berechnete (grün) und gemessene (schwarz) Reflexionsspektren eines 5-fach-Interferenzschichtsystems aus nanopartikulären TiO_2 für die erste, dritte und die fünfte Schicht und SiO_2 für die zweite und die vierte Schicht.

Figure 2: Computer simulation (green curve) and measured reflection spectra (black curve) are shown for 5-layer interference system. The first, third and fifth layers are composed of nano TiO_2 particles and the second and fourth layers are composed of nano SiO_2 particles.

Die erste Beschichtung aus TiO_2 ($n_D = 1,93$) erhöht die Reflexion im gesamten sichtbaren Spektralbereich von etwa 8 % auf ca. 30 %. Durch die zweite Be-

schichtung aus SiO_2 ($n_D = 1,495$) entsteht ein V-förmiger Antireflexfilter mit einem Minimum von 3 % Reflexion bei etwa 470 nm. Durch die dritte Schicht mit TiO_2 wird die Reflexion im Bereich 440 nm auf ca. 67 % erhöht. Durch die vierte Schicht erhält man einen Antireflex-Effekt. Die fünfte Schicht erzielt ein Reflexionswert von 80 % bei 450 nm.

Die gemessenen Kurven für das 5-Schichtsystem stimmen mit dem berechneten gut überein. Jedoch ist die simulierte Reflexion zwischen 350 nm und 675 nm höher als die berechnete. Als Ursache hierfür wird eine Interdiffusionsschicht (von einigen Nanometern Dicke) im Bereich der Phasengrenzen der 5 Schichten vermutet, was noch zu überprüfen wäre.

Bild 3 zeigt eine Probe, in der durch sukzessive Verringerung der Eintauchtiefe von einer Schicht zur nächsten die unterschiedlichen Stadien des Schichtaufbaus nebeneinander festgehalten wurden. Ganz links ist das unbeschichtete Substrat zu sehen.

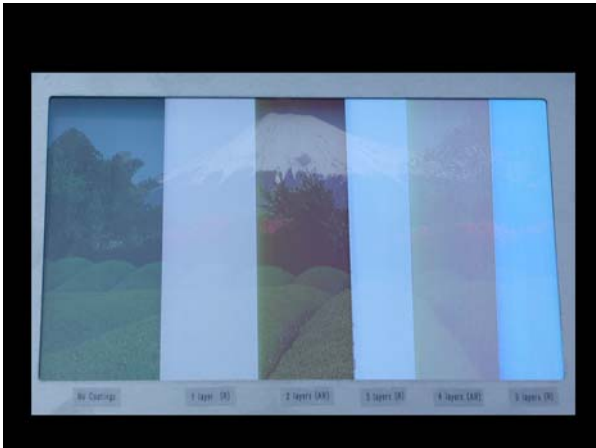


Bild 3: Fünf Beschichtungstreifen in denen der erste das unbeschichtete Substrat zum Vergleich zeigt. Die Wirkungsweise der ersten Schicht ist in Streifen Nr. 2 von links dargestellt. Im sechsten Beschichtungstreifen ist der Effekt des gesamten 5-Schicht-Interferenzpaketes wiedergegeben.

Figure 3: All 5 interference layers (step by step) in each stripe. Left stripe is the substrate as reference.

Es wurde gezeigt, dass die Herstellung eines rissfreien 5-Schicht-Interferenzpaketes durch ein nasschemisches Verfahren möglich ist.

Bearbeiter: M. H. Jilavi
D. Sam

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.1.5 Untersuchungen zur Kombination der Eigenschaften hochbrechend, kratzfest und photochrom in transparenten Sol-Gel-Beschichtungen

An Versuchsreihen wurde getestet, inwieweit sich die Beschichtungseigenschaften hochbrechend, kratzfest und photochrom vereinbaren lassen. Mit dem Einbau eines organischen, hochbrechenden Spacers in die Matrix konnte, unter Erhalt des photochromen Effekts, der Brechungsindex auf $n = 1,58$ erhöht werden. Um hohe Kratzfestigkeiten zu erzielen, wurden höhere Vernetzermengen und Kombinationen mit zusätzlichen Vernetzern eingesetzt. So konnten für die hochbrechenden Schichten ähnliche oder annähernde Kratzfestigkeiten wie bei CR 39 (nicht-thermoplastischer Kunststoff aus Polyallyldiglycolcarbonat) erhalten werden, allerdings wurde dabei der photochrome Effekt signifikant abgeschwächt oder sogar völlig zerstört. Die hochbrechenden Beschichtungen mit deutlichem photochromen Effekt (und schneller Aufhellkinetik) erreichten nicht annähernd die Kratzfestigkeit von CR 39. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Kombinationen von jeweils zwei der drei Eigenschaften erfolgreich in transparenten Beschichtungen erhalten werden konnten. Außerdem hat sich deutlich die Gegenläufigkeit der Eigenschaften photochrom und kratzfest für hochbrechende Beschichtungen herausgestellt. Eine gute Kombination aller drei Eigenschaften gleichzeitig konnte bisher nicht realisiert werden.

Investigations to combine the properties high refractive index, scratch resistant and photochromic in transparent sol-gel coatings

We investigated with test series how far the coating properties high refractive index, scratch resistant and photochromic could be combined. Using an organic spacer with high refractive index, coatings with $n = 1.58$ could be obtained, under preservation of the photochromic effect. In order to obtain also high scratch resistance, we used higher amounts of cross-linker and combinations with further cross-linkers. This led to related or approached scratch resistance compared to CR 39, but the photochromic effect was significantly weakened or even completely destroyed. The scratch resistance of coatings with high refractive index and a good photochromic effect (with rapid fading kinetic) was not even close to that of CR 39. The addition of SnCl_2 (thermic catalyst for epoxy resins) was compatible with the photochromic dye, but showed also an influence on the switching kinetics of the photochromic dye as well as on the scratch resistance of the coatings. Besides SnCl_2 prevented the decomposition of the photochromic dye in sol systems with high cross-linker amounts and allowed to introduce organic cross-linker, which are normally incompatible with photochromic dyes. Such coatings showed sufficient photochromic effects and were more scratch resistant, although the scratch resistance of

CR 39 could not be obtained anymore. It seems that SnCl_2 partly reacts with portions of the organic cross-linkers, what lead to a reduced degree of organic cross-linkage in the matrices. Over all results, two out of three properties could be successfully combined in transparent coatings. Furthermore it turned out that the properties scratch resistant and photochromic act contrarily in coatings with high refractive index. A good combination of all three properties together in one coating system could not be obtained so far.

Einleitung

Photochrome Beschichtungssysteme finden immer wieder großes Interesse für verschiedenste Anwendungsgebiete. Allerdings werden für photochrome Beschichtungen auch gleichzeitig Anforderungen bzgl. weiterer Eigenschaften gestellt. Transparenz, Kratzfestigkeit und hoher Brechungsindex sind in der Regel die Hauptkriterien an diese Beschichtungen. Die Problematik ist hierbei der Erhalt der Photochromie, da die organischen Photosubstanzen chemisch leicht abgebaut werden und somit die Auswahl an Chemikalien zur Matrixbildung drastisch eingeschränkt wird.

Zielsetzung

Es wurde zum Ziel gesetzt, die Kombinationen der Eigenschaften hochbrechend, kratzfest und photochrom in transparenten Sol-Gel-Beschichtungen zu untersuchen und möglichst ein Optimum der vorgegebenen Eigenschaften zueinander zu bestimmen. Als Grundlage diente eine transparente Basismatrix, die kompatibel für Photosubstanzen ist sowie ein breitbandig absorbierendes Pyran, um die photochrome Eigenschaft zu gewährleisten.

Ergebnisse

Mittels Schleuderbeschichtungsverfahren (1-2 ml Sol, 200-400 r.p.m. bei 1-5 s Drehdauer) und anschließender thermischer Aushärtung bei 80-130 °C für 4-6 h wurden transparente Beschichtungen auf hochbrechenden Kunststoffplatten ($n = 1,60$) in guter optischer Qualität erhalten.

Um einen hohen Brechwert in der Beschichtungsmatrix zu erhalten, wurde der organische, hochbrechende Spacer Poly(phenylglycidylether)-co-formaldehyd (PCF) im Molverhältnis 1:1 bezüglich des Netzwerkbildners eingesetzt, wobei sich für die Beschichtungen ein Brechwert von $n = 1,58$ ergab. Der hochbrechende Spacer ist kompatibel mit organischen Photosubstanzen, so dass die photochrome Beschich-

tungseigenschaft mit der hier eingesetzten Photosubstanz gewährleistet war. Die Photosubstanz konnte aufgrund ihrer Söllöslichkeit nur in Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Um eine zu CR 39 vergleichbare Kratzfestigkeit der Beschichtung zu erreichen, wurden mehrere Wege verfolgt, wobei Bleistifhärte, Trommel- und Stahlwolletest als Bewertungsmethoden dienten. Durch Erhöhung der Vernetzermenge bzw. durch Kombinationen zusätzlicher organischer Vernetzer (DIAMO, APTES, MAPS) konnten Kratzfestigkeiten erreicht werden, die annähernd vergleichbar zu CR 39 waren. Allerdings zeigten diese Beschichtungen entweder einen nur schwachen photochromen Effekt mit sehr langsamer Aufhellkinetik oder sogar keinen photochromen Effekt mehr. Anscheinend haben die Vernetzer im Sol mit der organischen Photosubstanz reagiert (Konkurrenzreaktion zur organischen Vernetzung mit dem Netzwerkbildner der Matrix) und so den photochromen Effekt zerstört oder deutlich verschlechtert. Weiterhin zeigten Beschichtungen mit deutlichem photochromen Effekt und schneller Aufhellkinetik eine nur unzureichende Kratzfestigkeit im Vergleich zu CR 39.

Der Einsatz thermischer Katalysatoren für Epoxidharze, wie SnCl_2 oder Titan-isopropylat, wurde als weiterer Weg gesehen, die Eigenschaften hochbrechend, kratzfest und photochrom vereinen zu können. Dieser zusätzliche Einsatz in das hochbrechende System erwies sich im Hinblick auf die Photochromie als kompatibel, hatte aber sowohl Einfluss auf die Schaltkinetik der Photosubstanz als auch auf die Kratzfestigkeit der Beschichtungen. So zeigte der Zusatz definierter Mengen an SnCl_2 verbesserte, aber noch nicht ausreichende Kratzfestigkeiten der Beschichtungen. Außerdem wurde festgestellt, dass SnCl_2 die Photosubstanz weitgehend vor chemischen Abbaureaktionen mit organischen Vernetzern schützt. Demzufolge konnten höhere Vernetzermengen sowie Vernetzerkombinationen zur Kratzfestigkeitserhöhung wieder getestet werden. Diese Beschichtungen zeigten dann auch die gewünschte Photochromie, aber die erhoffte Kratzfestigkeit konnte nicht erhalten werden. Der Zusatz an SnCl_2 schützt zwar die Photosubstanz, scheint aber auch die härtende Wirkung durch den organischen Vernetzer zu reduzieren. Es wird vermutet, dass SnCl_2 mit einem Teil des organischen Vernetzers abreagiert (als Konkurrenzreaktion zur Reaktion des organischen Vernetzers mit der Photosubstanz), so dass der organische Vernetzungsgrad der Matrix reduziert wird. Bei deutlicher Erhöhung der SnCl_2 -Menge konnte dann die Kratzfestigkeit weiter verbessert

werden, aber nur unter gleichzeitiger Verzögerung der Aufhellkinetik der Photosubstanz.

Das Ergebnis dieser umfangreichen Untersuchungen lässt sich in folgender schematischer Darstellung zusammenfassen.

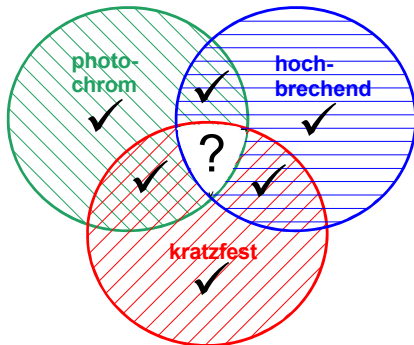


Bild 1: Schematische Darstellung der Beschichtungseigenschaften und deren möglicher Kombinationen.

Figure 1: Schematic diagram of the properties of coatings and their combinations.

Wie aus obiger Darstellung zu erkennen ist, konnten Kombinationen von jeweils zwei der gewünschten Beschichtungseigenschaften erfolgreich erhalten werden. Bei den Versuchsreihen hat sich aber ganz deutlich die Gegenläufigkeit der Eigenschaften photochrom und kratzfest für die hochbrechenden Beschichtungssysteme herausgestellt. Ein Erfüllen der Anforderungen an alle drei Eigenschaften gleichzeitig in transparenten Sol-Gel-Beschichtungen ließ sich bisher noch nicht realisieren.

Bearbeiter: K. Fries

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.1.6 Bedruckung von Kunststoffsubstraten mit kratzfesten Nanomer®-Beschichtungen über das Tampondruckverfahren

Ein UV-härtbares Nanomer®-Lacksystem basierend auf MPTS/Böhmit wurde für die Anwendung als transparente Schutzbeschichtung für kratzempfindliche PMMA-Hologrammdekors modifiziert. Durch Entwicklung einer dem Tampondruckverfahren angepassten Lackzusammensetzung wurde die Applikation der Schutzbeschichtung auf nicht-planaren spritzgegossenen Kunststoffsubstraten mittels Tampondruck ermöglicht, welche eine gute Kratzfestigkeit und eine verbesserte Brillanz nach einer Bewitterung bei 70 °C, 85 % relativer Luftfeuchtigkeit und UV-Bestrahlung über 48 h gegenüber dem unbeschichteten Dekor aufwies.

Printed Nanomer® hard coats on polymer materials by the pad printing process

Decorations and letterings on injection moulded polymer parts are applied using the IMD-technology. For example, hot embossed hologram foils can be applied to the surface of small polymer parts. These decorations are scratch sensitive and must be protected by a transparent hard coat. If the coating should protect only small areas, for example logos, to maintain the haptics of the surface, pad printing can be used to apply the protective coating. The objective was to develop a transparent hard coat for PMMA based hologram decorations on polycarbonate, which is applied by pad printing technology. Based on a UV-curable Nanomer® hard coat material (MPTS/Boehmite) for polycarbonate substrates a composition suitable for pad printing was developed. The printed transparent protective hard coat showed good scratch resistance and improved brilliance of the underlying hologram as compared to the uncoated hologram after weathering (70 °C, 85 % rel. humidity, UV for 48 h, see figure 1).

Einleitung

Die kleinskalige Dekoration und Beschriftung von Spritzgussteilen aus thermoplastischen Kunststoffen, welche in einer Vielzahl von Dingen des täglichen Gebrauchs (Handys, Armaturen etc.) Anwendung finden, erfolgt z.B. durch das IMD-Verfahren (in-mould-decoration), bei dem die Spritzgussformen mit einer Dekorfolie (hergestellt mittels Siebdruck, Heißprägen etc.) ausgekleidet, anschließend gefüllt und entformt werden. Eine preislich günstige Alternative besteht in der nachträglichen Bedruckung mittels des Tampondruckverfahrens. Ein wesentlicher Nachteil der IMD-Dekorationen (z.B. Hologramme) ist die geringe mechanische und thermische Beständigkeit, so dass eine kratz feste Schutzbeschichtung notwendig wird. Für eine nachträgliche partielle Schutzbeschichtung heißgeprägter und per IMD-Verfahren dekorierte Spritzgusselemente bietet sich der Tampondruck von UV-härtbaren Kratzfestlacksystemen an.

Zielsetzung

Auf Basis eines am INM entwickelten Nanomer®-Lacksystemes zur Kratzfestbeschichtung von Polycarbonatsubstraten sollte ein druckbares UV-härtbares Kratzfest-Lacksystem zur Schutzbedruckung auf kratzempfindlichen Hologramm-Dekors auf PMMA-Basis entwickelt werden.

Ergebnisse

Durch Variation der Lösungsmittel und der Entwicklung einer geeigneten Additivkomposition konnte ein als Kratzfestsystem bewährtes, UV-härtbares Nano-mer®-Lacksystem basierend auf MPTS/Böhmit den materialspezifischen Erfordernissen des Tampondruckverfahrens angepasst werden.

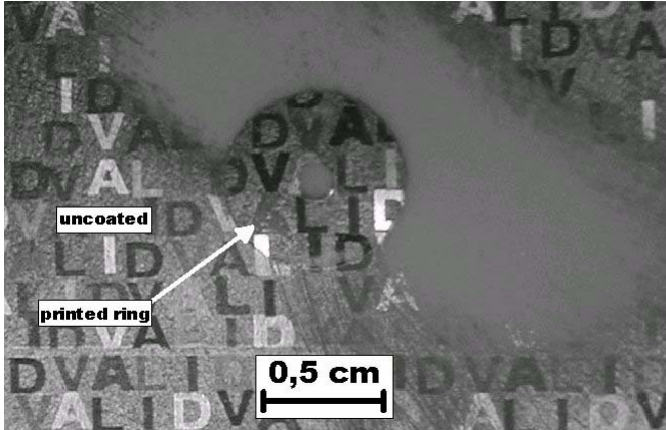


Bild 1: Mittels Tampondruck applizierte Kratzfestschicht auf heißgeprägter PMMA-Hologrammfolie auf Polycarbonat nach 48 h Bewitterung (UV, 70 °C, 85 % rel. Luftfeuchtigkeit) und 50 Zyklen Stahlwolleabrieb.

Figure 1: Pad printed transparent protective coating on hot-embossed PMMA-holograms on polycarbonate after weathering (UV, 70 °C, 85 % rel. humidity) and 50 cycles of steel wool abrasion.

Die nachträgliche partielle Applikation dieses Systems zum Schutz kratzempfindlicher Dekors aus heißgeprägten Hologrammfolien (PMMA auf Polycarbonat) ergab nach der UV-Härtung (Hg-Lampe der Fa. Beltron, 5,2 J/cm²) eine kratz feste, transparente Schutzbeschichtung (Bild 1), die gute Witterungsbeständigkeit (48 h; 70°C, 85 % rel. Luftfeuchtigkeit, UV) und Schutzwirkung gegen bewitterungsbedingte Verblassung im Vergleich zum unbeschichteten Dekor aufweist.

Bearbeiter: M. Sauer

Förderung: Industrie

2.1.1.7 Oberflächen- Modifizierung durch optische Nahfeld-Mikroskopie im Mikro -und Nanometerbereich

Laufende Doktorarbeit

Die Optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie (SNOM) ist eine alternative Methode, um Oberflächen mit einer lateralen Auflösung um 100 nm zu strukturieren, die weit unter dem Abbe-Beugungslimit liegt. Neben der durch Licht induzierten Modifizierung, die eine Veränderung der Löslichkeit, der molekularen Ausrichtung oder auch der kristallinen Struktur bewirken kann, soll der Wärmeübertrag der Sonde auf die Proben Oberfläche im sub-mikron Bereich untersucht werden. Solch eine lokale Erwärmung ist nicht nur Gegenstand einer theoretischen Betrachtung, sondern hat auch einen technologischen Hintergrund. Diese Methode der Oberflächenmodifizierung kann auf verschiedene Materialien angewendet werden, wie zum Beispiel Kunststoff, Metalle und Keramiken. Die lokale thermische Einwirkung auf die Oberfläche kann zum Schmelzen, zu einer Phasenänderung oder weiterhin zur nanoskaligen Materialabtragung führen.

Micro and Nano Surface Modifications Through Near Field Optical Microscope Probe-Surface Heat Transfer

Current thesis

Scanning Near-field Optical Microscope (SNOM) is used for direct patterning of the surfaces down to 100 nm spatial resolution which is well below diffraction limit. Beside the well understood light induced local modifications including change of solubility, molecular orientation and crystalline structure; sub-micron heat transfer approach through the NSOM probe is under investigation as an alternative method to induce local changes on the surfaces. Such localized heating is interesting from both the theoretical and technological point of view. The technique can be applied to different surfaces such as polymers, metals and ceramics to induce local heating. This local heating could lead to melting, phase changes, or ablation in nano-scale.

Einleitung

Die SNOM hat sich zur optischen Charakterisierung von Oberfläche bewährt, um Oberflächenstrukturieren weit unter dem Abbe-Beugungslimit abzubilden. Dazu wird das Licht durch eine Sonde mit einer Apertur in Sub-Wellenlänge gebündelt.

Solch eine optische Spitze ist zusammen aus einer Glasfaser dessen Innensitz einer reflektierenden metallischen Schicht entspricht. Mehrfach-Reflexion an der metallischen Grenzfläche führt zur räumlichen Begrenzung der Lichtstrahlen in Richtung der kleinen Apertur.

Durch die zahlreichen Reflexionsvorgänge wird die gesamte Lichtmenge erhöht und hat eine Erwärmung der Spitze zur Folge, die bis zu einigen hundert Grad betragen kann. Diese kontrollierbare Erwärmung der Sonde kann für Anwendungen in der Praxis genutzt werden.

Der lokale Wärmetransfer von der Rastersonde die auf die zu bearbeiten Oberfläche, kann sowohl zu einer physikalischen als auch chemischen Veränderung führen.

Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche im Bezug auf dem Wärmetransport zu verstehen und dessen lokale Anwendung auf nano-strukturierte Oberflächen zu erzeugen. In diesen Zusammenhang werden photochemische, photothermische sowie ballistische Mechanismen experimentell untersucht.

Ergebnisse

Ein kommerzieller Photoresist mit einer hohen Absorption im Wellenlängenbereich der genutzten Laserstrahlung wurde mit Glas beschichtet und direkt mit der an einem Laser gekoppelten Rastersonde strukturiert.

Bild 1 zeigt die lokale Veränderung der Photoresist - Oberfläche durch direkte Laserwirkung durch die Rastersonde ohne Verwendung eines Entwicklers. Die kleinste Strukturbreite liegt bei ungefähr 200 nm. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es neben einer photochemischen Veränderung der Schicht einen zusätzlichen, photothermischen Effekt gibt.

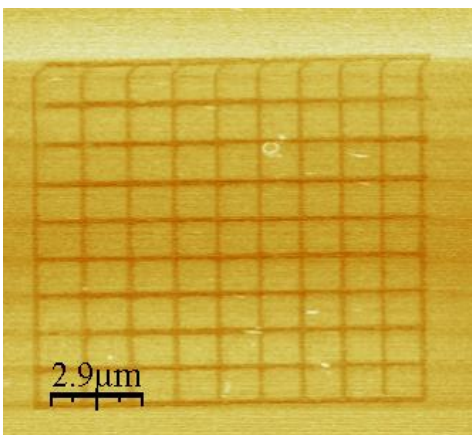


Bild 1: lokale Veränderung der Photoresist-Oberfläche durch direkte Laserwirkung durch die Rastersonde

Figure 1: Locale modification of surface of the photo resist by direct laser exposure through the SNOM probe.

Um zwischen der Wärmeerzeugung durch optische Absorption und direktem Wärmetransfer über die SNOM-Sonde differenzieren zu können, wurde eine PMMA Schicht auf ein Glassubstrat aufgebracht und mittels der lasergekoppelten SNOM-Sonde durch abstrahieren der Oberfläche modifiziert, welche sich durch sehr schwache Absorption bei den vom eingesetzten Laser emittierten Wellenlänge auszeichnet

Bild 2 zeigt die Topographie der modifizierten Oberfläche der PMMA Schicht. Die minimale Strukturbreite liegt bei 100 nm. Die Linien sind schmäler als diejenige, welche in einem stark absorbierenden Photoresist beobachtet werden kann.

Das ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Modifizierung der Oberfläche der PMMA-Schicht durch Wärmetransfer durch die SNOM Sonde zustande gekommen ist.

Es wird vermutet, dass das Aufheizen der Sonde einen Glasübergang und ebenso einen Massentransport verursacht. Wird die Leistung des Lasers erhöht, so wird eine Lochbildung beobachtet, die einem Hineindrücken der Sondespitze in weiche Oberfläche wie Biomembranen ähnelt.

Da das Aufheizen auch zu einer Expansion der SNOM Sonde führt, werden im Scherkraft- Detektion- Modus einige Artefakte beobachtet. Dieses extreme Aufheizen unterstützt die Idee eines Wärmetransfers durch die SNOM-Sonde.

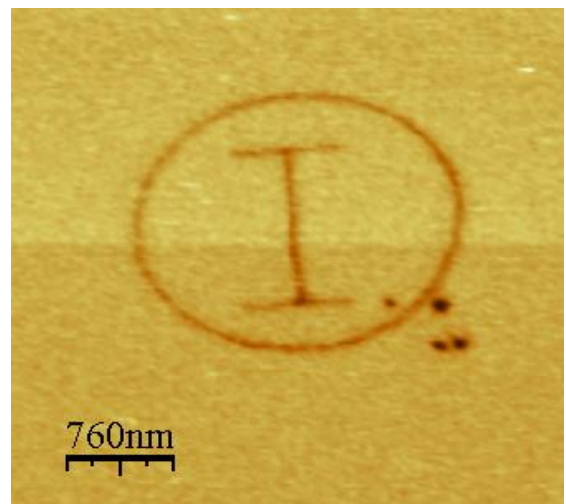


Bild 2: Topographie der modifizierten Oberfläche der PMMA-Schicht

Figure 2: Topography image of the modified surface of PMMA layer.

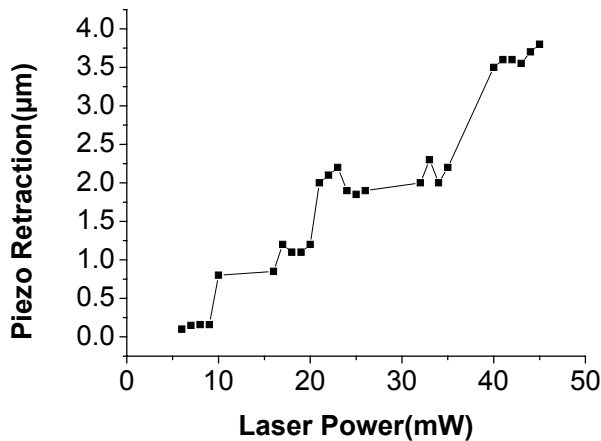


Bild 3: Piezo-Rückführung als Funktion der Laserleistung

Figure 3: Plots of the piezo retraction amount versus laser power

In Bild 3 ist die Piezo-Rückführung als Funktion der Laserleistung dargestellt, während der flache Teil des dünnen PMMA Films abgerastert wurde.

Thermische Ausdehnung ist ein klarer Hinweis auf Erhitzen durch die SNOM Sonde. Wenn die Leistung des Lasers 40 mW übersteigt, wird ein stufenförmiger Verlauf des Graphen beobachtet, welcher ein Indiz für ein extremes Aufheizen der Sonde ist.

In dieser SNOM-Lithographie ist zwar der Mechanismus dieses Wärmetransfers noch nicht geklärt, aber dieser kontrollierte Wärmetransfer kann zu einigen SNOM-Anwendungen eingesetzt werden, so z.B. als sehr dichter Datenspeicher und als chemische Strukturierung zur Bioanwendung.

Bearbeiter: Oral Cenk Aktas

Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith

Förderung: CellPROM (Vertragsnr. NMP4-CT-2004-500039, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.1.1.8 Fortschritte in der Entwicklung eines photosensitiven Nanokomposits für die Farbholografie

Laufende Doktorarbeit

In dieser Arbeit wurde ein rot-grün-blau-sensitives holografisches Material entwickelt, in dem funktionalisierte Nanopartikel mit photopolymerisierbaren Gruppen und hohem Brechungsindex verwendet wurden. Die Synthesemethoden wurden von Schmidt et al. [1–3] beschrieben. Die nasschemisch hergestellten Komposite wurden auf Plastiksubstrate aufgebracht und mit den drei Far-

ben transmissionsholografisch bestrahlt ($\lambda = 647 \text{ nm}$, 515 nm , 477 nm ; 560 mW/mm^2). Hierbei konnte eine Vernetzung der polymerisierbaren Methacrylsäure-Gruppen nachgewiesen werden. Anschließend wurden holografische Informationen auf die Schichten geschrieben. Für die Echtzeituntersuchungen am 1. Beugungsmaximum des Bragg-Winkels wurde für den Grün- und Blaulichtbereich ein He-Ne-Laser (633 nm), für den mit Rotlicht geschriebenen Bereich ein Argon-Ionen-Laser (477 nm) verwendet. Mit rotem, grünem und blauem Laserlicht können auf diese Weise effiziente holografische Beugungsgitter geschrieben werden.

Progress in the development of Photosensitive Nanocomposite Material for Color Holography

Current thesis

Holographic recording media sensitive in RGB regions were developed and prepared by nanocomposite coatings with high refractive index nanoparticles. These particles were additionally functionalized with photopolymerisable groups. Synthesis methods were according to Schmidt et al. [1-3]. In this work, nanoparticle containing composites sensitized in the red, green and blue regions, respectively were prepared and subsequently coated on plastic substrates by wet coating techniques. The films of all three colors were separately subjected to direct laser exposures using transmission holographic technique ($\lambda = 647 \text{ nm}$, 515 nm , 477 nm ; approx. 560 mW/cm^2). After the holographic exposures, the films showed crosslinking of the polymerisable groups and holographic information was recorded. Detection of the 1st order diffraction peaks was monitored with He-Ne laser (633 nm) at Bragg angle for the blue and green writing beams while for red writing beam, argon ion laser (477 nm) was utilized for readout. Results showed that diffraction efficiencies for red and green areas of respectively 18 % and 24 % were accomplished while on the other hand, at the blue region, up to 60 % of diffraction efficiency was obtained. These efficiencies were reached after writing times of 118 s, 12 s and 25 s, respectively. The periodicity of the gratings formed in blue region was calculated to be about $7.8 \mu\text{m}$ with $2.43 \cdot 10^{-3}$ refractive index modulation. Further works are still to be done in order to improve the efficiencies in the red and green regions.

Einleitung

In der Vergangenheit wurde über verschiedene Schichten zur Herstellung von Volumen-Phasen-Hologrammen berichtet. DuPont beherrschte mit seinem Photopolymer praktisch den gesamten Markt. Von Polaroid wurde ein kationisch härtendes System entwickelt, das jedoch den Nachteil einer niedrigen Holografieempfindlichkeit besitzt.

Zielsetzung

Dementsprechend war unser Ziel, verbesserte photosensitive Nanokomposit-Filmsysteme zur Herstellung von Volumen-Phasen-Hologrammen zu entwickeln. In unserem Schichtsystem wird eine hohe Beugungseffizienz durch hochbrechende Nanopartikel erreicht, die in einer organisch-anorganischen Matrix eingebettet sind. Die Photoempfindlichkeit wird durch ein spezielles Photostarter-System gesteigert.

Ergebnisse

Über einen Sol-Gel-Prozess wurde ein Nanokompositisol, basierend auf mit Methacrylsäure modifizierten ZrO_2 -Partikeln in einer Polyvinylbutyral-Matrix, hergestellt. Nach der Zugabe von Photostarter und Co-Initiator wurde dieses Nanokomposit zwischen zwei Folien laminiert. Mittels eines rot-grün-blau-emittierenden Lasers ($\lambda = 647 \text{ nm}$, 515 nm , 477 nm) mit einer Intensität von ca. 560 mW/cm^2 wurden Transmissionshologramme hergestellt.

Während der Belichtung wurde die Intensität der ersten Beugungsordnung in Abhängigkeit der Zeit mittels eines Lock-In-Amplifiers aufgezeichnet (s. Bild 1). Die holografische Empfindlichkeit wurde hierbei auf 118 s, 12 s, 25 s in RGB Bereichen bestimmt. Unter den genannten Bedingungen konnte mit diesem System eine Beugungseffizienz von 18 %, 24 % und 60 % erreicht werden.

Die Periodizität der im blauen Bereich erzeugten Gitter wurde zu $7,8 \mu\text{m}$ mit einer Brechzahlmodulation von $2,43 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Diese Arbeit wird mit dem Ziel fortgesetzt, die Effizienz im roten und grünen Farbbereich zu erhöhen.

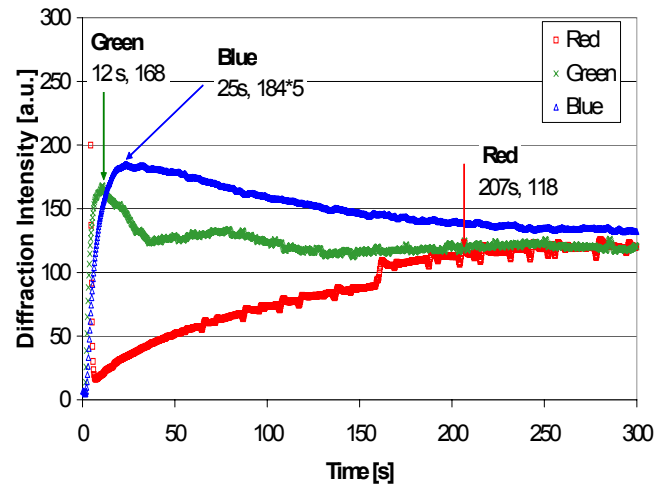


Bild 1: Beugungsintensität und Beugungswirkungsgrad eines Gitters in einem $15 \mu\text{m}$ -Nanokomposit-schichtsystem, basierend auf ZrO_2/MAS -Nanopartikeln. Das Gitter wurde mit einer Laserintensität von 560 mW/cm^2 und einer Wellenlänge von $\lambda = 647 \text{ nm}$, 515 nm , 477 nm geschrieben.

Figure 1: Diffraction intensity and sensitivity of gratings in a ZrO_2/MAS nanoparticle based coating with the thickness of $15 \mu\text{m}$. The gratings were written with a laser intensity of 560 mW/cm^2 at the wavelength of $\lambda = 647 \text{ nm}$, 515 nm , 477 nm .

- [1] H. Krug and H.K. Schmidt, "Organic-inorganic nanocomposites for micro optical applications", *New J. Chem.* 18, 1125-1134, 1994
- [2] H.K. Schmidt, "Inorganic-organic composites by sol-gel techniques", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1, 217-231, 1994
- [3] H.K. Schmidt, "Inorganic-organic composites for optoelectronics", Kluwer Academic Publishers, 1994

Bearbeiter: Siew Siew Yip

Doktorvater: H. K. Schmidt

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.1.9 Synthese bimetallischer Nanopartikel

Laufende Doktorarbeit

Mit einfachen Mitteln wurde versucht, bimetallische Nanopartikel mit einem neuartigen Verfahren elektrochemisch herzustellen. Dabei befinden sich sowohl Elektrolyt, als auch die Edukte in sogenannten inversen Mizellen, umgeben von unpolarem, kaum leitfähigem Lösungsmittel. Erste Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, bimetallische und kristalline Nanopartikel aus Elementen mit sehr unterschiedlichen Redoxpotentialen herzustellen. Die Ausbeute muss jedoch noch deutlich gesteigert werden.

Synthesis of bimetallic nanoparticles

Current thesis

Bimetallic nanoparticles, especially alloys are of great interest due to their unique properties. Within the last years, many different wet chemical methods to produce such nanoparticles have been developed, but mostly, harmful and toxic reducing agents have to be used. On the other hand, the surface active agents (surfactants) which are supposed to isolate the particles during synthesis, make a further coating of the particles with an inorganic shell difficult or impossible. To overcome these problems, a new method has been developed, which combines electrochemical and wet chemical routes. Metal salts are dissolved in the water pools of reverse micellar solutions and reduced at an electrode made of glassy carbon. The voltage between working- and counter electrode is as high as 20 V. As long as the "alloy-producing" reaction kinetic is faster than the hydrogen production out of water, nanoparticulate metal alloys made of elements with very different redox-potentials like Iron and Platinum (FePt) should be possible. First results show, that in principle this route leads to small and crystalline particles. To study the chemical composition and crystalline structure in more detail, a larger quantity of these nanoparticles must be produced, but therefore the yield must be increased first.

Einleitung

In den vergangenen Jahren wurden eine Vielzahl von Methoden entwickelt, metallische Nanopartikel zu synthetisieren. Auch die Herstellung partikulärer, bimetallischer Legierungen im Nanometermaßstab ist mittlerweile etabliert. Problematisch bei den nasschemischen Methoden ist jedoch noch der häufig notwendige Einsatz giftiger Edukte und Reduktionsmittel; vor allem dann, wenn metallisches Eisen eines der Legierungsbestandteile ist. Desweiteren werden zur sterischen Stabilisierung der Partikel häufig direkt bei der Synthese Oberflächenmodifikatoren eingesetzt, die sich so stark an die Partikeloberfläche binden, dass sie eine Nachbehandlung (z.B. Aufbau einer anorganischen Hülle) deutlich erschweren.

Zielsetzung

Die Zielsetzung besteht in der Herstellung bimetallicher Nanopartikel über alternative Methoden. Insbesondere sollte auf den Einsatz giftiger Reduktionsmittel wie Borhydride oder Hydrazin verzichtet werden. Daher wurde die Reduktion der Metallionen elektrochemisch realisiert. Auch der unmittelbare Einsatz von Oberflächenmodifikatoren sollte zunächst vermieden werden,

um einen nachträglichen Aufbau einer anorganischen Hülle zu ermöglichen. Hierzu wurde der Ansatz verfolgt, die Partikel in einer invers mizellaren Lösung herzustellen.

Ergebnisse

Für die Partikelsynthese wurde eine aus PTFE bestehende, zylinderförmige, elektrochemische Zelle eingesetzt, deren Boden aus Glaskohlenstoff die Arbeitselektrode darstellt. Als Material für die Gegenelektrode wurde Platin eingesetzt. Anders als bei üblichen elektrochemischen Verfahren wurde hier eine invers mizellare Lösung mit Cyclohexan als Hauptkomponente eingesetzt, welches aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit kein Elektrolyt darstellt. Als Mizellenbildner wurde Aerosol OT eingesetzt. Im Inneren der Mizellen befinden sich die in Wasser gelösten Metallsalze. Insbesondere wurde versucht, Legierungen aus Metallen mit sehr unterschiedlichen Redoxpotentialen wie beispielsweise Eisen und Platin (FePt) im wässrigen Medium herzustellen. In diesem Fall wurden als Edukte $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Durch die geringe Leitfähigkeit des Cyclohexan, kommt der Stromfluss fast nur über den Ladungstransport durch die Mizellen zustande. Dabei besteht sowohl die Möglichkeit der (negativen) Aufladung der Mizellen an der Arbeitselektrode, als auch die kurzzeitige Bildung leitfähiger Schläuche aus einer Vielzahl von Mizellen. Bei einem Abstand der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode von einigen Millimetern und eines Mizellendurchmessers im Bereich von 10 nm (Tanaka et al.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 78(4), 2005, 599-603), ist letztere Möglichkeit allerdings nicht favorisiert. Um bei dem kurzzeitigen Kontakt zwischen Mizelle und Arbeitselektrode möglichst alle in der Mizelle befindlichen Metallionen zu reduzieren, wurde eine Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Gegenelektrode von 20 V gewählt. Trotz dieser hohen Spannung wurde keine Freisetzung von Wasserstoff (H_2) durch die Zersetzung von Wasser beobachtet, was auf eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Legierungsbildung hinweist.

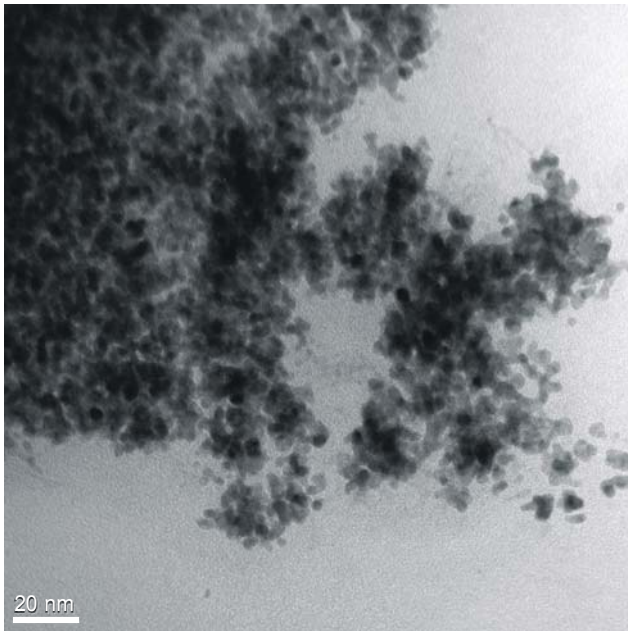


Bild 1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der elektrochemisch synthetisierten Nanopartikel.

Figure 1: Transmission electron micrograph of the electrochemically synthesized nanoparticles.

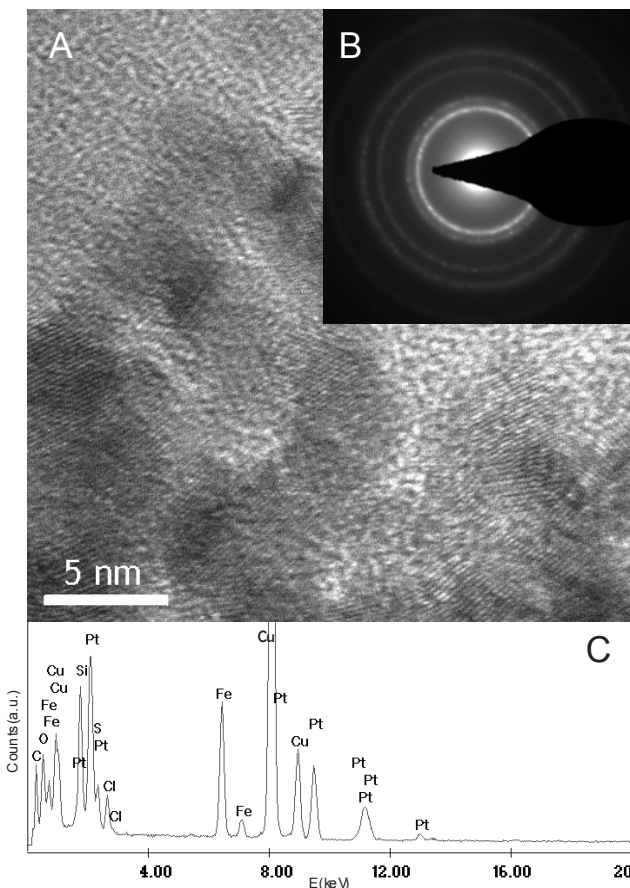


Bild 2: A: Hochauflösende TEM-Aufnahme der elektrochemisch synthetisierten Nanopartikel; B: entsprechendes Beugungsbild welches die kristalline Struktur (fcc) der Partikel zeigt; C: dazugehöriges EDX-Spektrum.

Figure 2: A: HRTEM Micrograph of the electrochemically synthesized nanoparticles; B: corresponding diffraction pattern; C: EDX-spectrum of the sample.

In der höher aufgelösten TEM-Aufnahme (Bild 2A) erkennt man einzelne Netzebenen innerhalb der Partikel. Dies, sowie die entsprechende Beugungsaufnahme (Bild 2B) zeigen, dass es sich hierbei um kristalline Partikel handelt, während die Elementanalyse mittels EDX deutliche Mengen Eisen und Platin zeigt. Der hohe Kupferanteil sowie der detektierte Kohlenstoff, sind auf den benutzten Substrathalter (Cu-Grid) zurückzuführen. Für weitere Untersuchungen, die eindeutige Ergebnisse über die chemische Zusammensetzung und kristalline Struktur der Partikel liefern sollen (u.a. XRD), müssen jedoch noch größere Mengen dieser Nanopartikel hergestellt werden.

Bearbeiter: Karsten Moh

Doktorvater: M. Veith

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.1.10 Entwicklung von mit Kohlenstoff-Nanoröhren modifizierten transparenten leitfähigen Schichten

Laufende Doktorarbeit

Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) wurden in einem kationischen Tensid dispergiert und zum SnO₂:Sb- (ATO) Sol zugegeben, um die Leitfähigkeit daraus hergestellter Beschichtungen zu verbessern. Alle CNT-haltigen ATO-Schichten weisen einen geringeren spezifischen Widerstand auf als reine ATO-Schichten. Die Transmission liegt bei allen Schichten bei ca. 90%.

Development of carbon nanotube modified transparent conductive coatings

Current thesis

Transparent conductive films are essential in a number of technological fields such as advanced displays. The ITO used as a standard material for such applications is very expensive. However, alternative materials suffer from a much lower conductivity. In this study, functionalized carbon nanotubes (CNTs) previously redispersed in a cationic surfactant have been added to Sb:SnO₂ (ATO) sol in order to improve its conductivity. All the films containing nanotubes exhibit a lower resistivity than pure ATO films. A reduction of the resistivity by a factor up to 16 could be achieved in the best system, while the transparency could be maintained at about 90% for all the systems studied.

Einleitung

Transparente leitfähige Schichten finden vielfältige Anwendung in Technik und Forschung. Zur Herstellung derartiger Schichten werden verschiedene Materialien wie ZnO:Al (AZO), SnO₂:Sb (ATO) oder In₂O₃:Sn (ITO) und Beschichtungsverfahren eingesetzt. Die ITO-Schichtsysteme bieten zwar sehr gute elektrische und optische Eigenschaften, die Herstellungskosten sind jedoch extrem hoch. ATO-Schichtsysteme lassen sich zwar großflächig kostengünstig herstellen, haben allerdings eine niedrige Leitfähigkeit.

Dagegen verfügen Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) über ein großes Potential zur Verbesserung der Eigenschaften von verschiedenen Materialien. Sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die elektrische Leitfähigkeit von Polymeren können durch den Einsatz von nur sehr niedrigen Füllstoffanteilen signifikant verbessert werden.

Zielsetzung

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Schichtsystem basierend auf ATO eingesetzt, da es kostengünstiger als ITO ist. Durch Zusatz von CNTs sollte die Leitfähigkeit der Beschichtungen bei Erhalt der Transparenz verbessert werden.

Ergebnisse

Funktionalisierte CNTs wurden in einem kationischen Tensid dispergiert, zum ATO-Sol zugegeben und zur Herstellung von Beschichtungen verwendet. Bild 1 zeigt die Transmissionskurven von reinen ATO-Schichten und von CNT-ATO-Schichten im Vergleich. Die Transmission liegt bei alle Schichten bei ca. 90%. Die geringfügige Transmissionsabnahme gegenüber dem Substrat ist offenbar vollständig auf das ATO zurückzuführen, während die CNTs keinen erkennbaren Einfluss haben.

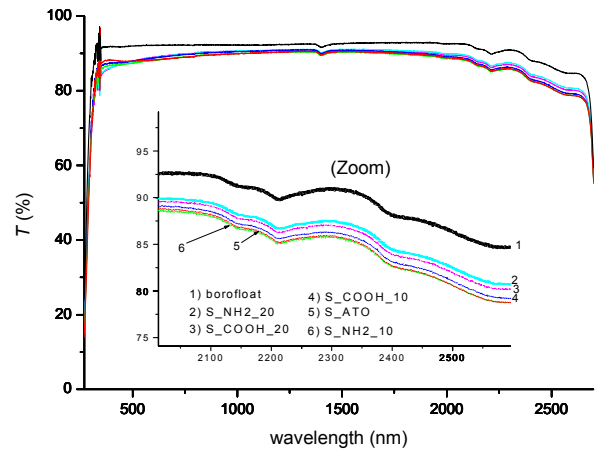


Bild 1: Transmissionskurven in Abhängigkeit der Wellenlänge von ATO- und CNT:ATO-Schichten.

Figure 1: Transmission curves as a function of the wavelength for ATO and CNT:ATO films.

Die Schichtdicke wurde durch Ellipsometrie und der Flächenwiderstand mit der Vier-Punkt-Methode bestimmt. Grundsätzlich haben alle CNT-haltigen ATO-Schichten einen geringeren spezifischen Widerstand als reine ATO-Schichten. Der Widerstand der ATO-Schichten mit COOH-funktionalisierten CNTs im Vergleich zu den ATO-Schichten mit NH₂-funktionalisierten CNTs (siehe Tabelle 1) ist geringer.

System	t (nm)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ATO	84 ± 0.002	9.86×10^{-1}
ATO + CNT-NH ₂ (10%)	83 ± 0.003	3.54×10^{-1}
ATO + CNT-COOH (10%)	86 ± 0.002	1.78×10^{-1}
ATO + CNT-NH ₂ (20%)	65 ± 0.005	1.50×10^{-1}
ATO + CNT-COOH (20%)	51 ± 0.004	6.20×10^{-2}

Tabelle 1: Schichtdicke und spezifischer Widerstand der untersuchten ATO-Schichten.

Table 1: Thickness and resistivity of the investigated ATO films..

Somit konnte durch den Zusatz von CNTs eine deutliche Verringerung des Widerstandes von ATO-Schichten erreicht werden, ohne die Transparenz der Schichten zu beeinträchtigen. In einem der untersuchten Fälle gelang eine Verbesserung der Leitfähigkeit um einen Faktor 16.

Bearbeiter: M. Castro

Doktorvater: H. K. Schmidt

Förderung: DAAD / Institutionelle Förderung

2.1.2 Keramik

Leitung: J. Adam

Die Arbeiten der Keramik-Gruppe lassen sich in die Gebiete „Herstellung deagglomerierter und funktionalisierter Nanopartikel“ und „Herstellung keramischer Bauteile und Strukturen unter Verwendung von Nanopartikeln“ unterteilen. Kurz gefasst bilden also Nanopartikel und der Werkstoff Keramik die zwei thematischen Schwerpunkte der Gruppe.

Seitens der Keramik berichtet einer der JTB-Artikel über das Sintern von Formkörpern aus nanoskaligem Zirkoniumdioxid (ZrO_2). Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurde gezielt auf eine Oberflächenmodifikation der Partikel und den Einsatz eines Bindersystems verzichtet. Es wird deutlich, dass das Abführen dennoch auftretender gasförmiger Spezies problematisch sein kann, wenn die Strukturen des Porenraumes mit Abmessungen im unteren Nanometerbereich zu eng für einen ausreichend schnellen Gasfluss werden. Ferner wird aus einem früheren Projekt über einen Teilaspekt der Entwicklung keramischer Antiadhäsivschichten für den Hochtemperatureinsatz berichtet. Ein weiterer Beitrag der Keramik-Gruppe befindet sich unter „laufende Doktorarbeiten“ und befasst sich mit der Entwicklung von Pasten für die Herstellung von Dickschichten mittels Siebdruck von nanoskaligem ZrO_2 .

2005 wurden mehrere größere Industrieprojekte mit einem beachtlichen Gesamtvolumen durch die Keramik-Gruppe bearbeitet. Über diese Projekte kann leider nicht im Detail öffentlich berichtet werden. Generell lassen sie sich dem Schwerpunkt der Arbeiten mit Nanopartikeln und ihrer kolloidalen Verarbeitung zuordnen. In einem Fall ging es darüber hinaus um die Eignung von Nanopartikeln als Aktivstoffträger und in einem weiteren Projekt wurde ein Aktivstoff in einem ungewöhnlichen Dispergiermedium durch eine geeignete chemo-mechanische Behandlung bis in den Nanometerbereich zerkleinert.

Mittels nasschemischer Synthesen von Nanopartikeln (NP) wurden von der Gruppe in 2005 größere Mengen (einige 10 kg) ZrO_2 -NP und Bariumtitanat-NP (im 1 kg-Maßstab, s. JTB-Artikel) im Rahmen von Bemusterungen bereitgestellt. Ferner wurden SiO_2 -NP im kg-Maßstab im Rahmen eines abteilungsübergreifenden Projektes hergestellt und oberflächenmodifiziert.

Nach einer längeren Kooperation zwischen der Schweizer Bühler AG und dem INM wurde 2005 die Firma Bühler PARTEC GmbH in Saarbrücken gegründet. Bühler PARTEC bietet Nanopartikel an, die so aufbereitet und chemisch oberflächenmodifiziert sind, dass sie direkt unter Erhalt ihres Deagglomerationszustandes in bestehende Herstellungsprozesse, z.B. als Additiv bei der Materialherstellung, eingesetzt werden können. Die Firmengründung ist somit als erfolgreicher Technologietransfer vom INM, insbesondere aus der Keramik-Gruppe, in die Industrie zu werten.

2.1.2.1 Sintern von nanoskaligem ZrO_2 -Pulver

Es wird festgestellt, dass Formkörper aus einem nanoskaligen 3Y- ZrO_2 -Pulver rissfrei gesintert werden können, wenn ihre Gründichte auf einen Wert von ca. 52 % eingestellt wird. Formkörper mit einer höheren Gründichte sind nach dem Sintern unter gleichen Bedingungen rissig, wobei die Maschenweite der Risse umso enger wird, je höher die Gründichte ist. Bei den rissfrei, nahezu voll verdichteten ZrO_2 -Proben wird ein überhöhtes Kornwachstum beobachtet. Das Verhältnis Korngröße im gesinterten Zustand / Kristallitgröße im Pulver beträgt über 10. Zur Realisierung von ZrO_2 -Keramiken mit nanoskaligem Gefüge gilt es, diesen Faktor durch geeignete Maßnahmen herabzusetzen.

Sintering of nano-scaled ZrO_2 -Powder

The production of bulk ceramics with nano-sized grains offers new possibilities for materials with improved properties. This prediction is more applicable for functional ceramics where some physical properties are determined by the total amount of grain boundaries. During the sintering of compacts consisting of nano-scaled particles like 3Y- ZrO_2 particles (spec. surface area $135\text{ m}^2/\text{g}$) crack formation takes place. The reason for the crack formation is the retarded out gassing due to the nano-scaled pores. The pore size of the powder compacts is determined by the particle size of powder used and by the compaction degree (green density). As shown in figure 1 there is a linear increase of sintering density with increasing green density in low green density area. At higher compaction ($D_o > 50\%$) there is no more strong increase of sintering density. Samples compacted up to a green density of 51.5 % could be sintered crack free. At higher green densities all samples cracked during sintering. These results show an optimum green density with respect to avoiding crack formation and obtaining sufficient densification. Sintering of samples optimally compacted at different temperatures shows that a full densification is possible by sintering at around $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (table 1). But this densification is accompanied by a strong grain growth as shown in figure 2.

Einleitung

Nanoskalige keramische Pulver zeichnen sich durch ihre hohe Sinteraktivität aus, so dass sie bei relativ niedrigen Temperaturen zu keramischen Bauteilen mit feinkörnigem Gefüge verdichtet werden können. Keramische Werkstoffe, insbesondere Funktionskeramiken, mit feinkörnigem / nanoskaligem Gefüge bei denen die physikalischen Eigenschaften durch erhöhte innere Grenzflächen positiv beeinflusst werden, eröffnen interessante Möglichkeiten bei der Werkstoffentwicklung. Das Sintern der Formkörper aus nanoskaligen Pulvern

ist fast immer mit Rissbildung verbunden, was die Herstellung fehlerfreier Bulkkörper erschwert.

Die Rissbildung wird durch die Porenstruktur in den Formkörpern gefördert. Denn die engen Poren erschweren während der Sinterung die Entfernung der gasförmigen Stoffe aus dem Formkörper vor dem Einsetzen der Verdichtung. Die gasförmigen Stoffe können aus den organischen Prozesshilfen (Presshilfe, Oberflächenmodifikatoren) sowie aus physisorbiertem und chemisorbiertem Wasser stammen.

Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist zunächst, den Einfluss unterschiedlicher Gründichten und somit Porenstrukturen auf die Rissbildung der Formkörper aus einem nanoskaligen ZrO_2 -Pulver während der Sinterung zu untersuchen. Im Weiteren wird der Einfluss der Temperatur auf die Verdichtung untersucht.

Ergebnisse

Als Ausgangspulver für die Versuche wurde ein nanoskaliges $3Y-ZrO_2$ -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $135 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet. Das Pulver wurde über die Fällung und anschließende hydrothermale Behandlung hergestellt. Anschließend wurde es nach dem Waschen gefriergetrocknet, gesiebt und ohne eine weitere Behandlung wie Oberflächenmodifizierung für die Versuche verwendet. Die Herstellung der Formkörper (Höhe 5 mm, Durchmesser 40 mm) erfolgte durch uniaxiales Pressen mit 35 kN. Um Formkörper unterschiedlicher Gründichte zu erhalten, wurden diese nachträglich bei unterschiedlichen Drücken kaltisostatisch nachverdichtet. Diese wurden bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min an Luft gesintert. Bild 1 zeigt die Sinterdichte der Proben als Funktion der Gründichte. Es wird beobachtet, dass bei Gründichten unter ca. 50 % die Sinterdichte mit zuneh-

te von 51,5 % hinaus) nachverdichteten Proben sind nach dem Sintern rissig, wobei die Maschenweite der Risse umso enger wird je höher die Gründichte ist.

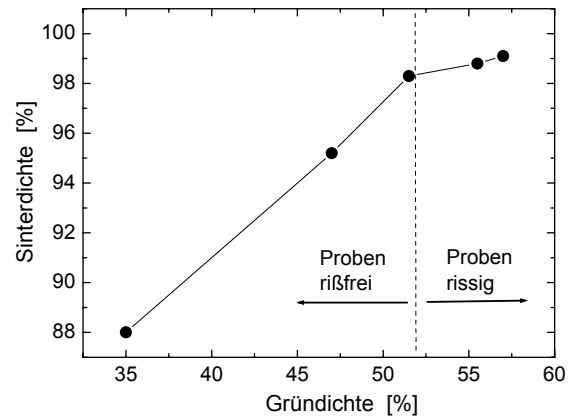


Bild 1: Relative Sinterdichte der ZrO_2 -Proben nach dem Sintern bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min in Abhängigkeit von der relativen Gründichte ($\rho_{th} = 6,05 \text{ g/cm}^3$)

Figure 1: Relative density of ZrO_2 samples sintered at $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min as a function of green density ($\rho_{th} = 6.05 \text{ g/cm}^3$)

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass für die rissfreie Sinterung der Formkörper aus dem verwendeten nanoskaligen Pulver die Gründichte gezielt eingestellt werden muss. Zu hohe Gründichten führen zur Rissbildung während sich bei niedrigeren Gründichten rissfreie Sinterkörper realisieren lassen, die aber zu einer nicht ausreichenden Verdichtung führen. Die Ursache der Rissbildung dürfte die erschwerte Abführung der gasförmigen Spezies aus dem Inneren des Formkörpers sein. Für das verwendete nanoskalige Pulver liegt die optimale Gründichte bei 51-52 %, die durch isostatische Nachverdichtung der uniaxial vorgepressten Formkörper ($D = 35 \%$) bei 300 MPa realisiert wird.

Um Aussagen über das Verdichtungsverhalten zu erhalten wurden, im Weiteren Formkörper, die unter den optimierten Bedingungen hergestellt wurden (uniaxiales Vorpressen mit 35 kN, kaltisostatische Nachverdichtung auf $D = 51,5 \%$ mit 300 MPa), bei unterschiedlichen Temperaturen für 60 min gesintert. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1: Dichte der ZrO_2 -Proben nach dem Sintern bei verschiedenen Temperaturen für 60 min (Gründichte $51,5 \pm 0,5 \%$).

Table 1: Density of ZrO_2 samples sintered at different temperatures for 60 min (green density $51.5 \pm 0.5 \%$).

Sintertemperatur [$^\circ\text{C}$]	Dichte	
	Absolut [g/cm^3]	Relativ [%]
950	5,75	95,0
1000	5,96	98,5
1050	5,98	98,8
1100	6,02	99,5

mender Gründichte fast linear zunimmt, eine Erhöhung der Gründichte über 50 % hinaus bewirkt eine geringere Zunahme der Sinterdichte. Interessant ist auch die Beobachtung, dass sich die Proben mit geringer Gründichte (bis einschließlich 51,5 %) rissfrei sintern lassen. Die kaltisostatisch mit höheren Drücken (über die Gründich-

Demnach ist es möglich, eine nahezu vollständige Verdichtung der Proben bei Temperaturen um 1100 °C zu erzielen. Diese Verdichtung ist aber mit einem enormen Kornwachstum verbunden, wie das Gefügebild einer bei 1050 °C gesinterten Probe im Bild 2 zeigt.

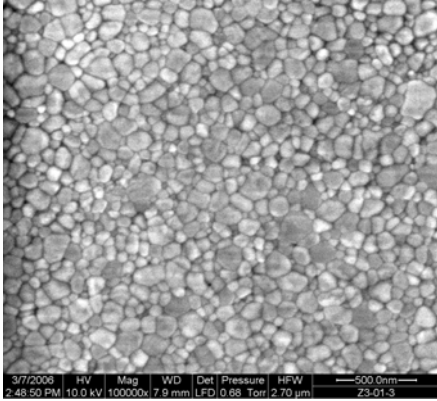


Bild 2: Gefüge einer ZrO₂-Probe nach dem Sintern bei 1050 °C für 60 min (thermisch geätzt, Dichte 98,8 %, mittlere Korngröße 114 nm).

Figure 2: Microstructure of a ZrO₂ sample sintered at 1050 °C for 60 min (thermally etched, density 98.8 %, average grain size 114 nm).

Vor dem Hintergrund, dass die Kristallitgröße des verwendeten Pulvers knapp 10 nm beträgt, stellt man fest, dass während der Verdichtung dieses Pulvers ein Wachstum der Körner um einen Faktor >10 stattgefunden hat. Es sollte möglich sein, durch die Verwendung bekannter Methoden, wie die Dotierung mit artfremden inerten Teilchen, diesen Faktor niedriger zu halten, um so ZrO₂-Keramiken mit Korngrößen unter 50 nm zu realisieren, die bezüglich ihrer funktionellen Eigenschaften wie z.B. Ionenleitfähigkeit interessante Effekte aufweisen dürften.

Bearbeiter: M. Aslan

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.2.2 Der Einfluss des Dispergierzustandes auf die Eigenschaften von hochtemperaturfesten BN-Trennschichten

Vollständig dispergierte, ethanolische BN-Suspensionen mit einer glockenförmigen Partikelgrößenverteilung (Maximum: ca. 2,8 µm) konnten durch eine Kombination zweier Dispergiervorgänge (Homogenisator und Attritor) erhalten werden.

Eine hohe Oberflächengüte (glatte, ebene Schichten mit geringer Rauigkeit) resultierte bei daraus hergestellten BN-Trennschichten auf gehärteten Formeinsätzen nach der thermischen Verdichtung bei 300 °C bis 500 °C.

Die Verringerung der Agglomeratgröße / -anzahl hatte bei Druckgussversuchen eine deutliche Steigerung der Standfestigkeit zur Folge. Schichten basierend auf der bisherigen Dispergierung mit dem Homogenisator wiesen nach 20 Abgüssen nur noch Restschichtanteile von < 70 % auf, wohingegen Schichten aus der kombinierten BN-Dispergierung und Abtrennung aller Agglomerate und sonstiger Verunreinigungen nach 125 Abgüssen noch Restflächen ≥ 90 % aufwiesen. Der Abtragsmechanismus war dabei nicht flächiger Natur, sondern zeichnete sich durch ein stetiges Anwachsen von Punktdefekten mit steigender Anzahl an Abgüssen aus.

Influence of state of dispersion on properties of BN mold release coatings

To minimize corrosion and to increase the lifetime of moulds for pressure die casting the use of mould release coatings is necessary. BN which is not wetted by liquid Al is suitable as inorganic release agent. In former works it has been shown that release coatings based on an ethanolic silane-based MTKS-binder and well dispersed BN enabled the preparation of thin (thickness < 20 µm) BN-coatings on steel which are durable and high temperature stable. A further optimisation with respect to minimize porosity and to increase strength particularly with regard to pressure die casting is necessary.

In order to increase the density of the release coating and to reduce the roughness/finish of the coating the state of dispersion of the BN-platelets has to be enhanced.

A variation of dispersion process parameters (surface modifier content, solid loading, duration) did not lead to a better dispersion. A combination of two different dispersion processes (homogenizer in combination with attrition milling) was examined. The agglomerates still left after the dispersion process by the homogenizer should be dispersed afterwards by an attrition milling process without a further increase of the specific surface area due to a grinding process of the coarse BN-platelets.

A combination of long dispersing treatment (4 h) in the homogenizer and a short treatment (< 1 h) in an attrition

ball mill (coarse grinding balls) leads to a negligible increase of the specific surface area of less than $2 \text{ m}^2/\text{g}$. A larger part of the agglomerates could be eliminated although still a small part was left. The particle size distribution exhibited a clear shift to finer particles.

In order to prepare durable BN-release coatings the optimized suspensions were used together with the SiO_2 -based inorganic MTKS-binder (see annual reports 2003 and 2004). A BN/binder-ratio of 1/1.5 was adjusted, the application was performed by aerosol spraying on hardened circular mould steel plates. After drying and thermal densification at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a very smooth surface with a roughness depth R_t of less than $0.9 \text{ }\mu\text{m}$ resulted. Those coated plates acted as mould inserts for pressure die casting experiments.

These experiments revealed a strong increase in the lifetime of the release coatings due to the combined dispersing process. Coatings based on the standard dispersing route eroded comparably fast. After 20 casting cycles less than 70 % of the mould area was still coated. The reduction of size and number of agglomerates and the improved densities of the release coating with minimized porosities and increased strength caused less erosion. After 125 casting cycles more than 90 % of the coating were still left on the mould.

A further optimisation with respect to coating technique, porosity and strength particularly with regard to the pressure die casting is necessary.

Einleitung

Für die Druckgussformgebung von Leichtmetallen wie Aluminium werden Trennmittel benötigt, um eine Korrosion des stählernen Formenmaterials und damit eine Erosion der Formenwandung zu verhindern. Üblicherweise werden heutzutage Einmal-Trennmittel ohne anorganische Anteile verwendet. Dauerhafte hochtemperaturfeste Schichten mit anorganischen Trennmitteln wie z.B. Bornitrid sind z.Z. nicht verfügbar.

Zielsetzung

Im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhabens „Langzeitstabile Formtrennschichten auf BN-Basis für metallurgische Anwendungen“ wurden BN-Formtrennschichten entwickelt. Dazu wurden auf die Oberflächenchemie der BN-Pulver abgestimmte SiO_2 - und ZrO_2 -basierte anorganische Hochtemperaturbinder entwickelt, die die BN-Partikel auf den Gießformen aus Stahl dauerhaft, temperaturstabil und korrosionsfest verankern. Die bisher resultierenden Schichten wiesen aufgrund noch vorhandener Restagglomerate zu geringe Standzeiten im Druckgussprozess auf. Die Optimierung der Dispergierung der groben BN-Plättchen soll eine wesentliche

Steigerung der Standfestigkeit zur Folge haben, um den Einsatz der Schichten in der Druckgussformgebung zu ermöglichen.

Ergebnisse

Ausgehend von den bisherigen Trennschichten auf BN-Basis (siehe JTB 2003) stand die Optimierung der BN-Dispergierung im Vordergrund. Die bisherigen Dispergiervverfahren (Ultra-Turrax / Homogenisator) ermöglichten zwar eine „zerkleinerungsfreie“ und sehr schnelle Dispergierung der groben plättchenförmigen BN-Pulver. Beschichtungsversuche ergaben jedoch, dass die Trennschichten eine vergleichsweise raue Oberfläche mit einer „Strukturierung“ aufwiesen (Bild 1).

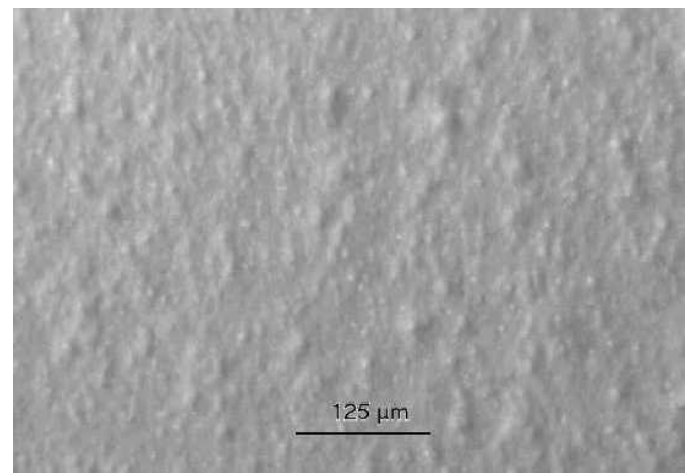


Bild 1: Lichtmikroskopische Aufnahme von BN-Schichten auf rostfreien Edelstahlsubstraten; Standarddispergierung: Homogenisator 1 h.

Figure 1: light microscopic image of the surface structure of a BN mould release coating on stainless steel; standard dispersion process: 1 h Homogenizer.

Bei der Ursachenermittlung standen zunächst die Applikationsverfahren im Vordergrund. Dazu wurden Beschichtungsversuche (Rakeln, Tauchen, Sprühen) mit ethanolischen BN-Suspensionen ohne anorganische Bindephase durchgeführt. Es war weder ein Einfluß des Applikationsverfahrens noch der Suspensionsparameter (insbesondere Feststoffgehalt) auf die resultierenden Oberflächeneigenschaften feststellbar. Es resultierten in jedem Falle Schichten mit der deutlichen Strukturierung.

Nach Ausschluß der Beschichtungsverfahren blieben als Ursache nur noch Agglomerate übrig, die zu erhöhten Oberflächenrauigkeiten und zu erhöhten Porositäten der Beschichtungen führten. Zur Reduzierung dieser Agglomeratanteile wurde zunächst der Einfluß einer verlängerten Dispergierdauer ($\leq 4 \text{ h}$) im Homogenisator (Feststoffgehalt: 38,5 Gew.-%) untersucht. Die spezifische Oberfläche stieg von ca. $12 \text{ m}^2/\text{g}$ im Anliefe-

rungszustand innerhalb von 1 h auf ca. 16,6 m²/g an, mit weiter zunehmender Dispergierdauer wurde jedoch kein weiterer Anstieg der spezifischen Oberfläche und damit keine Partikelzerkleinerung festgestellt.

Das niedrigviskose rheologische Verhalten der Suspensionen (newtonsches Fließen), welches ein Indiz für eine gute Dispergierung ist, änderte sich nur geringfügig mit zunehmender Dispergierdauer.

Unabhängig von der Dauer der Dispergierung (> 1 h) wurde eine nahezu identische Verteilung im Bereich von 0,07 µm – 30,00 µm mit einem Verteilungsmaximum von 2,90 µm bestimmt. Weder durch eine Verlängerung der Dispergierdauer noch durch eine Variation des Dispergierhilfegesamtes war es möglich, alle Anteile oberhalb von 10 µm zu entfernen. Dieser nicht vermeidbare Anteil von Partikeln oder Agglomeraten ist vermutlich die Ursache der Strukturierung der dünnen BN-Schichten mit 10 µm Dicke.

Zur Optimierung des Deagglomerationszustandes wurde die kombinierte Dispergierung mittels Homogenisator und Attritormühle untersucht. Der Attritor sollte nur die nach dem Homogenisator verbliebenen Agglomerate aufbrechen, ohne die dispergierten BN-Partikel zu zerkleinern und die spezifische Oberfläche zu vergrößern.

Die spezifische Oberfläche der BN-Partikel steigt bei der Dispergierung im Attritor (Netzsch PE 075) auch bei geringer Drehzahl (750 min⁻¹) mit zunehmender Dispergierdauer (1 – 4 h) nahezu linear an, d.h. es ist von einer stetigen Partikelzerkleinerung auszugehen. Eine Kombination von Hochleistungshomogenisator und Attritormühle zur Dispergierung von BN ist im Hinblick auf die unerwünschte Partikelzerkleinerung nur für kurze Mahldauern sinnvoll. Für Mahldauern ≤ 1 h wird bei Verwendung grober Mahlkugeln (Al₂O₃, 1 – 2 mm Durchmesser) ein moderater Anstieg der spezifischen Ober-

Dispergierung	Standard	kombiniert
R _a [µm]	0,315	0,108
R _t [µm]	2,700	0,890

fläche um einen Differenzbetrag von ≤ 2 m²/g beobachtet.

Neben dieser geringfügig erhöhten spezifischen Oberfläche resultierte aus der Kombination der beiden Dispergiervorgänge auch eine Verringerung des Grobanteiles der Partikelgrößenverteilung des BN oberhalb von 10 µm. Die Partikelgrößenverteilung (Bild 2) zeigt, dass die Kombination der unterschiedlichen Dispergierverfahren zu der gewünschten Abnahme der Agglomerate im Bereich von 10 – 30 µm führte. Es wurde kein

Einfluß der kurzen Attritorbehandlung auf das rheologische Verhalten der Suspension beobachtet.

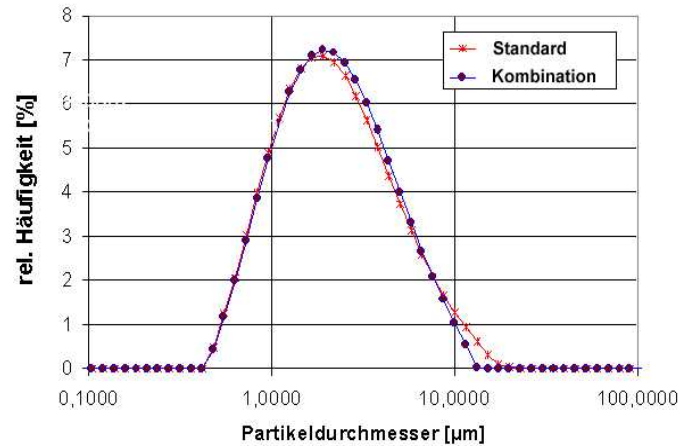


Bild 2: Partikelgrößenverteilung von BN E1 in Abhängigkeit von der Dispergierung; Feststoffgehalt: 38,5 Gew.-%; Dispergieraggregate: Homogenisator: 4 h, Attritor: 0 h bzw. 1 h.

Figure 2: Particle size distribution of BN for different dispersing routes; solid loading: 38.5 wt.-% BN; deagglomeration: standard = homogenizer; combination = homogenizer (4 h) + attrition milling (0 h or 1 h).

Eine vollständige Vermeidung der Agglomerate bzw. ein maximale Partikelgröße von 10 µm konnte auch mit diesem kombinierten Verfahren nicht erreicht werden.

Ausgehend von diesen optimierten BN-Suspensionen wurden BN-Schichten mit der SiO₂-basierten MTKS-Bindephase (siehe JTB 2003) mit einem BN-Binder-Verhältnis von 1 : 1,5 hergestellt. Formtrennschichten mit Dicken von bis zu 20 µm konnten mittels Sprühbeschichtung auf Stählen appliziert, rißfrei getrocknet und thermisch verdichtet werden.

Die auf der kombinierten Dispergierung basierenden BN-Trennschichten weisen im Gegensatz zu den vorherigen Schichten deutlich verbesserte Oberflächenqualitäten mit verminderter Strukturierung und Rauigkeit (Mittenrauwert R_a / Rautiefe R_t) auf (Tabelle 1).

Tabelle 1: Rauigkeitswerte von BN-Formtrennschichten auf Stahl in Abhängigkeit von der Dispergierung

Table 1: surface roughness of BN-mould release coatings versus deagglomeration method

Diese deutlich geringeren Agglomeratanteile sollten zu einer deutlichen Verbesserung der Lebensdauer der Trennschichten führen, da die Dichte der Schichten dadurch erhöht und die Intrusion der Schichten durch das flüssige Aluminium beim Druckgussprozess verringert werden sollte.

Für Gießkampagnen wurden die Beschichtungssysteme auf gehärteten Formeinsätzen (Werkstoff-Nr.

1.2343) appliziert und bei 300 °C sowie 500 °C eingebrannt.

Die kombinierte Dispergierung des BN in Kombination mit der SiO₂-basierten MTKS-Bindephase ermöglichte die Herstellung von Trennschichten, die nach 125 Abgüssen noch einen Restschichtanteil von über 90 % aufwiesen. Die optimierte Dispergierung in Kombination mit der Abtrennung von Agglomeraten sowie Staub etc. führte somit zu deutlich verbesserten Schichteigenschaften. Derart hergestellte BN-Trennschichten sind aufgrund ihrer Festigkeit, Homogenität und Defektfreiheit grundsätzlich für die Gussformgebung geeignet, da sie nicht durch Infiltration zerstört werden.

Die manuelle Applikation homogener und defektfreier Trennschichten im Gießereibetrieb ist unter den dort üblichen Bedingungen schwierig, da insbesondere die Einhaltung einer homogenen Schichtdicke bzw. Schichtqualität bei komplexen Formgeometrien sowie die Vermeidung von Staubpartikeln nur schwer zu erreichen sind.

Bearbeiter: R. Drumm
M. Aslan

Förderung: BMBF 03N5035B

2.1.2.3 Hochskalierung der Synthese von Bariumtitanat-Nanopartikeln

Die Synthese des nanoskaligen Bariumtitanatpulvers über die Co-Fällungsrouten konnte vom Labormaßstab in den Pilotmaßstab (20 l - Reaktor) überführt werden. Außer bei der Reinigung der Pulver wurden dieselben Verfahren wie bei der Laborsynthese genutzt. Die Durchführung einer Dialyse anstatt des Waschens konnte nicht nur die gleiche Reinigungsleistung gewährleisten, sondern auch den Personalaufwand reduzieren. Die Eigenschaften der im 20 l - Reaktor hergestellten Pulver war im Vergleich zu denen aus der Laborsynthese nicht verändert.

Upscaling of the synthesis for nanoscaled barium titanate powder

BaTiO₃ is an important industrial dielectric material. Nanoscaled barium titanate can be used for the miniaturized fabrication of electronic devices such as DLCCs. The nano-BaTiO₃ powder developed at the INM meets the requirements as starting material for such applications (JTB 2003). For the industrial use the synthesis has to be scaled up. In this work the upscaling of the BaTiO₃ powder preparation has been carried out in 5 L -, 10 L - and 20 L - reactors. There exist no substantial changes of the parameters in the first and final step of the chemical process (co-precipitation and drying). In-

stead of washing, the dialysis is employed in the second step for purifying the particles, which is helpful to realize an automated process. All prepared powders consist of a high pure cubic BaTiO₃ phase with a crystallite size of 15 – 19 nm and a specific BET surface area larger than 55 m²/g.

Einleitung

Bariumtitanat findet in der Industrie als dielektrisches Material vielseitige Verwendung, so z.B. wegen seiner außergewöhnlich hohen Dielektrizitätskonstante als Vielschichtkondensator (DLCC). In einer früheren Arbeit wurde ein nanoskaliges Bariumtitanatpulver über chemische Fällung unter Umgebungsbedingung hergestellt (JTB 2003). Für eine industrielle Verwendung ist es notwendig, die nasschemischen Prozesse der Synthese von Bariumtitanat aufzuskalieren. Da die chemischen Reaktionen in kleinen Volumina anders verlaufen können als in großen, müssen die Reaktionsparameter, die zwar im Labormaßstab optimiert worden sind, im größeren Maßstab überprüft und eventuell neu eingestellt werden, damit die hergestellten Pulver die gleiche Qualität besitzen wie nach der Laborsynthese. Außerdem soll das Syntheseverfahren möglichst kontinuierlich und automatisiert durchführbar sein.

Zielsetzung

Ziel der beschriebenen Arbeit ist die Herstellung von nanoskaligem Bariumtitanatpulver bei schrittweiser Vergrößerung des Herstellungsmaßstabes und gleich bleibender Qualität.

Ergebnisse

Die Versuche zur Maßstabsvergrößerung wurden nacheinander in 5 L -, 10 L - und 20 L - Reaktoren durchgeführt. Bariumtitanat wird durch die Co-Fällung von Bariumhydroxid und Titanester bei einer Temperatur über 80°C synthetisiert. In der Bariumhydroxidlösung liegt ein Oberflächenmodifikator zur Kontrolle des Partikelwachstums vor. Bei der Synthese ist schon im 5 L - Reaktor eine lange Aufheizdauer von ca. 2h zu beobachten. Zur Verkürzung dieser Zeit und zum Halten der Reaktionstemperatur über 80°C wurde eine Isolierschicht um den Reaktor aufgebaut.

Die anschließende Reinigung der Pulver wurde bei der Laborsynthese durch mehrmaliges Waschen und Abzentrifugieren bis zu einer Leitfähigkeit unter 100 µS/cm durchgeführt. Für größere Synthesevolumina, ab einem 5 L – Reaktionsgemisch, wird dieser Vor-

gang zu aufwendig. Deshalb wurde die Reinigung des synthetisierten Bariumtitanats mittels Dialyse durchgeführt. Eine Leitfähigkeit der BaTiO₃-Suspension von unter 100 µS/cm ist nach 3 bis 8 Dialysetagen erreichbar. Das gereinigte Pulver wird bei 60 °C unter Vakuum getrocknet.

Die Ergebnisse aus der Überführung der Laborsynthese in den Pilotmaßstab ist in Ihren einzelnen Stufen in Tabelle 1 wiedergegeben.

Maßstab	Pulvermenge [g]	Phase	Kristallitgröße [nm]	spezifische Oberfläche [m ² /g]
Labor-Synthese	bis 30	kubisches BaTiO ₃	15-20	60-70
5 L - Reaktor	150	kubisches BaTiO ₃	19	69
10 L - Reaktor	300	kubisches BaTiO ₃	15	65
20 L - Reaktor	600	kubisches BaTiO ₃	18	56

Tabelle 1: Pulvereigenschaften bei verschiedenen Herstellungsmaßstäben.

Table 1: Properties of the powders prepared at different upscaling steps.

Aus Tabelle 1 ist zu sehen, dass die Phase der hergestellten Pulver bei den verschiedenen Maßstäben gleich ist, und zwar entsteht ausschließlich die kubische Bariumtitanatphase. Außerdem ist die röntgenographisch bestimmte Kristallitgröße der in den 5 L - bis 20 L – Reaktoren hergestellten BaTiO₃-Partikel mit 15 – 19 nm im gleichen Bereich wie bei der Laborsynthese. Berechnet aus der spezifischen Oberfläche von 56 m²/g, entsprechen die im 20 L -Reaktor hergestellten Partikel einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 17,9 nm, was mit der röntgenographisch ermittelten Kristallitgröße übereinstimmt.

Das Hochskalieren der Synthese konnte also unter Erhalt der Pulverqualität realisiert werden. Ferner erwies sich die Dialyse als geeignete Methode zur Pulverreinigung mit praktikablem Arbeitsaufwand für größere Pulvermengen.

Bearbeiter: W. Lü
K.P. Schmitt
R. Drumm

Förderung: Industrie (Bemusterung)

2.1.2.4 Einfluss der Kettenlänge des Dispergiermittels auf die Gründichte von ZrO₂-Schichten

Laufende Doktorarbeit

Die Herstellung rissfreier Dickschichten aus nanokristallinen Materialien scheitert meist an der geringen Gründichte, die mit nanoskaligen Pulvern realisierbar ist. Um homogene Gefüge mit hoher Gründichte herzustellen, ist es notwendig, die Partikel durch geeignete Dispergiermittel zu stabilisieren. Dabei muss einerseits eine Agglomeration der Partikel verhindert werden, andererseits muss der effektive Partikelradius minimiert werden. Durch die Verwendung homologer kurzkettiger Karbonsäuren mit unterschiedlichen Kettenlängen konnte die Gründichte der Schichten unter Erhaltung des Dispergierzustandes erhöht werden. So zeigte in der homologen Karbonsäurereihe Methoxyessigsäure (MES), Dioxahaptansäure (DOHS), Trioxadecansäure (TODS) die Dioxahaptansäure die besten Eigenschaften in Bezug auf erzielbare Gründichten und Partikelstabilisierung. Während die Methoxyessigsäure keine Stabilisierung der Partikel in einem schwach polaren Lösungsmittel zeigte, konnten mit DOHS und TODS stabile Suspensionen hergestellt werden. Aufgrund der kürzeren Kettenlänge der DOHS lagen die Viskositäten deutlich unter den Viskositäten der mit TODS stabilisierten Suspensionen (Bild 1). Dies zeigte sich auch in den erreichbaren Gründichten. So konnte bei der Verwendung von DOHS anstelle von TODS die Gründichte von 58 Vol.-% auf 65 Vol.-% gesteigert werden.

Influence of the dispersing-agent chain length on the green density of ZrO₂-layers

Current Thesis

For the production of thick layers or ceramic bodies with nanoparticles it is necessary to minimize the amount of organic additives for maximizing the green density of the layer. On the other hand it is essential to stabilize the particles against agglomeration during processing in order to obtain a homogenous microstructure. For this reason, the effective particle size (particle and dispersing shell) should be as small as possible, but large enough to prevent agglomeration. This can be achieved by the application of short carboxylic acids. These molecules can stabilize the particles by steric and also electrostatic repulsion. Three carboxylic acids (trioxa-decanoic acid (TODS), dioxahaptanoic acid (DOHS) and methoxy-acetic-acid (MES)) with different chain lengths, but comparable structure were used to examine the influence of the chain length on the viscosity and green density of ZrO₂-layers. MES was too short to stabilize the particles in a slightly polar medium (ethylene glycole : diethylene glycole mono-butylene ether = 1:1), whereas the longer acids were able to stabilize the particles with a particle size-distribution near the primary particle size (D₉₀: 71 nm (TODS), 68 nm (DOHS)). The viscosity of the suspension stabilized with DOHS is lower compared

with the TODS-stabilized suspension (figure 1). This leads to a higher solid content in the case of ZrO_2 -layers with DOHS as dispersing agent. So, it was possible to reach green densities of 65 % by Volume compared with 58 %, when TODS was the dispersing additive.

Einleitung

Um die Eigenschaften nanokristalliner Materialien bei der Herstellung von Funktionsschichten zu nutzen und um eine möglichst geringe Volumenabnahme beim Ausbrennen der organischen Prozesshilfsmittel zu bewerkstelligen, ist es notwendig, Schichten mit homogenem Gefügebau und ausreichend hohen Gründichten herzustellen. Dies spielt vor allem bei nanopartikulären Systemen eine entscheidende Rolle, da aufgrund der großen spezifischen Partikeloberfläche sowie der großen Kapillarkräfte beim Trocknungsprozess, große Mengen temporärer Prozesshilfsmittel erforderlich sind. Deshalb muss, um eine möglichst hohe Gründichte zu erzielen, der effektive Partikeldurchmesser (Partikel und Hülle) minimiert, gleichzeitig jedoch eine Agglomeration verhindert werden.

Zielsetzung

Die Zielsetzung besteht in der Herstellung von ZrO_2 -Schichten aus nanokristallinen Partikeln, die eine möglichst hohe Gründichte besitzen und agglomeratfreie Gefüge aufweisen. Im Rahmen der Untersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit sich die Kettenlänge homologer Karbonsäuren auf die erzielbare Gründichte auswirkt.

Ergebnisse

Für die Schichtherstellung wurden vordispersierte, gefriergetrocknete ZrO_2 -Pulver eingesetzt (Degussa, BET-Oberfläche $45 \text{ m}^2/\text{g}$, Primärpartikelgröße 35 nm). Die Pulver wurden in einem Knetter in Wasser vordispersiert. Als Dispergiermittel wurden Methoxyessigsäure, Dioxaheptansäure und Trioxadekansäure verwendet ($2,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}$). Nach anschließender Gefrier Trocknung wurden die Pulver mittels eines Dreiwälzenstuhles in ein Lösungsmittelgemisch aus Ethylenglykol und Diethylenglykolmonobutylether (1:1) eingearbeitet. Dabei zeigte sich, dass lediglich TODS- und DOHS-modifizierte Pulver nach dem Gefrier Trocknen auf Primärpartikelgröße redispersierbar sind (D_{90}^{Vol} : TODS: 71 nm, DOHS: 68 nm). Bild 1 zeigt den Viskositätsverlauf der mit DOHS und TODS hergestellten Suspensionen im Lösungsmittel

Ethylenglykol-Diethylenglykolmonobutylether (1:1). Der Feststoffgehalt beträgt 31,5 Vol-%.

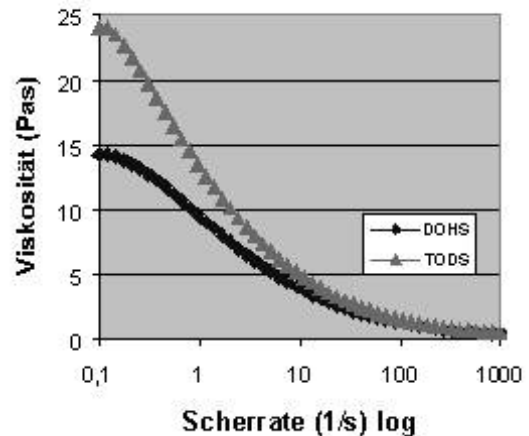


Bild 1: Fließkurve einer Suspension aus Degussa ZrO_2 , modifiziert mit DOHS oder TODS, in Ethylenglykol-Diethylenglykolmonobutylether 1:1 (Feststoffgehalt 31,5 Vol-%).

Figure 1: Flow-curve of a Degussa ZrO_2 suspension modified with TODS or DOHS in a mixture of ethylene-glycole and diethylene-glycole-mono-butylene-ether (solid-content: 31,5 % by Volume).

Man erkennt deutlich, dass die mit DOHS modifizierte Suspension eine niedrigere Viskosität besitzt, speziell im Bereich niedriger Scherraten. Dies ist auf die geringere Kettenlänge der Dispergierhilfe und der damit verbundenen Reduzierung der effektiven Partikelgröße zurückzuführen.

Um den Einfluss der Dispergierung auf die erreichbare Gründichte zu untersuchen, wurde Hydroxypropylcellulose als Binder zu den Suspensionen zugeben (5-10 Gew.-% bzgl. des Pulvers). Die Pasten wurden mittels eines Kastenrakels auf Glasscheiben aufgetragen (Nassfilmdicken: 75, 100, 125, 150, 175, 200 μm). Die Schichten wurden im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde die Dicke der rissfreien Schichten mittels eines Profilometers bestimmt. Bild 2 zeigt die maximal ohne Rissbildung erreichbaren Dicken getrockneter Grünsichten in Abhängigkeit von Bindergehalt und Dispergierhilfe.

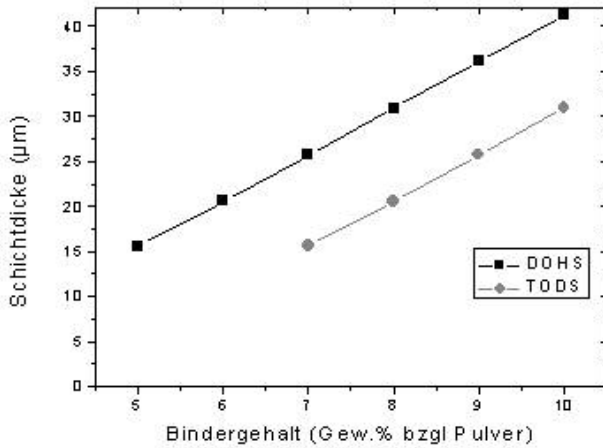


Bild 2: Maximal erreichbare Schichtdicken gerakelter und getrockneter Schichten in Abhängigkeit von der Bindermenge und dem Dispergiermittel.

Figure 2: Maximum film thickness of dried layers as function of dispersing agent and amount of binder.

Anhand von Bild 2 erkennt man, dass bei der Verwendung von DOHS anstatt TODS 2 Gew.-% weniger Binder benötigt wird, um rissfreie Grünschichten vergleichbarer Schichtdicke herzustellen. Der maximal erreichbare Feststoffgehalt lässt sich bei einer Schichtdicke von 15 µm somit von 58 Vol.-% auf 65 Vol.-% steigern.

Die mit DOHS hergestellten Schichten konnten bei 500°C rissfrei kalziniert werden.

Bearbeiter: Kai Gossmann

Doktorvater: H. K. Schmidt

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.3 Nanomere

Leitung: C. Becker-Willinger

Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in der Abteilung befassen sich mit der Synthese und Verarbeitung von organisch-anorganischen Nanokompositen, den sogenannten Nanomeren[®]. Diese Materialklasse besitzt eine hohe werkstofftechnische Variabilität bezüglich erzeugbarer Zusammensetzungen sowie technisch relevanter Verarbeitungsweisen und bietet die Möglichkeit maßgeschneiderte Eigenschaftsprofile für eine sehr breite Palette an Anwendungen gezielt einzustellen. Im Jahre 2005 wurden hierzu zahlreiche seitens der Industrie finanzierte Entwicklungsprojekte sowohl im Beschichtungssektor, als auch im Bereich kompakter Werkstoffe durchgeführt. Insbesondere für den letztgenannten Bereich konnte ein deutlicher Zuwachs an industriellen Drittmitteln gegenüber dem Vorjahr verzeichnet werden, so dass beide Bereiche etwa in gleicher Größenordnung zu liegen kamen. Im folgenden soll ein kurzer zusammenfassender Überblick beispielhaft über bedeutende Themenschwerpunkte gegeben werden.

Als starkes Feld mit sehr gutem Potential für zukünftige innovative Entwicklungen ist der Bereich der tribologischen, gleitmindernden Beschichtungssysteme zu nennen. Hier konnten im vergangenen Jahr Gleitschichtsysteme mit Festkörperschmierstoffen entwickelt werden, die neben einem niedrigen Gleitkoeffizienten exzellente Haftungseigenschaften sowie Korrosionsschutz auch auf niedrig legierten Stahloberflächen aufweisen und somit einen Meilenstein im Hinblick auf Werkstofflösungen für einen Einsatz unter aggressiven Witterungs- und Umgebungsbedingungen darstellen.

Die Entwicklungen zu funktionellen, transparenten Hartbeschichtungen führten zu über UV-Techniken mikrostrukturierbaren Systemen mit geringer innerer Eigenspannung und hoher chemischer Stabilität. Auskopplungen derartiger Werkstoffsysteme wurden wegen ihres günstigen Grundeigenschaftsprofils in Untersuchungen im Rahmen des EU-Projektes CELLPROM zur Erzeugung strukturierter Oberflächen für gesteuertes Zellhaftungsverhalten eingebunden. Weiterhin wurden entsprechende Varianten hiervon für die Elektronikindustrie erfolgreich weiterentwickelt. Letztere Materialien werden voraussichtlich 2007 vom Projektpartner zur Fertigung entsprechender Komponenten in die Produktion umgesetzt.

Im Bereich Antihaf-Beschichtungsmaterialien startete im ersten Quartal 2005 ein grundlegendes Forschungsprojekt gefördert durch AiF und DECHEMA zur Entwicklung von Anhaftungsminimierenden Beschichtungen für nasse Prozesse in der Lebensmittelverarbeitung, mit dem Ziel entsprechende Werkstoffe mit geeigneten Oberflächeneigenschaften maßgeschneidert auf spezifische anhaftende Stoffe zu designen. Über den weiteren Institutskooperationspartner im Projekt werden insbesondere die Anlagerungsmechanismen von bestimmten Stoffen untersucht und die Erkenntnisse wiederum auf die Aus-

legung der Werkstoffoberfläche umgelegt, um Oberflächenmorphologie und Oberflächenenergie später in optimaler Weise auf die Problemstellung abstimmen zu können.

Im Bereich Polymer-Matrix-Nanokomposite gelang die Erzeugung transparenter 100 % - Systeme mit einer Dauer-Temperaturbeständigkeit über 180 °C für den Einsatz im Reaktivgießprozess zur Herstellung optischer Komponenten. Neben einer guten Witterungsbeständigkeit haben diese Werkstoffe den Vorteil, dass sie zu großen optischen Bauteilen verarbeitet werden können, die bei gleicher Größe - im Vergleich zu Glas als Werkstoff - nur etwa halb so schwer sind. Weiterhin konnten über einen parallelen Weg transparente Nanomer®-Kompaktwerkstoffe für optische Linsensysteme mit angepasstem Brechwert über die Verwendung von hochbrechenden oxidischen Nanopartikeln in vernetzender organisch-anorganischer Matrix erzeugt werden. Im Sinne der Einsetzbarkeit der Werkstoffe als transparente, streuungsfreie Nanokomposite für optische Anwendungen sind perfekt dispergierte nanopartikuläre Systeme mit Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich erforderlich. Aufgrund des breiten Basiswissens zur Erzeugung sehr kleiner hochbrechender Nanopartikel in Kombination mit einer maßgeschneiderten Oberflächenmodifizierung der Teilchen konnte innerhalb kurzer Zeit eine entsprechende Werkstofflösung bereitgestellt werden. Dies unterstreicht die in der Abteilung vorhandene Kompetenz der Mitarbeiter, die eine derartige Erarbeitung von übergreifenden Problemlösungen letztendlich erst möglich macht.

Im Laufe des Jahres 2005 wurde insgesamt eine große Zahl von Projekten mit Industriepartnern bearbeitet, von denen über einige aus Geheimhaltungsgründen nicht berichtet werden darf. Bei allen Kooperationen war über die Werkstoffentwicklung hinaus eine entsprechende Technologieentwicklung von entscheidender Bedeutung, um die Materialentwicklung effizient in die Praxis umzusetzen. Wie auch im vergangenen Jahr gehen aus den Projektarbeiten der Nanomer®-Abteilung verschiedene Entwicklungen hervor, für die in den Jahren 2006 / 2007 entsprechende Produkteinführungen erfolgen werden.

2.1.3.1 Beeinflussung der Glasübergangstemperatur in Polyurethanmaterial (PU-Material) durch nanopartikuläre Netzwerkbildner

Im Rahmen dieser Studie wurde untersucht, wie sich die Dispergierung von nanoskaligem TiO₂ in einer PU-Matrix auf die Entwicklung der Glasübergangstemperatur (T_g) auswirkt. Das nanoskalige TiO₂ (Anatas, Primärteilchengröße ca. 5 nm) wurde zunächst gezielt matrixangepasst oberflächenmodifiziert. Daraus konnte ein bis auf Primärteilchengröße redispersierbares nanodisperses TiO₂-Sol hergestellt werden. Anschließend wurde dieses Sol in einem kommerziell erhältlichen Polyurethanharz (PU) agglomeratfrei dispergiert (Bild 1), wobei die Matrix mit zwei Füllgraden (5 Vol.-% und 10 Vol.-%) ausgerüstet wurde. Die PU-Nanokompositssysteme wiesen eine bis zu 20 °C höhere Glasübergangstemperatur (T_g) gegenüber der ungefüllten PU-Matrix auf. Als Ursache

hierfür werden die gute Partikelverteilung über die Matrix, sowie eine starke Wechselwirkung zwischen Partikeloberfläche und PU-Matrix vermutet.

Influencing of the glass transition temperature in PU material by nanoparticulate network former

Polyurethane materials are used in a broad range in industrial applications such as foams, coatings and bulk materials due to their excellent chemical physical, mechanical and electrical properties. To extend the applicability in the temperature range different research approaches tried to modify the polyurethane matrix. In contrast to this it was the ambition of this work to affect the glass transition temperature (T_g) of the polyurethane matrix by incorporation of nanoscaled TiO₂ (anatas, 5 nm primary particle size). The TiO₂ particles were well dispersed by using a suitable surface modifier which perfectly compatibilises the particle surface with the polyurethane matrix (see also figure 1). Two degrees of filling (5 vol.-% and 10 vol.-%) were tested. The nanocomposites have been characterized by DMTA (dynamic-mechanic-thermal-analysis) and compared to the reference sample without particles. The glass transition temperature increases from 175 °C (0 vol.-% particle content) to 196 °C (10 vol.-% particle content), (see figure 2). This means that the network density of the polyurethane matrix is influenced by the strong binding between the PU matrix and well dispersed TiO₂ nanoparticles.

Einleitung

Polyurethane werden aufgrund ihrer guten chemischen physikalischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften in vielen Bereichen als Schaumstoffe, Lacke und Kompaktwerkstoffe eingesetzt. Um den Temperatureinsatzbereich zu erweitern, wurde die Polyurethanmatrix selbst in verschiedenen Untersuchungen hinsichtlich der Glasübergangstemperatur (T_g) modifiziert. Diesbezüglich ist die Beeinflussung der Glasübergangstemperatur der PU-Matrix durch den Einsatz von Nanopartikel attraktiv, da über diesen Weg die thermomechanischen Eigenschaften der Matrix variiert werden können, ohne dass die Monomierzusammensetzung der Matrix verändert werden müsste.

Zielsetzung

Das Hauptziel dieser Untersuchungen war zu ermitteln, inwieweit die Vernetzungsdichte der PU-Matrix durch den homogenen Einbau von nanoskaligen TiO₂-Teilchen (Anatas), die zuvor matrixangepasst oberflächenmodifiziert wurden, verbessert werden kann. Gewünschter Effekt war primär die Erhöhung der Glas-

übergangstemperatur (T_g) der PU-Matrix über den Weg der Nanokompositierung.

Ergebnisse

Um homogene, agglomeratfreie, nanodisperse PU-Nanokomposit Materialien herzustellen, müssen die eingesetzten nanoskaligen Teilchen zum einen im monomeren Ausgangsstoff auf Primärteilchengröße dispergiert vorliegen und zum anderen diesen Zustand nach dem Aushärten in der PU-Matrix beibehalten. Zu diesem Zweck wurden ca. 5 nm Anatas-Teilchen mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren ausgerüstet. Nach der Optimierung der Art und Konzentration der eingesetzten Oberflächenmodifikatoren konnte ein bis auf die Primärteilchengröße redispersiertes, nanodisperses TiO_2 -Sol hergestellt werden. Dieses wurde in das Polyurethanharz eindispersiert und die erhaltenen Mischungen anschließend bei 200 °C zu Nanokompositen mit unterschiedlichem Füllgrad (5 Vol.-% und 10 Vol.-%) polymerisiert. Der Dispergierzustand der TiO_2 -Teilchen in der gehärteten PU-Matrix wurde mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht (Bild 1).

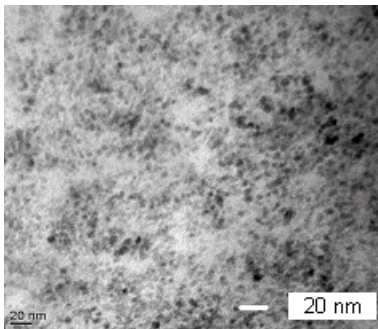


Bild 1: TEM-Bild des Dispergierzustandes der 5 nm-Anatas Partikel (5 Vol.-% Füllstoffgehalt) in organischer Polyurethanmatrix.

Figure 1: TEM-Image of a nanocomposite sample: dispersion state of nanoparticles (5 vol.-%, 5 nm anatase) in organic polyurethane matrix.

Die nanoskaligen TiO_2 Teilchen liegen auch nach der thermischen Härtung homogen und nanodispers verteilt in der Polyurethanmatrix vor (Bild 1). Dieser Befund dient als Basisinformation, um den Einfluss von oberflächenmodifiziertem, nanoskaligem TiO_2 auf die Glasübergangstemperatur sowie auch auf den Vernetzungsgrad bzw. die Vernetzungsdichte der Polyurethanmatrix zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse (DMTA) der Speichermodul (E') und die mechanische Dämpfung $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die verschiedenen Füllstoffgehalte aufgenommen. Bild 2

zeigt die mechanische Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur.

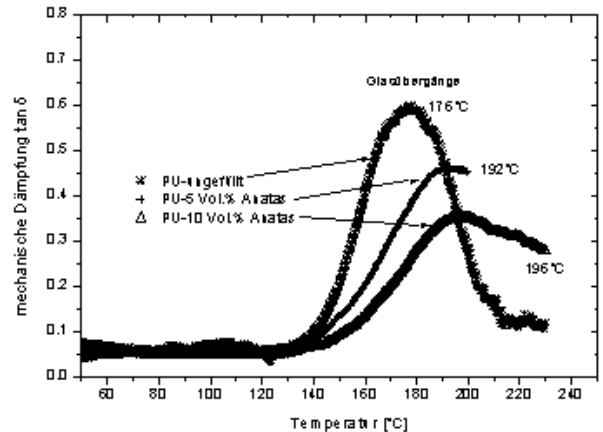


Bild 2: Mechanische Dämpfung $\tan \delta$ der mit nanoskaligem TiO_2 gefüllten Polyurethanproben im Vergleich zu Polyurethanproben ohne Füllstoff (DMTA, Probengeometrie 20*5*0,4 mm³, Heizrate 1 K/min, Messfrequenz 1 Hz, Single Cantilever Modus).

Figure 2: Mechanical damping $\tan \delta$ of nano- TiO_2 filled polyurethane sample compared to polyurethane sample without particles (DMTA, specimen geometry: 20*5*0,4 mm³, heating 1K/min, frequency: 1 Hz, Single Cantilever Mode).

Die mechanische Dämpfung der gefüllten PU-Nanokompositproben nimmt gegenüber der ungefüllten Polyurethanprobe ab (Bild 2). Die aus dem Maximum der Kurven bestimmbaren Glasübergangstemperaturen (T_g) ergeben eine Zunahme mit steigendem Füllgrad. Das Verhalten von $\tan \delta$ und T_g deutet auf eine Zunahme der Netzwerkdicke der Matrix hin. Das bedeutet, dass die Netzwerkdicke der Polyurethanmatrix insbesondere durch die starke Anbindung der feinverteilt vorliegenden TiO_2 Partikel an die Matrix erhöht wird. Die Nanopartikel dienen somit als zusätzliche Vernetzungspunkte innerhalb des organischen Polymernetzwerkes.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass über eine matrixangepasste Oberflächenmodifizierung eine homogene nanodisperse Verteilung von Nanopartikeln in der Polyurethanmatrix erzielt werden konnte. Darüber hinaus eröffnen sich neue Möglichkeiten die Eigenschaften von Polymeren wie z.B. die Wärmeformbeständigkeit gezielt zu beeinflussen. Das erarbeitete Konzept kann darüber hinaus nutzbringend im Rahmen zukünftiger Werkstoffentwicklungen von Polymer-Nanokompositen eingesetzt werden.

Bearbeiter: S. Albayrak

Förderung: Industrie

2.1.3.2 Imprägnierung von Holz mit anorganisch-organischen Nanokompositen zur Verbesserung der Dimensionsstabilität

Im Rahmen der Untersuchungen wurde weiches Nadelholz (Fichtenholz) mit anorganisch-organischen Nanokompositen mittels Druckimprägnierung ausgerüstet. Über diesen Weg konnte neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zusätzlich auch eine niedrigere Luftfeuchtaufnahme und niedrigere Volumenquellung des Fichtenholzes erzielt werden. So reduziert sich z.B. durch Einbringung von 18 Gew.-% Imprägnierungsmaterial nach dem Kondensklimatest (40 °C, 100 % Luftfeuchte, 200 h) die rel. Luftfeuchtaufnahme von 88 % auf 55 % und die rel. Volumenquellung von 18 % auf 8 % gegenüber unbehandeltem Fichtenholz (Bild 1). Dabei zeigen die Ergebnisse der Gefügeanalyse mittels HREM-Untersuchungen an der Bruchfläche der druckimprägnierten und anschließend thermisch getrockneten Proben, dass die Holzmatrix (Holzzelle, Holzwand, Holzfasern) mit den nanoskaligen Werkstoffen offensichtlich in Wechselwirkung tritt (Bild 2). Die Ergebnisse deuten somit auf ein hohes Potential von anorganisch-organischen Nanokompositen im Hinblick auf die Verbesserung der Dimensionsstabilität von Holz hin.

Impregnation of wood with inorganic-organic nanocomposite to increase of dimension stability

In the last years, investigations about the modification of natural wood with regard to the improvement of the mechanical properties, the dimensional stability, and natural durability increased strongly. For example in case of using spruce wood in parquet manufacture it would be necessary to improve mechanical properties as well as dimensional stability. Therefore such wood materials are subjected to impregnation in practice. Under above-mentioned aspect, the goal of this work was to investigate the potential of inorganic-organic nanocomposites to increase the dimension stability of spruce wood. Desired effects are mainly the decrease of the relative moisture uptake and the relative volume swelling. The spruce wood samples were pressure impregnated with an inorganic-organic nanocomposite material and subsequently dried thermally at 80 °C. Structural analysis at artificial fracture surfaces by HSEM-investigations showed that the spruce wood matrix shows a good interaction with materials used for impregnation (figure 2). This behaviour was assumed to be the reason for improvement of the dimension stability of the spruce wood. The relative moisture uptake decreases from 88 % to 55 % and the relative volume swelling from 18 % to 8 % by introducing of 18 wt.-% inorganic-organic nanocomposite, which points out the potential of inorganic organic nanocomposite (Nanomer®) regarding the improvement of wood-dimension stability (figure 1).

Einleitung

In den letzten Jahren haben Untersuchungen über Vergütungsmöglichkeiten des Naturstoffes Holz hinsichtlich der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Dimensionsstabilität sowie der Verlängerung der natürlichen Dauerhaftigkeit stark zugenommen. So erfordert z.B. der Einsatz von zu den Nadelhölzern gehörendem, heimischen, weichen Fichtenholz in der Holz-Parkettherstellung neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auch die Notwendigkeit einer gleichzeitigen Verbesserung der Dimensionsstabilität. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften bei Fichtenholz war es für Anwendungen in der Praxis von Interesse, die Verbesserungsmöglichkeiten durch Verwendung von Nanokompositen zu untersuchen.

Zielsetzung

Unter obengenannten Aspekten war das Ziel dieser Untersuchungen die Potentialauslotung von anorganisch-organischen Nanokompositen im Hinblick auf eine holzverfestigende Eigenschaft sowie eine Verbesserung der Dimensionsstabilität am Beispiel Fichtenholz. Gewünschte Effekte waren diesbezüglich die Erzeugung einer relativ niedrigen Feuchtaufnahme sowie einer relativ niedrigen Volumenquellung.

Ergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen wurden aufbauend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Jahres anorganisch-organische Nanokompositensysteme auf Basis von Alkoxysilanen mit entsprechenden nanoskaligen Teilchen wie SiO₂, Al₂O₃ im Hinblick auf die Verbesserung der Dimensionsstabilität von Fichtenholz getestet. Die Fichtenholzproben (30*30*3 mm³) wurden nach Lagerung im Normklimaschrank bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 65 % für 24 h, in einem Autoklaven mit den Imprägnierungssolen unter Druck imprägniert und anschließend in einem Umlufttrockenschrank thermisch bei 80 °C getrocknet. Zur Beurteilung der Nanokomposit-Holz-Wechselwirkung wurden die imprägnierten und gehärteten Fichtenholzproben im Kondensklimatest (40 °C, 100 % Luftfeuchte, 200 h) ausgelagert und anschließend die relative Luftfeuchtaufnahme (gravimetrisch) sowie die relative Volumenquellung (geometrisch) bestimmt. In Bild 1 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

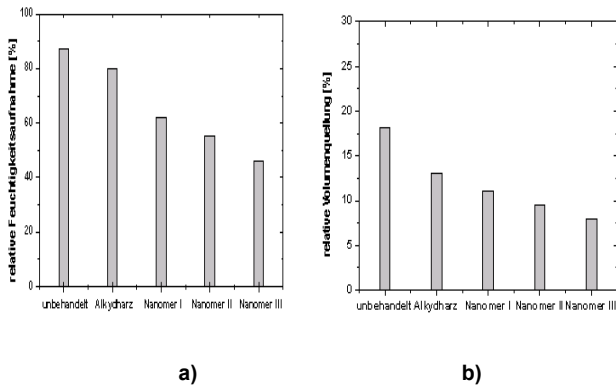


Bild 1: Relative Feuchtigkeitsaufnahme (a) und die relative Volumenquellung (b) von unbehandelten und den mit Nanokompositen druckimprägnierten Fichtenholzproben.

Figure 1: relative moisture uptake (a) and relative volume swelling (b) of the untreated and nanocomposite material pressure impregnated spruce wood.

Die relative Feuchtigkeitsaufnahme und die relative Volumenquellung des Fichtenholzes nimmt durch die Druckimprägnierung mit anorganisch-organischen Nanokompositen (Nanomeren) im Vergleich zu den kommerziellen Alkydharzen und dem unbehandelten Fichtenholz ab (Bild 1). So erniedrigt sich durch Einbringung von 18 Gew.-% Imprägnierungsmaterial die relative Feuchtigkeitsaufnahme von 88 % auf 55 % und die rel. Volumenquellung von 18 % auf 8 %. Diese deutliche Erniedrigung bei beiden Eigenschaften deutet auf eine starke Wechselwirkung der Imprägnierungsmaterialien mit der Holzmatrix (Holzzelle, Holzwand, Holzfasern) im Falle der Nanomere hin. Vermutlich wird die Luftfeuchtigkeitsaufnahme des unbehandelten Fichtenholzes durch die Einlagerung von Imprägnierungsmaterial und Quervernetzung desselben zusätzlich blockiert und dementsprechend auch die Volumenquellung erniedrigt. Insgesamt erscheint der Effekt deutlich stärker als bei Verwendung von Standardalkydharn auf rein organischer Bindemittel-Basis. Dazu zeigt Bild 2 repräsentativ die HREM-Aufnahme einer Bruchfläche von mit Nanokompositmaterial druckimprägniertem Fichtenholz.

Die Cellulosestränge (Holzzellen) des unbehandelten Fichtenholzes (Bild 2a) gehen bei der Druckimprägnierung mit Nanokompositmaterial eine innige Wechselwirkung ein (Bild 2b). Dabei wird die Holzmatrix (Holzzelle, Holzwand, Holzfasern) von Fichtenholz mit Nanokompositmaterial gefüllt. Die mechanische Verankerung und die Wechselwirkung der Nanokompositmaterialien mit den Holzfasern führen bei gleicher eingesetzter Materialmenge zu einem deutlich besseren Verhalten bezüglich der Feuchtigkeitsaufnahme und der Volumenquellung.

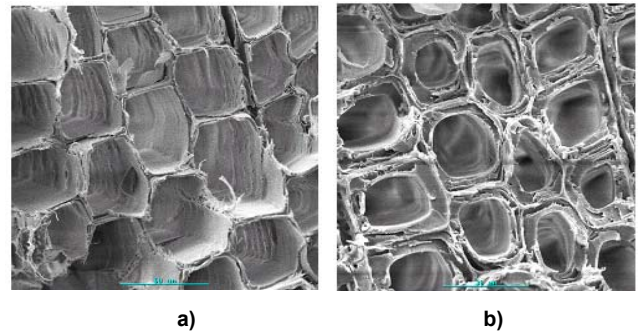


Bild 2: HREM-Aufnahme einer Bruchfläche von a) unbehandeltem und b) mit Nanokompositmaterial druckimprägniertem Fichtenholz.

Figure 2: HSEM Picture of the fracture surface of (a) the untreated spruce wood and (b) spruce wood pressure impregnated with nanocompositematerial.

Die Ergebnisse belegen, dass die anorganisch-organischen Nanokompositmaterialien aufgrund der guten Wechselwirkung zur Holzfasern ein verbessertes Eigenschaftsprofil liefern. Die weitere Reduktion der relativen Feuchtigkeitsaufnahme und relativen Volumenquellung zur Erhöhung der Dimensionsstabilität im Holz -Nanomer-Verbund unter Erhalt des gefundenen positiven Eigenschaftsprofils sowie tiefergreifende mechanistische Untersuchungen sind Gegenstand weiterführender Arbeiten.

Bearbeiter: S. Albayrak

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.3.3 Untersuchungen zu hochbeständigen Antihafschichten mit hygienischer Wirkung

Konventionelle Antihafschichten auf Sol-Gel-Basis leiden unter einer mangelnden Abrasionsstabilität und weisen insbesondere unter basischen Bedingungen keine ausreichende hydrolytische Beständigkeit auf. Sie sind aus diesen Gründen für viele industrielle Anwendungen ungeeignet. Am INM entwickelte polymerbasierte Systeme zeichnen sich, bei einer zu PTFE- oder Sol-Gel-basierten Antihafschichten vergleichbar niedrigen Oberflächenenergie, durch ihre mechanische und chemische Stabilität aus. Aufgrund der aus früheren Untersuchungen bekannten hohen Abrasionsstabilität und guten chemischen Beständigkeit wurden epoxidbasierte, abrasionsstabile Antihafoberflächen mit in-situ generierten Silberkolloiden ausgerüstet. Zur Überprüfung der mechanischen Oberflächeneigenschaften wurde die Härte der Beschichtungen in Abhängigkeit vom Silbergehalt bestimmt. Die mikrobizide Wirkung der Antihafbeschichtung wurde durch die ASTM-Standard-Test-Methode E 2180 getestet. Für die Untersuchungen wurden Mikroorganismen verschiedener Gruppen, im Besonderen Bakterien und Hefen verwendet. Unter Er-

halt einer guten mechanischen und chemischen Beständigkeit konnten somit epoxidbasierte Systeme mit antimikrobiellen Eigenschaften ausgerüstet werden. Die funktionalisierte Antihafbeschichtung mit einem Silbergehalt von 5 Gew.-% zeigte eine für technische Anwendung relevante bakterizide Wirksamkeit.

Investigations of highly abrasion resistant coatings with hygienic properties

To overcome the disadvantages of sol-gel derived anti-adhesive layers – low abrasion resistance and low hydrolytic stability under basic conditions - new systems were developed in the past, showing high abrasion resistance and good chemical stability, in particular under basic conditions. From these systems an epoxide based anti-adhesive system having good chemical and excellent mechanical stability has been selected and was modified with in-situ formed silver colloids as controlled release antimicrobial containers. The initial properties of the coatings, their hardness as well as their contact angles were measured. To evaluate the antimicrobial effectiveness of the generated surfaces the standard test method ASTM E 2180 was used. The generated silver nanoparticles show a particle size below 50 nm (figure 1). The initial properties of the coating systems reveal good anti-adhesive effects, measured by static contact angles: approximately 108° against water and 70° against hexadecane (table 1). The measured micro hardness of the developed systems, as an indicator for the mechanical properties, is not changing, whereas the elastic modulus and the plastic hardness (=resistance against plastic deformation) is even increased with increasing silver content. A reasonable microbicidal effect of the coating systems (table 2) is reached at 5 wt.-% of silver within the cured coating. In conclusion, the functionalised coating displays broad microbicidal effectiveness.

Einleitung

Am INM entwickelte anorganisch-organische Nanokomposite (Nanomere®) verfügen aufgrund ihrer polymeren Matrix, ihrer anorganischen harten Partikel und reaktiv in die Matrix eingebundenen Fluorkomponenten als Beschichtungsmaterial neben antiadhäsiven Eigenschaften auch über eine hohe Abrasionsstabilität und eine gute chemische Beständigkeit, insbesondere unter basischen Bedingungen. Silberionen wechselwirken mit organischen Verbindungen biologischer Systeme, z.B. Proteinen, Membranbestandteilen und Nukleinsäuren. Bereits die Freisetzung geringer Silberkonzentrationen führt zu einer Hemmung der physiologischen Aktivität der Zellen und letztendlich zum Zelltod. Die Wirkung der Silberionen erstreckt sich dabei nicht nur auf Bakterien, sondern auch auf eukaryontische Mikroorganismen, wie Hefen und andere Pilze.

Zielsetzung

Am INM wurden bislang Sol-Gel-basierte Systeme eingesetzt, die mit antibakteriellen Eigenschaften ausgerüstet wurden. Aufgrund der mangelnden Stabilität Sol-Gel-basierter Systeme und aufgrund der auf wenige Mikrometer begrenzten Schichtdicken, sollte ausgehend von abrasionsstabilen Antihafsystemen auf Polymerbasis eine mechanisch und chemisch stabile Antihafschicht mit mikrobiziden Eigenschaften hergestellt werden. Inkorporierte Silberkolloide sollten die Fähigkeit zur kontrollierten und lang anhaltenden Abgabe von Silberionen (10^{-6} - 10^{-7} mol l⁻¹) in die Beschichtung implementieren, worauf die antimikrobiellen Eigenschaften dieser so genannten Controlled-Release-Systeme zurückzuführen ist. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen sollte die Härte des modifizierten Systems im Vergleich zum Basissystem, welches eine gute Abrasionsstabilität aufweist, gemessen und die mikrobiziden Eigenschaften mittels der ASTM-Standard-Test-Methode E 2180 untersucht werden.

Ergebnisse

Für die Untersuchungen wurde das Beschichtungsmaterial mittels Sprühapplikation auf Edelstahlsubstrate (1.4301, 20 x 70 mm) appliziert und bei 130°C im Umluftofen getrocknet. Die Silbernanopartikel wurden dabei *in-situ* erzeugt und weisen in der ausgehärteten Schicht eine Größe von bis zu 50 nm auf (vgl. Bild 1). Die TEM-Aufnahmen wurden an Mikrotomschnitten durchgeführt, welche aus einem Bulkkörper, der analog zu den Schichten hergestellt wurde, gewonnen wurden.

Die initialen Eigenschaften des Beschichtungsmaterials sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Dabei zeigt die Mikrohärtigkeit, die im Allgemeinen mit der Abrasionsstabilität korreliert, innerhalb der Messgenauigkeit vergleichbare Werte. Der E-Modul und die plastische Härte zeigen große Unterschiede bei den einzelnen Beschichtungssystemen und haben in sich eine große Streuung. Die statischen Kontaktwinkel der Beschichtungsvariationen sind auf einem sehr hohen Niveau, somit zeigen die Systemvariationen eine gute Antiadhäsivität vergleichbar zu PTFE. Die große Streuung der Messergebnisse und Untersuchungen zur Verifizierung der chemischen und mechanischen Beständigkeit sind Gegenstand laufender Untersuchungsreihen.

System	<i>S. cerevisiae</i> [Zellzahl/Substrat]	<i>E. coli</i> [Zellzahl/Substrat]
Wiederfindung	4,6 x 10 ⁶	7,8 x 10 ⁷
Edelstahl	4,1 x 10 ⁶	7,5 x 10 ⁷
Ag0	3,9 x 10 ⁶	2,4 x 10 ⁷
Ag3	2,8 x 10 ⁴	4,0 x 10 ⁵
Ag4	5,0 x 10 ³	unter Nachweisgrenze
Ag5	unter Nachweisgrenze	unter Nachweisgrenze

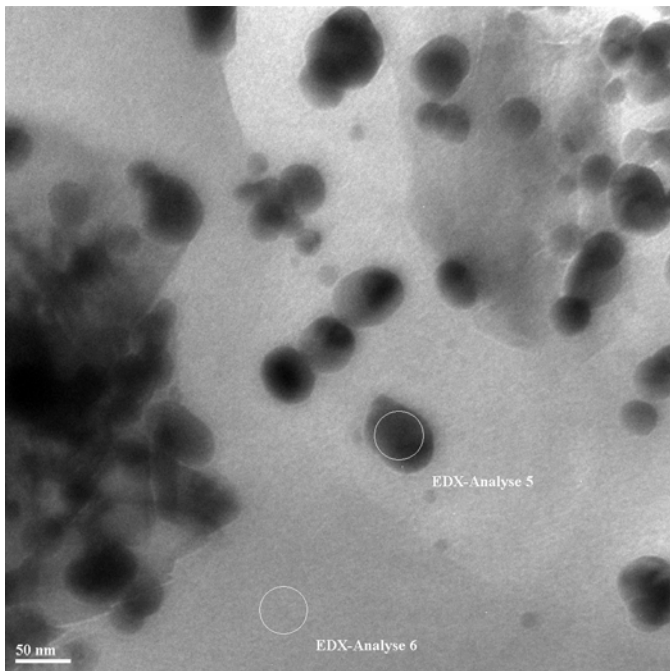


Bild 1: TEM-Untersuchung der Ag-Epoxidbeschichtung (Mikrotomschnitte aus Bulkmaterial 5 Gew.-% Ag). Hellfeldabbildung mit starkem Streuabsorptionskontrast der Ag-Partikel.

Figure 1: TEM-analysis of the silver epoxide coating (microtome specimen from bulk material 5 wt.-% Ag) bright field image with scattering contrast of the Ag-particles.

Tabelle 1: Initiale Kontaktwinkel sowie mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit der Silberkonzentration.

Table 1: Initial contact angles of the coating systems as well as mechanical properties in dependence of the silver concentration.

Die mikrobizide Wirkung wurde an *Escherichia coli* und *Saccharomyces cerevisiae*, stellvertretend für relevante Organismengruppen, nämlich Gram-negative Bakterien und Hefen, untersucht. Um die Organismen in Kontakt mit den Substraten zu bringen, wurden wachsende Zellen mit verflüssigtem Agar gemischt und vor dem Erstarren der Mischung auf die Substrate aufgetra-

gen. Nach einer Inkubationszeit von 24 h wurden die Zellen mechanisch von der Substratoberfläche abgelöst. Anschließend wurde ihre Lebensfähigkeit durch Bestimmung der Lebendzellzahl untersucht.

Tabelle 2: Mikrobizide Wirkung der funktionalisierten Beschichtungssysteme: Verringerung der Lebendzellzahl durch Inkubation von Mikroorganismen (*Escherichia coli*, *saccharomyces cerevisiae*) auf den mikrobizid beschichteten Substraten.

Table 2: Microbicidal effectiveness of the functionalised coating systems: reduction of the viable number of cells by incubation of microorganisms (*Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*) on microbically coated substrates.

Durch Inkubation auf silberhaltigen Substraten (Ag3 - Ag5) wurde sowohl die Lebendzellzahl von *E. coli*- als auch von *S. cerevisiae* deutlich verringert. Allerdings reagierten die Hefezellen gegenüber dem Silber weniger empfindlich als die Bakterien; bei höheren Silbergehalten wurde aber auch ihre Lebendzellzahl unter die Nachweisgrenze (250 Zellen/ Substrat) reduziert (Tabelle 2). Um sicherzustellen, dass die Reduktion der Lebensfähigkeit der Zellen ausschließlich auf die Wirkung des Silbers zurückzuführen war, wurden die Zellen zur Kontrolle auch auf unbeschichteten Substraten (Edelstahl) sowie auf beschichteten, silberfreien Substraten (Ag0) inkubiert. Dabei wurde keine Verringerung

System	KW Wasser/HD [°]	Mikrohärte [N/mm ²]	Elastizitätsmodul [MPa]	Plastische Härte [N/mm ²]
Edelstahl	68/33	-	-	-
Ag0 (0 Gew.-%Ag)	108/69	246±15	6890±139	312±9
Ag3 (3 Gew.-%Ag)	102/68	238±10	6279±551	333±18
Ag4 (4 Gew.-%Ag)	115/71	304±66	7609±1142	431±109
Ag5 (5 Gew.-%Ag)	106/67	252±83	7339±2093	471±383

der ursprünglich eingesetzten Zellzahl (Wiederfindung) verzeichnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die hergestellten Beschichtungsvarianten eine gute mikrobizide Wirkung haben, allerdings ist der nötige Silbergehalt in den Systemvariationen im Vergleich zu Sol-Gel basierten Systemen noch relativ hoch. Die minimale Silberinitialekonzentration, ab der eine antimikrobielle Wirkung der Schichten erhalten wird, ist Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Bearbeiter: R. Gerdes
A. Kraegeloh

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.3.4 Chemikalienbeständigkeit von Nanomer®-Antihafschichten für industrielle Prozesse

Gegenstand der Untersuchungen war die Herstellung mechanisch und chemisch beständiger, dauerhafter Antihafbeschichtungen zur Verwendung auf verschiedensten Untergründen in Anlagen der Lebensmittelverarbeitenden Industrie. Über den Ansatz sollten letztlich produktverunreinigende Ablagerungen minimiert und der Einsatz aggressiver Reinigungschemikalien reduziert werden. Die Beschichtungswerkstoffe wurden aus polyurethanfunktionellen Bindemitteln, reaktiv funktionellen Fluorkomponenten und anorganischen, partikulären Verstärkungselementen mit Teilchengrößen sowohl im Nanometer- als auch im Mikrometerbereich aufgebaut. Derartige Systeme besitzen neben einer guten mechanischen Beständigkeit gleichzeitig eine exzellente chemische Stabilität und sind nasschemisch applizierbar. Unter realen Einsatzbedingungen sind derartige Schichten regelmäßigen Reinigungsintervallen ausgesetzt und müssen entsprechend beständig sein. Die statischen Kontaktwinkel gegen Wasser bzw. Hexadecan bleiben nach der jeweiligen chemischen Belastung, zur Simulation der Reinigungszyklen, insbesondere nach Beaufschlagung mit 2 Gew.-%iger Natronlauge bei 90°C über 120 h im Sinne der Antihafwirkung auf einem hohen Niveau (Bild 1 und 2). Die erzeugten Schichtzusammensetzungen stellen damit eine vielversprechende Basis zur dauerhaften Antihafausrüstung von produktberührten Anlagenteilen dar.

Chemical resistance of anti-adhesive coatings for industrial processes

Polymeric materials having low surface free energy such as PTFE are widely used for non-stick coatings. The drawback of PTFE based coatings is their low abrasion resistance which requires high layer-thickness to be applied in order to provide a long term effect. Additionally they require an intensive pre-treatment of the substrate surface prior to use. Sol-gel derived easy-to-clean gradient layers (which had been developed in the past decade) could be easily applied by wet coating but suffer from insufficient stability against bases and mechanical load. For this reason a new generation of anti-adhesive coatings has been developed which could overcome all the above mentioned drawbacks of PTFE and sol-gel gradient layers at the same time. Topic of this project was the creation of mechanically and chemically stable, anti-adhesive coatings for the use in the production of food industry. The systems are built from polyurethane based matrices containing reactive functionalized structures and inorganic nanosized and microsized particles. The systems show excellent adhesion to e.g. metallic substrates, only low abrasion and furthermore no loss of easy-to-clean properties in the loaded areas concerning the chemical and hydrolytic stability. After 120 h stress under 2 wt.-% sodium hydroxide solution at 90°C the system A10 for example shows only a small decrease in

the contact angle against water and hexadecane (untreated 84°/46°, treated 87°/67°, figure 1 and 2).

Einleitung

In Industriebetrieben der Lebensmittelverarbeitung müssen zur Einhaltung der Produktqualität und -sicherheit in Abhängigkeit des Produktes in unterschiedlich kurzen Intervallen Reinigungsarbeiten an den mit Lebensmitteln in direkten Kontakt kommenden Anlagenteilen durchgeführt werden. Die Ursachen liegen in, durch die verarbeiteten Güter hervorgerufenen, Anhaftungen begründet. Diese Anhaftungen können von einer Vielzahl von Lebensmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs herrühren und bergen das Risiko gefährlicher mikrobiologischer Kontaminationen bis hin zur Entstehung von kanzerogenen Mykotoxinen als Stoffwechselprodukt von Schimmelpilzen.

Das Ausmaß und die Art der Anhaftungen sind daneben abhängig von den eingesetzten Verarbeitungsbedingungen (Temperaturen, Temperaturgradienten, Flussraten,...). So kommt es beim Aufkonzentrieren von Saft und bei der Pasteurisation von Milch zu einer Belagbildung aufgrund komplexer Vorgänge während der thermischen Behandlung. Seitens der industriellen Verarbeiter besteht gesteigertes Interesse diese Ablagerungen weitestgehend zu reduzieren, um Produktverunreinigungen zu vermeiden und den Reinigungsaufwand gering zu halten.

Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen innerhalb des Forschungsvorhabens war die Generierung einer über nasschemische Verfahren applizierbaren Antihafoberfläche, welche den üblichen Reinigungsschritten in der Lebensmittelindustrie – 2 Gew.-%ige Natronlauge und 2 Gew.-%ige Salpetersäure bei Temperaturen bis zu 140°C – standhält. Die Applizierbarkeit auf bestehenden Anlagen sowie die leichtere Reinigung der derartig beschichteten Anlagen ist dabei das vornehmliche Ziel der Untersuchungen. Die generierten Oberflächen sollen in einem ersten Schritt hinsichtlich ihrer Beständigkeit unter industriellen Verarbeitungsparametern getestet werden. Als Testmedien der chemischen Beständigkeit sollen 2 Gew.-%ige Natronlauge sowie 2 Gew.-%ige Salpetersäure verwendet werden. Nach der jeweiligen chemischen Belastung sollen die Antihafteigenschaften mittels der statischen Kontaktwinkel überprüft, sowie eine visuelle Begutachtung der Proben vorgenommen werden.

Ergebnisse

Polymerbasierte Matrixsysteme sollten aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit besser geeignet sein, als Sol-Gel-basierte Systeme, da sie über hydrolytisch beständigere Vernetzungsstellen verfügen. Die innerhalb des Projektes eingesetzten Systeme zeigen, dass die hohen chemischen Belastungen während der Reinigungsschritte in der Lebensmittelindustrie auch für polymerbasierte Systeme eine hohe Hürde darstellen. So fallen die statischen Kontaktwinkel des Systems A9 von initial 109° (Wasser) bei einer 48-stündiger Auslagerung mit Natronlauge bei 90°C auf 43°. Die statischen Kontaktwinkel von Hexadecan auf den belasteten Bereichen zeigen hingegen eine geringere Abnahme von initial 64° auf 42° (Bild 1). Das verwendete System A10 mit einem geringeren Fluorgehalt (deutlich zu erkennen an den geringeren initialen Kontaktwinkeln (84° Wasser/ 46° Hexadecan)), zeigt nach 128-stündiger Auslagerung bei 90°C keine Veränderung des statischen Kontaktwinkels gegen Wasser (87°), und sogar einen deutlichen Anstieg des statischen Kontaktwinkels gegen Hexadecan (67°) (Bild 2). Gegenüber Salpetersäure zeigen allerdings beide polyurethanbasierte Systeme unter den gewählten Rahmenbedingungen nur eine geringe Beständigkeit. Die sauren und gleichzeitig oxidierenden Bedingungen zersetzen beide Beschichtungssysteme innerhalb kurzer Zeiträume. Dies scheint ein generelles Problem oxidationsempfindlicher organischer Strukturelemente zu sein.

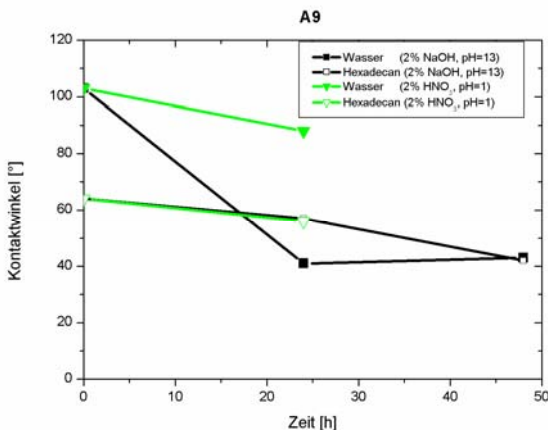


Bild 1: Zeitlicher Verlauf der statischen Kontaktwinkel von Wasser und Hexadecan zur Verifizierung der chemischen Beständigkeit des Polyurethansystems A9 gegenüber Natronlauge (2 Gew.-%) und Salpetersäure (2 Gew.-%) bei 90°C.

Figure 1: Static contact angles from water and hexadecane in dependence on loading time to verify the chemical resistance of the polyurethane system A9 against sodium hydroxide solution (2 wt.-%) and nitric acid (2 wt.-%) at 90°C.

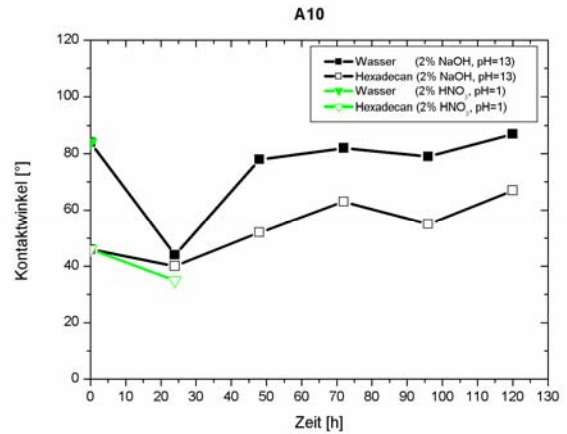


Bild 2: Zeitlicher Verlauf der statischen Kontaktwinkel von Wasser und Hexadecan zur Verifizierung der chemischen Beständigkeit des Polyurethansystems A10 gegenüber Natronlauge (2 Gew.-%), Salpetersäure (2 Gew.-%) bei 90°C.

Figure 2: Static contact angles from water and hexadecane in dependence on loading time to verify the chemical resistance of the polyurethane system A10 against sodium hydroxide solution (2 wt.-%) and nitric acid (2 wt.-%) at 90°C.

Die Polyurethane zeigen eine gute chemische Beständigkeit gegen Natronlauge, hingegen werden durch die sauren oxidierenden Bedingungen der Salpetersäure beide Systemvariationen nach kurzen Belastungszeiträumen zersetzt.

Um die Zielsetzung zu erreichen, soll in weiteren Arbeiten durch Variation der Polymermatrix sowie insbesondere des Füllstoffgehaltes eine verbesserte mechanische und chemische Beständigkeit insbesondere gegen oxidierende Medien erzielt werden.

Bearbeiter: R. Gerdes

Förderung: AiF (Förderzeichen: 14228 N / 2)

2.1.3.5 Einfluss der Nanokompositierung auf die Abriebbeständigkeit transparenter PU-Beschichtungssysteme

Im Rahmen der Arbeiten wurde der Einfluss des Phasenbindungsverhaltens von geeignet oberflächenmodifizierten SiO₂-Nanopartikeln auf die Abriebfestigkeit von PU-Klarlacken untersucht. Die erzeugten Schichten waren transparent. Die TEM Analyse belegte die gute Dispergierung der eingebrachten Teilchen. Dazu wurden SiO₂-Nanopartikel mit zwei verschiedenen Silanen A und B (A → Kompatibilität und B → kovalente Phasenbindung) oberflächenmodifiziert. Taber Abrader Tests und anschließende Haze Messungen konnten zeigen, dass im Falle beider Nanopartikelvarianten mit der Steigerung des Füllstoffgehaltes eine Abnahme des Streulichtverlustes verbunden ist. Diese Verringerung des Streulichtverlustes lässt sich für beide Versuchsreihen nachweisen (Bild 2, Bild 3). Von Interesse ist auch der

Vergleich der beiden Modifikatoren, da auf diese Weise ein erster Vergleich zwischen kompatibilisierten und phasengebundenen SiO₂ Partikeln ermöglicht wird.

Influence on the abrasion resistance of transparent PU coating systems by incorporation of nanoparticles

In the framework of the investigations the influence of interfacial adhesion behavior of surface modified SiO₂ nanoparticles on abrasion resistance in case of PU-clearcoats. Because of small particle diameter (<20nm) and good dispersion of the particles, the coating remains transparent up to a solid content of 30 wt.-%. This result is achieved by modifying the surface of the modifiers SiO₂ nanoparticles with two different modifiers A and B (A → compatibilisation and B → covalent phase bonding ability). The particles can be mixed with the polyole component and remain stable when complete PU-clearcoat is formulated. TEM investigation of both nanocomposite variations proves the homogeneous distribution of the nanoparticles (figure 1). It is shown by Taber Abrader Test that both variations indicate a distinct decrease of haze loss by increasing the filler content in the PU system. Both test series exhibit this improvement (figure 2, figure 3). Additionally, the comparison of both modifiers is of interest in order to compare nanocomposites with SiO₂ particles, which are compatible and connected to the network of the matrix.

Einleitung

Die Verbesserung von Kratz- und Abriebfestigkeit unter Erhalt eines guten Gesamteigenschaftsprofils ist eine in vielen industriellen Anwendungen häufig gestellte Anforderung. Im INM wurden neben einer Vielzahl von abriebfesten Nanokomposit-Beschichtungsmaterialien auch zahlreiche Nanopartikelsynthesen entwickelt. Auf der Basis dieser Erfahrungen war es von Interesse, den Einsatz von Nanopartikeln auch auf kommerzielle, organische Klarlacksysteme auszudehnen, um damit deren mechanische Abrieb- und Kratzfestigkeit zu verbessern. Beim Einsatz von Nanopartikeln als Füllstoff mit einem Partikeldurchmesser $d < 20$ nm sollte im Falle einer guten Dispergierung die Transparenz des Endproduktes erhalten bleiben, da im sichtbaren Bereich keine Streuung auftritt. Von Interesse war deshalb die Frage, inwieweit durch die Einarbeitung geeigneter Nanopartikel in vertretbarer Konzentration zu den in der Industrie etablierten Klarlacken eine signifikante Erhöhung der Abriebfestigkeit zu erreichen ist. Durch den prinzipiellen Nachweis dieses Effektes würde sich die Möglichkeit eröffnen, die vordispersierten Nanopartikel als Additiv zur Steigerung der Abriebfestigkeit zu verschiedenen PU-Lacksystemen zuzusetzen.

Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Herstellung stabiler agglomeratfreier SiO₂-Nanopartikeldispersionen, die in Form eines Konzentrates einem gängigen organischen PU-Klarlacksystem zugesetzt werden können, um anschließend zu einer transparenten Beschichtung mit deutlich erhöhter Abriebfestigkeit zu gelangen. Von Interesse war insbesondere in diesem Zusammenhang die Untersuchung des Einflusses von Kompatibilisierung und möglicher Phasenanbindung Matrix/Partikel auf das Ausmaß der Abriebfestigkeitsverbesserung.

Ergebnisse

Als PU – Testsystem wurde ein kommerziell erhältliches Desmophen / Desmodur System der Firma Bayer ausgewählt. Als Polyol diente ein verzweigtes Polyesterpolyol mit vergleichsweise hohem OH-Gehalt. Die Härterkomponente bestand aus einem blockierten Polysocyanat auf HDI Basis. Dieses für Industrielackierungen geeignete Basissystem lässt sich bei 165° C und 1 h Härtungsdauer ohne Katalysatorzusatz härten. Die SiO₂-Nanopartikel wurden durch alkalische Hydrolyse aus TEOS hergestellt und anschließend einer Oberflächenmodifizierung mit Modifikator A bzw. B unterzogen. Es wurden nahezu transparente alkoholische Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-% erhalten. Die Nanokompositierung erfolgte durch Mischen des Sols mit der Polyolkomponente. Anschließend wurde Härterkomponente sowie Verlaufsmittel zugesetzt. Die Beschichtung erfolgte per Schleuderverfahren auf temperaturstabilen PC Substraten (APEC 2000) und Härtung bei 165 °C (1 h).

Bild 1 zeigt die TEM Aufnahmen des gehärteten Materials mit einem Füllgrad von jeweils 20 Gew.-%. Die Matrizes unterscheiden sich durch die Oberflächenmodifizierung (OFM) der eingebauten Partikel.

Die TEM Aufnahmen bestätigen eine gute Dispergierung der SiO₂-Partikel für beide eingesetzten Oberflächenmodifizierungen. Die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen können daher direkt, d.h. ohne zusätzliche Beeinflussung durch eventuelle Agglomerate, auf die Partikel und die OFM zurückgeführt werden.

Anschließend erfolgte die Untersuchung der Schichten hinsichtlich ihrer Abriebeigenschaft mittels Taber Abrader Test (Bild 2). Das besondere Augenmerk richtete sich dabei auf die beiden Oberflächenmodifikatoren, von denen A nur über intramolekulare Wechselwirkungen mit der Matrix in Kontakt steht, während B in der Lage ist, über die OH-Gruppe kovalent an die Matrix

anzubinden. Gleichzeitig wurde die Abhängigkeit der Abriebfestigkeit vom Füllstoffgehalt der beiden Nanopartikelvariationen untersucht.

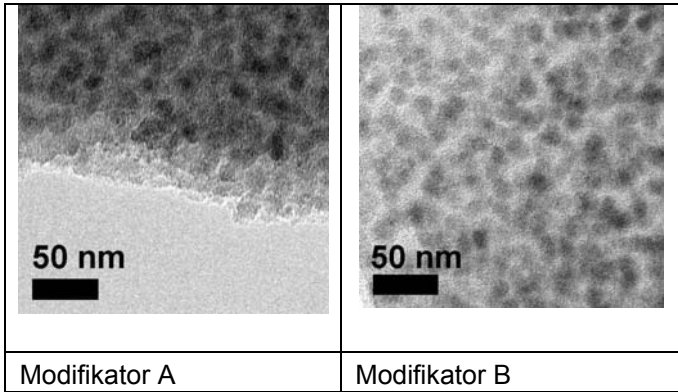


Bild 1: TEM Untersuchung gehärteter PU-Nanokomposite: Polyesterpolyol, blockiertes Polyisocyanat, zugesetztes Lösungsmittel, 20 Gew% SiO₂ bezogen auf Gesamtfeststoff, Stoffmengenverhältnis OH/NCO = 1/1.

Figure 1: TEM examination cured PU Nanocomposites: polyesterpolyole, blocked isocyanate, solvent leveling additive, 20 Gew% SiO₂ related to solids, ratio of amount of substance OH/NCO = 1/1.

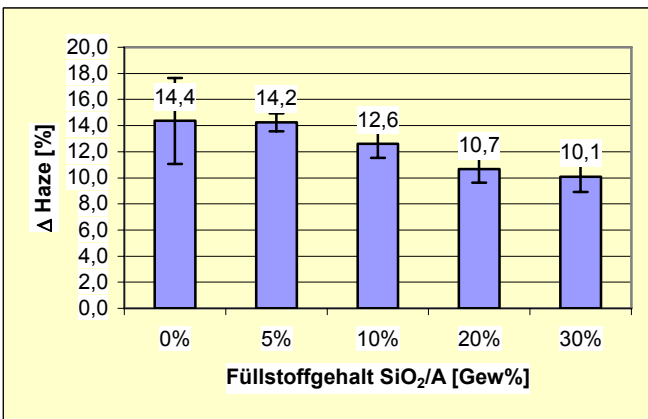


Bild 2: Untersuchung der Abriebeigenschaft am PU-Modellsystem in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt, Nanopartikel SiO₂/A, mit Verlaufsmittel; Parameter: Haze vor/nach Taber Abrader: CS-10F (TypIV) Reibräder, 250 g Last, 50Zyklen, Haze-Mittelwert aus jeweils 4 Messpunkten, Schichtdicke: 3,7-5 µm.

Figure 2: Abrasion property dependence of the Desmophen/Desmodur PU system on the solids content of SiO₂/A nanoparticles with leveling additive parameters: haze before and after taber test, CS-10F (TypIV) wheels, 250 g charge, 50 cycles; haze value: average of 4 measured values, coating thickness: 3.7-5 µm.

Bild 2 zeigt eine Abnahme des Streulichtverlustes mit zunehmendem Füllstoffgehalt bis 30 Gew.-%. Alle Schichten sind transparent.

Unter gleichen Bedingungen wurde das Abriebverhalten von PU-Schichten mit SiO₂/B Nanopartikeln durchgeführt (Bild 3).

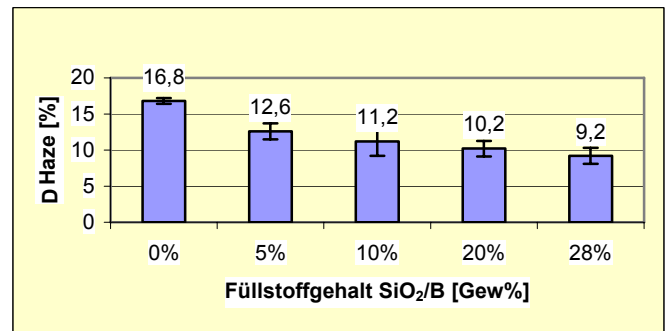


Bild 3: Untersuchung der Abriebeigenschaft am PU-Modellsystem in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt, Nanopartikel SiO₂/B, mit Verlaufsmittel; Parameter: Haze vor/nach Taber Abrader: CS-10F (TypIV) Reibräder, 250 g Last, 50 Zyklen, Haze-Mittelwert aus jeweils 4 Messpunkten, Schichtdicke: 4,4-4,9µm.

Figure 3: Abrasion property dependence of the Desmophen/Desmodur PU system on the solids content of SiO₂/B nanoparticles with flowing additive parameters: haze before and after taber test, CS-10F (TypIV) wheels, 250 g charge, 50 cycles; haze value: average of 4 measured values, coating thickness: 4.4-4.9 µm.

Beide Versuchsreihen (Bild 2 und Bild 3) zeigen eine Abnahme des Streulichtverlustes mit steigendem Füllstoffgehalt. Ein geringerer Streulichtverlust ist dabei ein Maß für die Verbesserung der Abriebfestigkeit. Wenn die Nanopartikel agglomeratfrei dispergiert vorliegen, lässt sich unter Beibehaltung der Transparenz die Abriebeigenschaft der Matrix verbessern. Weitere Versuche zielen darauf hin, die Abriebfestigkeit durch Verstärkung der Partikel-Matrix Wechselwirkungen weiter zu steigern. Der nur geringfügig erniedrigte Streulichtverlust der Nanokompositenschichten mit Nanopartikel-Matrix Anbindung (SiO₂/B, Bild 3) gegenüber denen ohne Matrix Anbindung (SiO₂/A, Bild 2) deutet an, dass offensichtlich bereits polare Wechselwirkungen ausreichend sind, um die Nanopartikel in die Matrix einzukoppeln. Die genaue Analyse des Verhaltens der potentiell kovalent phasengebundenen Nanopartikel in Bezug auf die Netzwerkdichte organischer Lacksysteme ist Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Bearbeiter: G. Heppe

Förderung: Industrie

2.1.3.6 Transparente optische Nanokomposite mit erhöhtem Brechwert durch den Einsatz von Nanopartikeln

Im Rahmen der Untersuchungen wurden hochbrechende Polymermatrix Nanokomposite aus einer Acrylatmatrix und höherbrechenden oxidischen Nanopartikeln erzeugt. Durch Verwendung ausreichend kleiner (< 10 nm) hochbrechender ZrO₂ Nanopartikel, die einer gezielten, matrixangepassten Oberflächenmodifizierung unterzogen wurden, konnten diese Partikel weitgehend

homogen und agglomeratfrei in die zu polymerisierende Mischung eingearbeitet werden. Die optische Charakterisierung der Nanokomposite belegt, dass der Zusatz von 10 Gew.-% ZrO_2 Nanopartikel zu einer Erhöhung des Brechungsindex um 0,03 führt (Tabelle 1). Die Kontrolle des Doppelbindungsumsatzes mittels IR-Spektroskopie zeigt einen nahezu vollständigen Verbrauch der Acrylatdoppelbindung durch den Härungsprozess an.

Transparent optical nanocomposites with enhanced refractive index by application of nanoparticles

The following article deals with the investigation of high refractive index nanocomposites which consist of acrylic polymer matrix and high refractive oxidic nanoparticles. This investigation requires the use of adequate small (< 10 nm) and high refractive particles in order to obtain transparent bulk materials. For this purpose nanoscaled ZrO_2 has been synthesized by controlled hydrolysis of zirconium alkoxide, with an average particle size of about 4 nm. The surface of the particles has been properly adapted to the hybrid matrix, in order to obtain an optimum distribution over the matrix and a minimum of light scattering. This was performed by the particle surface modification with methacrylic silane. The optical characterization of the cured nanocomposites indicated an increase of refractive index of 0.03, by incorporation of 10 wt.-% ZrO_2 into the resin (table 1). The produced nanocomposite specimen show no remarkable haze compared to the unfilled reference (figure 1). The investigation of double bond conversion during curing was carried out by using IR-spectroscopy. It indicates nearly total consumption of methacrylic C=C bonds so the crosslinking reaction should be almost completed.

Einleitung

Für optische Anwendung ist der Einsatz von polymerartigen Materialien von großem Interesse, da sie gegenüber Glas – solange es sich nicht um hochqualitative Produkte handelt – sowohl den Vorteil des geringeren Gewichtes als auch des niedrigeren Preises durch die einfachere Verarbeitung haben. Mit den dabei verwendeten rein organischen Materialien lassen sich in den meisten Fällen nicht problemlos durch Variation der Monomierzusammensetzung höhere Brechwerte erreichen, ohne dass sich die anderen Materialeigenschaften (Abbe Zahl, mechanische Eigenschaften, thermische Expansion, Wasseraufnahme) nachteilig verändern. Im Rahmen der Untersuchungen war von Interesse, ob es durch den Einbau geeigneter Nanopartikel in eine organische Reaktivmatrix möglich ist, bei möglichst gleichbleibenden thermischen und mechanischen Eigenschaften, die optischen Eigenschaften zu optimieren, ohne

das Basisharz und dessen Grundeigenschaften verändern zu müssen.

Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Herstellung transparenter, hochbrechender, kompakter Werkstoffe. Ausgehend von einem organischen Basispolymer und dem Einbau von hochbrechenden ZrO_2 -Nanopartikeln sollten hochbrechende Nanokompositmaterialien erzeugt werden. Um transparente farblose Endprodukte zu erhalten, muss eine gute Kompatibilität der Partikel zur Matrix und eine möglichst agglomeratfreie Partikel-Harzmischung eingestellt werden. Darüber hinaus sollte gezeigt werden, inwieweit die Materialeigenschaften der hergestellten Nanokomposite vom Füllstoffgehalt abhängen.

Ergebnisse

Als hochbrechendes Co-Monomer diente eine rein organische Acrylatkomponente, welche mit MPTS unter Zuhilfenahme eines thermischen Initiators über den Weg der radikalischen Polymerisation zur Basismatrix umgesetzt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nach Entfernung des Lösungsmittels und der Entgasung unter Stickstoff in die Probenform überführt und in einem Temperaturprogramm in den Grenzen von 30 °C bis 120 °C gehärtet. Das partikelfreie Referenzmaterial ergibt einen Brechungsindex von 1,60. Die eingesetzten kristallinen ZrO_2 -Nanopartikel wurden über einen lyothermalen Hydrolyse-/Kondensationsprozess hergestellt. Die TEM Analyse der in einem Einbettharz zur TEM Analyse präparierten Rohpartikel ergibt einen mittleren Teilchendurchmesser von 3-4 nm. Die Oberflächenmodifizierung der Partikel gelang durch Versetzen der Partikelsuspension in apolarem Medium mit Methacrylsilan. In dieser Form wurden die Partikel mit den Precursoren/Monomeren der Hybridmatrix gemischt und in Analogie zur ungefüllten Referenz zum Formteil weiterverarbeitet.

Zur optischen Beurteilung der hergestellten Proben wird vorausgesetzt, dass die Monomere im Rahmen der Härtung nahezu vollständig abreagieren. Während dieser Polymerisation wird die C=C Doppelbindung der Methacrylfunktion verbraucht. Dieser Doppelbindungsumsatz wurde über IR-Spektroskopie der Proben vor und nach der Härtung kontrolliert. Die C=C Bande der Methacrylfunktion (1630 cm^{-1}) ist nach der Härtung bei Referenz und Nanokomposit nahezu vollständig verschwunden. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die optischen Daten des Nanokomposits direkt mit der

ungefüllten Matrix vergleichen und Unterschiede unmittelbar auf den Einsatz der Nanopartikel zurückgeführt werden können.

Zur Untersuchung des Einflusses der Nanokompositierung auf die optischen Eigenschaften wurde das Nanokomposit mit 10 Gew.-% Füllgrad hergestellt und der Referenzprobe gegenübergestellt (Tabelle 1).

ZrO ₂ [Gew.-%]	Matrix-komp. [Gew.-%]	Brechungsindex n _e	Roh-Transmission bei 400 nm [Gew.- %]	Roh-Transmission bei 600 nm [Gew.- %]
0	100	1,60	73%	87%
10	90	1,63	68%	86%

Tabelle 1: Einfluss der Nanopartikel auf den Brechungsindex und der Roh-Transmission des Nanokomposites (400 nm, 600 nm) im Vergleich zum ungefüllten Hybridmaterial.

Table 1: Influence of nanoparticles on the refractive index and raw transmission values (400 nm, 600 nm) of nanocomposite compared to the unfilled reference material.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, dass durch die Einarbeitung von 10 Gew.-% nanopartikulärem ZrO₂ der Brechungsindex im Vergleich zum ungefüllten Referenzmaterial um 0,03 ansteigt. Der Gesamt-Brechungsindex setzt sich aus den Anteilen der einzelnen Komponenten zusammen. Der Versuch zeigt, dass prinzipiell eine Anhebung der Brechzahl von Polymermaterialien auf diesem Weg möglich ist. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die Vermeidung von Lichtstreuung durch das Einbringen der Partikel. Um die Partikel homogen verteilt und gute deagglomeriert in die Matrix einzubringen, musste eine an dieses System angepasste Modifizierung der Partikeloberfläche vorangehen. Die per UV/VIS Spektroskopie ermittelten Roh-Transmissionswerte nehmen durch die Nanokompositierung kaum ab. Auch die TEM-Analyse des Nanokomposit zeigte keine wesentliche Agglomeratbildung, sondern eine homogene Verteilung der Partikel an (ohne Abbildung).

Bild 1 zeigt die entsprechenden Proben auf einem schwarz/weißen Untergrund. Visuell ist ein leicht erhöhter Gelbwert aber keine Streuungszunahme im Vergleich zur Referenz erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Methacrylsilan oberflächenmodifizierten ZrO₂ Nanopartikel durch eine gute Kompatibilität beim Einbau in eine hochbrechende Polymermatrix auszeichnen und prinzipiell in der Lage sind, den Brechwert des so erzeugten Materials zu erhöhen. Weitere Arbeiten sind nötig, um hohe Füllgrade und damit weitere Brechwertsteigerungen zu erreichen.

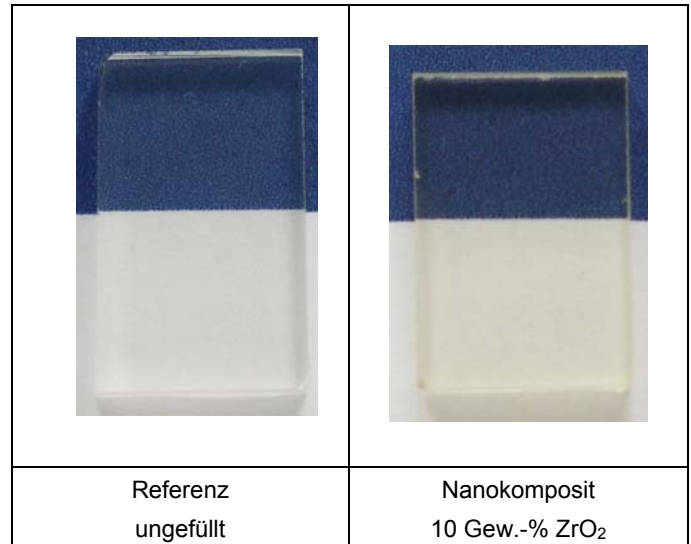


Bild 1: Photographie der Referenz- und der Nanokompositprobe (Matrix: Acrylat/ Methacrylsilan).

Figure 1: Fotos of referenz- and nanocomposite specimen (Matrix: Acrylate/ Methacrylic silane).

Bearbeiter: A. Colbus,
O. Schütt,
G. Heppe

Förderung: Industrie

2.1.3.7 Thermische Eigenschaften von Epoxy-Al₂O₃ –Nanokompositen

Gegenstand der Untersuchungen war die Eigenschaftsverbesserung einer kommerziellen Epoxidmatrix durch Nanokompositierung mit γ -Al₂O₃. Von besonderem Interesse war die Frage, in welcher Weise der Nanopartikeleinbau die Wärmeformbeständigkeit des Materials beeinflusst. Voraussetzung für die Untersuchung dieses Zusammenhangs ist der Einbau möglichst fein dispergierter, deagglomerierter Nanopartikel. Um dies zu gewährleisten, muss eine möglichst gute Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix eingestellt werden. Dazu wurden die Al₂O₃ Partikel mit Phenylsilan (PhTES) bzw. Diphenyldiethoxysilan (DPhDES) in alkoholischem Medium oberflächenmodifiziert. TEM Untersuchungen belegen den positiven Einfluss des Modifikators auf die Dispergiertgüte der Partikel in der Matrix (Bild 1). Untersucht wurde darüber hinaus, inwieweit die Art des verwendeten Modifikators die dynamisch mechanischen Eigenschaften des Nanokomposits beeinflusst. In der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse (DMTA) zeigten die Nanokomposite eine Abnahme des Glasübergangstemperatur (Bild 2) in der Reihe: Referenz T_g = 152 °C > Al₂O₃/DPhDES-Nanokomposit T_g = 120 °C > Al₂O₃/PhTES-Nanokomposit T_g = 110 °C. DPhDES zeigt gegenüber PhTES leicht verbesserte Eigenschaften in T_g und Dispergierung, was sich über den abschirmenden Effekt der Phenylsubstituenten erklären lässt.

Thermal properties of Epoxy -Al₂O₃ – Nanokomposites

Nanocomposite systems composed of γ -Al₂O₃ and commercial epoxy resin have been synthesized and investigated in terms of property improvement. It was of special interest in which way the incorporation of nanoparticles would influence thermal deformation resistance. Investigation of this correlation requires a preparation process which enables incorporation of well dispersed, free nanoparticles. This can be realised by good compatibility between filler and matrix. For this reason, the surface of the γ -Al₂O₃ was modified in alcoholic media with phenyltriethoxysilane and diphenyldiethoxysilane respectively. Morphological studies with TEM investigation showed an enhanced dispersion of particles in the epoxy resin matrix (figure 1). Additionally, it was of interest to evaluate how far the dynamic-mechanical properties depend on the nature of modifier. The nanocomposites have been characterized by DMTA (dynamic-mechanic-thermal-analysis) and compared to the particle-free reference. This examination indicates a decrease of glass transition temperature (T_g) in the order: reference $T_g = 152\text{ }^\circ\text{C} > \text{Al}_2\text{O}_3/\text{DPhDES}$ -nanokomposite $T_g = 120\text{ }^\circ\text{C} > \text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTES}$ -nanokomposite $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$ (figure 2). The comparison of the two nanocomposite variations demonstrates a higher T_g and a better matrix-compatibilisation in the case of DPhDES modification, which can be explained by the shielding effect of the phenyl groups.

Einleitung

Die Anwendung von Epoxidharzen in der Industrie ist aufgrund ihrer guten chemischen, physikalischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften sehr vielseitig. Systematischer Untersuchungen eines kompakten Epoxidharz-Werkstoffes sollen deshalb Aufschluss geben, inwieweit sich dessen thermomechanische Eigenschaften durch Nanokompositierung verbessern lassen. Bei der Verwendung von Al₂O₃ Nanopartikeln ergibt sich die Schwierigkeit der katalytischen Aktivität gegenüber Epoxiden, die zur Epoxid-Ringöffnung führen und dadurch den Polymerisationsverlauf beeinflussen kann.

Grundsätzlich ergibt die Nanokompositierung neben den veränderten mechanischen Werkstoffeigenschaften, wie z.B. Steifigkeit und Festigkeit auch veränderte thermomechanische Eigenschaften. Zu Letzterem liefert die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) wichtige Hinweise.

Zielsetzung

Ziel war es, durch den Einbau fein dispergierter Al₂O₃-Nanopartikel mit verschiedenen Oberflächenmodifizierungen in eine ausgewählte Epoxidmatrix die me-

chanischen und thermomechanischen Eigenschaften des resultierenden Materials zu untersuchen. Von entscheidender Bedeutung für die Untersuchung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften ist die gute Dispergierung des Füllstoffes in der Matrix. Diese soll zum einen über einen effizienten Dispergierprozess und zum anderen durch gezielte Oberflächenmodifizierung (Kompatibilisierung) der Partikel realisiert werden.

Ergebnisse

Das zugrundeliegende Epoxidharzsystem bestand aus einem Bisphenol A basiertem Epoxidharz und einem aromatischen Anhydridhärter, dem vor der Härtung ein tertiäres Amin als Beschleuniger zugesetzt wurde. Als Oxid-Partikel kam kommerziell erhältliches γ -Al₂O₃ mit einer mittleren Primärpartikelgröße von etwa 30 nm zum Einsatz.

Der erste Schritt der Untersuchung bestand in der Herstellung einer matrixkompatiblen homogenen Al₂O₃-Dispersion. Darüber hinaus soll bei der Partikeleinarbeitung die Al₂O₃-Oberfläche möglichst nicht mit der Reaktivmischung in Kontakt treten, da katalytische Effekte und restliche reaktive Oberflächen-OH-Gruppen zu störenden Nebenreaktionen führen können. Um Kompatibilisierung und Abschirmung der Partikel zu unterstützen, wurde eine Oberflächenmodifizierung mit Phenyltriethoxysilan (PhTES) und Diphenyltriethoxysilan (DPhDES) durchgeführt. Diese erfolgte auf chemischem Wege in alkoholischer Dispersion. Die verwendeten Phenylsilane besitzen neben der Alkoxysilanfunktion zur Anbindung an die Partikeloberfläche eine organische Seitengruppe (Phenyl-Gruppe), die sich hinsichtlich ihrer Polarität für den Einbau in eine aromatische Epoxidmatrix eignet, hydrophobisierend wirkt und die Al₂O₃-Partikeloberfläche nach außen gegen Einflüsse durch und aus dem Dispergiermedium abschirmt.

Die Füllstoffearbeitung erfolgte über die aromatische Epoxidkomponente, die nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels mit Härter- und Beschleunigerkomponente vermischt und thermisch gehärtet wurde (Temperaturprogramm bis 160 °C). Neben dem partikel-freien System (Referenzprobe) wurden Nanokomposite mit PhTES bzw. DPhDES modifizierten Al₂O₃-Nanopartikeln von 5 Vol.-% Füllgrad hergestellt.

Den Einfluss des Modifikators auf die Dispergierbarkeit der Nanopartikel in der Epoxidmatrix verdeutlichen die TEM Aufnahmen in Bild1.

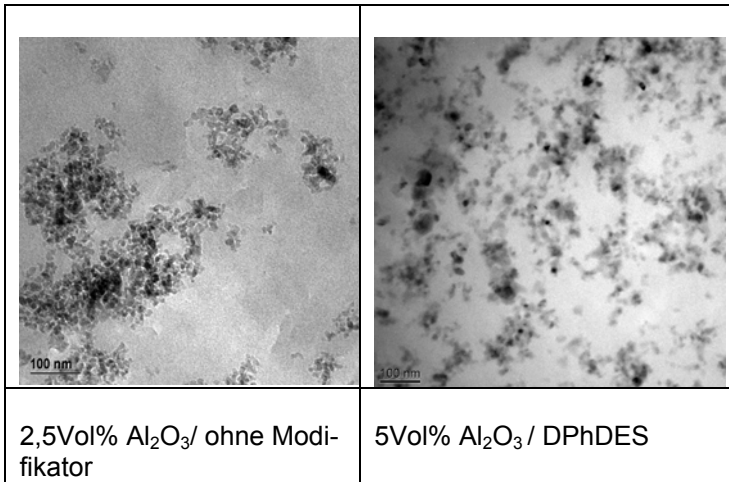


Bild 1: TEM-Aufnahmen (Ultramikrotomschnitt) der gefüllten Epoxidharze, Partikel-Einarbeitung über alkoholische Dispersion, links: unmodifiziertes γ -Al₂O₃, Füllstoffgehalt 2,5Vol%, rechts: γ -Al₂O₃/DPHDES, Füllstoffgehalt 5 Vol.-%.

Figure 1: TEM micrograph (preparation ultramicrotome) of epoxy resin based nanocomposites, incorporation of particles by alcoholic dispersion; left: unmodified γ -Al₂O₃, filler content 2.5 Vol.-%, right: γ -Al₂O₃/DPHDES, filler content 5 Vol.-%.

Die TEM Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede zwischen unmodifizierten und silanmodifizierten Al₂O₃-Nanopartikeln nach Einbau in die Epoxidmatrix. Die unmodifizierten Partikel (Bild 1, links) bilden Agglomerate von mehreren 100 nm Durchmesser. Die Wechselwirkungen zwischen Partikeloberfläche und Matrix sind zu schwach ausgeprägt bzw. nicht kompatibel genug, um lokale Anhäufungen und Agglomeration der Partikel in diesem Medium zu vermeiden. Die so verursachte Inhomogenität kann Auslöser für Störstellen sein, die sich je nach Ausmaß negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Materials auswirken können. Beim Einsatz silanmodifizierter Al₂O₃ Partikel erhält man dagegen eine relativ homogene Verteilung und einen geringeren Agglomerationsgrad im Nanokomposit (Bild1, rechts), obwohl hier der doppelte Füllgrad vorliegt. Dieses Ergebnis weist auf eine gute Kompatibilität des Füllstoffes zur umgebenden Matrix hin. Das gute Dispergierergebnis über diesen Weg der Einarbeitung wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Al₂O₃/DPHDES-haltige Harzprobe eine ähnliche Transluzenz wie das Referenzharz ohne Partikel aufweist. Das Al₂O₃/PhTES-haltige Nanokomposit ist dagegen trüb und kaum durchscheinend. Weitere TEM Untersuchungen der Nanokomposite belegten, dass Al₂O₃/DPHDES gegenüber Al₂O₃/PhTES Partikeln in leicht verbesserter Dispergierung vorliegen. Dieser Befund lässt sich auf die stärkere sterische Abschirmung der Al₂O₃-Oberfläche durch die höhere Anzahl an Phenylgruppen zurückführen.

Im nächsten Schritt wurde mittels DMTA untersucht, inwieweit sich die Partikelmodifizierung auf die

thermomechanischen Eigenschaften des Materials auswirkt. DMTA ermöglicht Aussagen über die Steifigkeit und Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur und damit letztlich auch über den Vernetzungsgrad der Probe. Es wurde die Dämpfung ($\tan \delta$) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Die folgende Abbildungen zeigt die mechanische Dämpfung von mit γ -Al₂O₃/PhTES- und γ -Al₂O₃/DPHDES- Nanokompositen im Vergleich zur ungefüllten Referenz in Abhängigkeit von der Temperatur (Bild 2).

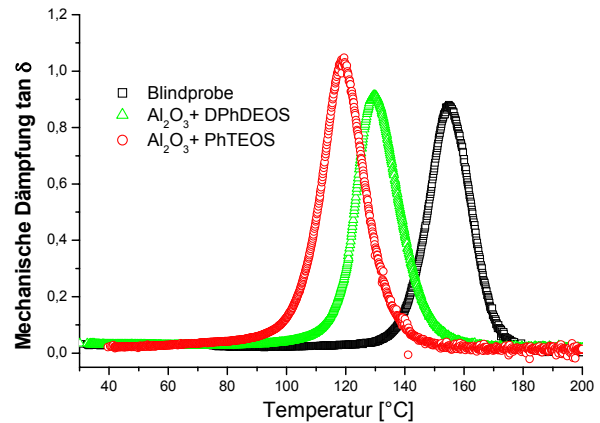


Bild 2: Mechanische Dämpfung $\tan \delta$ von Nanokompositproben gefüllt mit PhTES bzw. DPHDES modifizierten γ -Al₂O₃ Nanopartikeln (Füllstoffgehalt 5 Vol.-%) im Vergleich zur Epoxidharz-Referenz (ohne Partikel); Probe: Kleinstab 2,5x5x30 mm; Heizrate: 1 K/min; Frequenz 1 Hz, Single Cantilever Modus.

Figure 2: Mechanical damping $\tan \delta$ of nanocomposit samples filled with PhTES and DPHDES modified γ -Al₂O₃ particles respectively (particle content 5 Vo.-%) compared to the referenz system (without particles); samples: 2.5x5x30 mm; slope 1K/min, frequency 1 Hz, Single Cantilever Mode.

Die mechanische Dämpfung der gefüllten Proben nimmt gegenüber der Referenzprobe (rechte Kurve) leicht zu. Die aus dem Maximum der Kurven bestimmbaren Glasübergangstemperaturen ergeben analog zu den Speichermoduln eine Abnahme in der Reihe: Referenz ungefüllt (152°C) > Al₂O₃/DPHDES-Füllung (120°C) > Al₂O₃/PhTES-Füllung (110°C). Das Verhalten von $\tan \delta$ und T_g deutet auf eine Abnahme der Netzwerkdicke hin, die möglicherweise durch die erwähnten Nebenreaktionen verursacht worden ist. Ob latentes Restwasser an der Partikeloberfläche oder eine noch nicht ausreichende Abschirmung der reaktiven Partikeloberfläche für das beobachtete Verhalten verantwortlich ist, wird in gesonderten Untersuchungen noch geklärt werden.

Von beiden untersuchten Nanokompositen ist die T_g Absenkung im Al₂O₃/DPHDES System weniger ausgeprägt. Diese Ergebnisse, wie auch die durch TEM-Untersuchungen gefundene besonders gute Dispergierung

rung im $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DPhDES}$ System, deuten eine Verbesserung der Matrix-Partikel-Kompatibilität durch die größere Zahl an voluminösen Phenylgruppen des DPhDES-Modifikators an. Die Folge ist eine verbesserte Partikelabschirmung und möglicherweise auch eine Reduzierung der Nebenreaktionen.

In weiterführenden Untersuchungen sollen neben gezielter Veränderung des Herstellungs-Prozesses über effektive, abschirmende Oberflächenmodifizierung der Partikel das Auftreten von Nebenreaktionen reduziert werden. Darüber hinaus soll die Einkopplung der Partikel in die Matrix durch stärkere Modifikator-Matrix-Wechselwirkung verbessert werden.

Bearbeiter: G. Hepe
 O. Schütt

Förderung: Industrie

2.1.3.8 Untersuchungen zu verschleißbeständigen tribologischen Beschichtungen auf Basis von Polyimide-Nanomeren®

Festschmierstoffe nehmen in der Tribologie eine bedeutende Rolle ein, da mit ihnen Schmierungen bei hohen Flächenpressungen realisiert werden können. Ein wichtiger Punkt liegt hierbei auf der Verschleißbeständigkeit bei gleichzeitig niedrigen Reibwerten sowie wartungsarmen Betrieb. Zu diesem Zweck wurden neue Gleitlacke basierend auf einer nanopartikelverstärkten Polymermatrix mit Graphit als Festschmierstoff entwickelt, welche Gleiteigenschaften in der Größenordnung von PTFE gepaart mit einer hohen Verschleißbeständigkeit von $k < 5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$ aufweisen.

Investigations on wear resistant tribological coatings based on Polyimide-Nanomers®

Solid state lubricants become more and more interesting for tribology. In contrast to the commonly used lubricants like oil or grease, they do not suffer from short maintenance intervals. This article presents investigations on novel polyimide based graphite containing sliding lacquers, where a polymer matrix (polyimides) is reinforced with inorganic nanoparticles. Investigations showed that the surface roughness plays an important role which is presented in figure 1. Only with an optimized surface roughness low friction coefficients around $\mu = 0.15 - 0.2$ can be achieved. The reason for this behavior is that the wear debris is collected in the valleys of the surface and therefore removed out of the sliding path. A reinforcement of the polyimide matrix with hard SiC nanoparticles shows improvement in the friction coefficient (figure 2) and a clearly improved wear coefficient of $k = 5,18 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$ which is 100 times better than the polyimide graphite coating without the SiC particles.

Einleitung

Die Lehre von Reibung und Verschleiß spielt in der heutigen Zeit eine immer größere Rolle, da die verwendeten Materialien immer leistungsfähiger werden und somit bei konstruktionsbedingten Gleitpaarungen immer größere Kräfte übertragen werden. Bei unzureichender Schmierung treten Leistungsverluste in Form von Reibungswärme auf. Antriebsstränge im Automotive-Sektor weisen hier bis zu 60% Verlustleistung auf. Werden sehr niedrige Gleitreibungswerte verlangt, kommen heutzutage Luftlager oder Lager zum Einsatz, welche mit Fetten oder Ölen geschmiert werden. Luftlager haben den Nachteil, dass sie bei der Herstellung eine enorme Passgenauigkeit erfordern, während Öle und Fette im Laufe der Zeit einem nachteiligen Alterungsprozess in Form von Verharzung unterliegen oder sich verbrauchen, was Wartungsintervalle zwingend nötig macht. Bei Gewinden, die eine sehr hohe Flankenpressung aufweisen, kann es sogar passieren, dass die Schmierstoffe verdrängt werden und eine Kaltverschweißung einsetzt, welche wiederum das Gewinde zerstört. Einen Ausweg aus dieser Problematik stellt die Verwendung von Festschmierstoffen dar, welche sehr hohen Flächenpressungen standhalten. Typische Festschmierstoffe für dieses Einsatzgebiet sind Graphit oder Molybdändisulfid. Da es sich bei beiden Schmierstoffen um pulverförmige Verbindungen handelt, müssen sie auf der zu schmierenden Oberfläche in Form eines Gleitlackes verankert werden.

Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen war es, eine gleitreibungsmindernde und verschleißbeständige Beschichtung für Trockenschmierung zu entwickeln, die im Sprühauftrag appliziert und bei relativ milden Temperaturen um $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgehärtet werden kann.

Ergebnisse

Da Gleitreibungsprozesse immer mit einer Temperaturentwicklung verbunden sind, welche in Blitztemperaturen bis mehrere tausend Grad Celsius resultieren können, ist ein Hauptanforderungsprofil der Bindematrix deren Temperaturstabilität. Die Polymerklasse der Polyimide besitzt eine Dauer-Thermostabilität von ca. $280 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine kurzfristige Thermostabilität von bis zu $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Synthese der Polyimide (PI) erfolgt über die Imidisierung der Polyamidsäure, welche zum Teil schon bei Raumtemperatur stattfindet, und somit niedrige Aushärtungstemperaturen von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zulassen. Da die Polya-

midsäure über freie Säuregruppen verfügt, welche mit Metalloberflächen Estherbindungen eingehen können, weisen die Polyimide eine sehr gute Haftung auf metallischen Oberflächen auf und erscheinen daher als Bindematrix gut geeignet.

Da bei Gleitreibungsprozessen Verschleiß in Form von Abrieb auftritt, spielt die Oberflächenrauigkeit eine entscheidende Rolle, da der Abrieb aus dem Gleitweg in die Oberflächentäler abgeführt wird. Bild 1 zeigt die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit. Man erkennt, dass erst ab einer Oberflächenrauigkeit von $R_a = 0,29 \mu\text{m}$ die Reibwerte deutlich sinken. Unterhalb dieses Schwellenwertes werden typische Reibwerte für Graphit beobachtet, welche auf Graphitabrieb im Gleitweg zurückzuführen sind. Der Verschleißkoeffizient dieser Beschichtung liegt bei $k = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$.

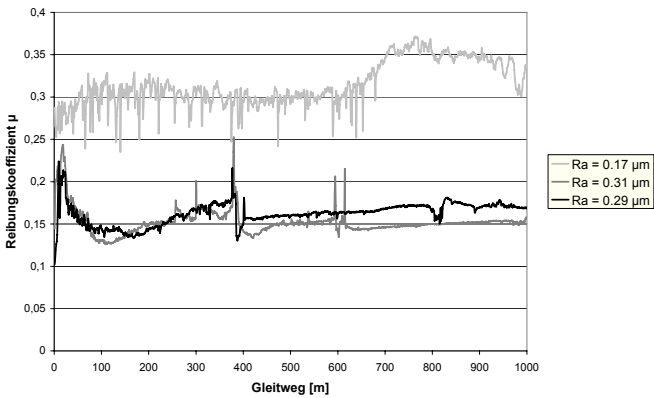


Bild 1: Abhängigkeit des Gleitreibungskoeffizienten von der Oberflächenrauigkeit einer Polyimid Beschichtung mit 20 Gew.-% Graphit.

Figure 1: Dependence of the friction coefficient according to the surface roughness of a 20 wt.-% graphite containing polyimide coating.

Eine Verbesserung des Verschleißverhaltens kann durch Einbau verstärkender, harter Nanopartikel in die Beschichtung erzielt werden. Siliziumcarbid (SiC) eignet sich aufgrund seiner hohen Härte als Verstärkungsmaterial. Zu diesem Zweck wurde der gesamt Feststoffgehalt im Lack bei 20 Gew.-% gehalten und verschiedene Verhältnisse zwischen Graphit (C) und SiC eingestellt und die synthetisierten Lacke im Tribometer untersucht (Bild 2).

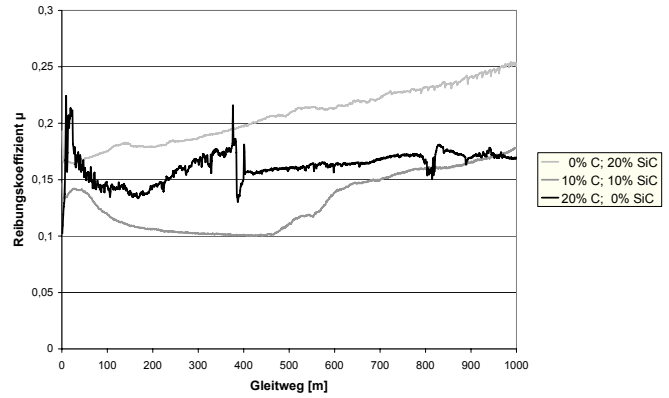


Bild 2: Einfluss harter SiC Verstärkungspartikel auf den Reibwert.

Figure 2: Influence of hard SiC particles on the friction behavior.

Bild 2 zeigt einen deutlichen Einfluss des SiC in Bezug auf das Gleitverhalten der Beschichtung. Während die Graphit/PI Beschichtung einen mittleren Gleitreibungskoeffizienten von $\mu = 0,16$ aufweist, zeigt die SiC verstärkte Graphit/SiC/PI Beschichtung bis 500 m Gleitweg ein Abfallen des Reibwertes auf $\mu = 0,10$ und anschließend erst ein Ansteigen dieses Wertes auf $\mu = 0,16$ was eine Verbesserung des Gleitverhaltens der Beschichtung bedeutet. Die Ursache dieses Effektes ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die SiC Partikel auf der Oberfläche durch Verschleiß der Schichtoberfläche freigelegt werden und der Reibpartner ab 500 m Gleitweg auf einer Graphit geschmierten SiC Oberfläche gleitet. Allgemein werden bei harten, geschmierten Oberflächen kleinere Reibwerte beobachtet als bei weichen, geschmierten Oberflächen, bei denen der Reibpartner die Oberfläche deformiert und somit durch interne Materialreibungen Verlustwärme erzeugt. Ab 500 m tritt durch den Abrieb im Gleitweg vermehrt das Verhalten der Graphit/PI Paarung hervor, welche höhere Reibwerte als die SiC verstärkten Schichten aufzeigt. Bild 3 zeigt eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und eine Gegenüberstellung der tribologischen Eckdaten.

Betrachtet man den Verschleißkoeffizient des Nanokomposites, so erkennt man, dass eine Verbesserung um den Faktor 100 gegenüber dem Graphit/PI Material erzielt werden konnte und mit einem Verschleißkoeffizienten von $k = 5,18 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$ die Zielsetzung einer verschleißbeständigen tribologischen Beschichtung erfüllt wurde. Weiterer Handlungsbedarf besteht im Test verschiedenster Festschmierstoffe, wie z.B. MoS_2 und BN.

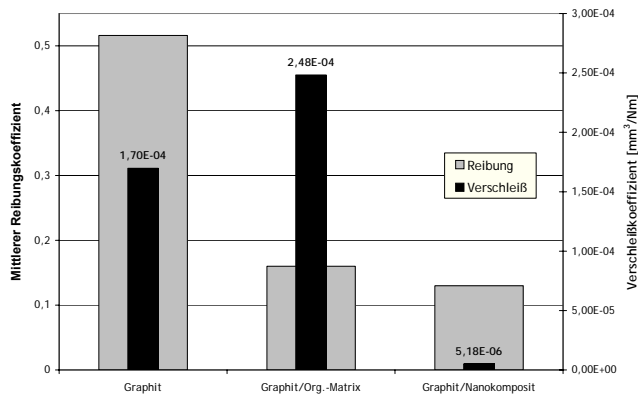


Bild 3: Übersicht über Reib- und Verschleißkoeffizienten einer graphitbestäubten Edelstahloberfläche, einer Graphit/PI und Graphit/SiC/PI Beschichtung. Der geringste Reibungs- und Verschleißkoeffizient wird mit dem Nanokomposit Graphit/SiC/PI erreicht.

Figure 3: Summary of the friction and wear coefficients of a graphite powdered stainless steel surface, graphite/PI coating and graphite/SiC/PI coating. The lowest friction and wear coefficient can be observed with the nano composite Graphite/SiC/PI

Bearbeiter: F. Hollmann

Förderung: Industrie

2.1.3.9 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in UV-härtbaren Nanomer®-Beschichtungen

Ausgehend von Epoxy-funktionalisierten organisch-anorganischen Nanokompositen sollte ein UV-härtbares Beschichtungsmaterial mit möglichst hoher Flexibilität entwickelt werden. Die Flexibilität der GPTES/PhTES-Matrix (molares Verhältnis 1:1) sollte sowohl über eine Modifikation mit bi-funktionellen Alkoxysilanen als auch über eine gezielte Syntheseführung beeinflusst werden. Entsprechende Untersuchungen (²⁹Si-NMR) zum anorganischen Vernetzungsgrad der Hybrid-Matrix zeigten, dass unabhängig von der Synthesesequenz (stufenweise/ gleichzeitige Hydrolyse/ Kondensation aller Silane) die Modifikation mit bi-funktionellen Alkoxysilanen wie Dimethyldiethoxysilan (DMDEOS) oder Phenyltriethoxysilan (DPhDES) zu einer Erniedrigung des Gesamtkondensationsgrades (KG) führt. Bedingt durch die unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der Silane wirkt sich dagegen die Variation der Syntheseführung unterschiedlich auf den Gesamtkondensationsgrad der Hybrid-Matrices aus. Weiterhin konnte der E-Modul (Maß für die Steifigkeit - vgl. Bild 1) durch die Verringerung der Netzwerkdicke über die Verwendung des zweifach vernetzenden DMDEOS anstelle des dreifach vernetzenden PhTES erniedrigt werden (von ca. 2300 MPa auf 1700 MPa - stufenweise und von ca. 3000 MPa auf 1800 MPa - gleichzeitige Hydrolyse/Kondensation aller Silane). DPhDES erwies sich unter den gewählten Synthesebedingungen als nicht geeignet, um die Flexibilität der Matrix zu verbessern (Erhöhung E-Modul auf ca. 4300 MPa).

Relationship between structure and material properties of UV-curable Nanomer® coatings

The aim of the following investigations was the preparation of an epoxy-functionalised organic-inorganic nanocomposite (based on Glycidylpropyltriethoxysilane – GPTES) with high flexibility. For this purpose the GPTES/PhTES matrix (molar ratio 1:1) was modified with bi-functional alkoxy silanes like DMDEOS and DPhDES. Beside the influence of matrix composition also the influence of synthesis sequence on flexibility of the matrix should be investigated. In a first step the degree of condensation was determined by ²⁹Si-NMR in dependence on matrix composition as well as on synthesis sequence (stepwise addition of silanes/ all-in-one hydrolysis/ condensation of all silanes). It can be derived from the decrease of degree of condensation that the substitution of PhTES by bi-functional silanes like DMDEOS or DPhDES reduced the inorganic network density (two-dimensional network structure). Furthermore, a certain influence of synthesis sequence on degree of condensation (DC) was detected. In order to evaluate the stiffness of hybrid matrix the elastic modulus was determined by micro hardness (with Fischerscope H 100) in dependence on matrix composition as well as on synthesis sequence. The investigation showed, that independent of synthesis conditions the use of DMDEOS instead of PhTES as cosilane led to a higher flexibility of silane matrix. This can be derived from the decrease of elastic modulus (from approx. 2300 MPa to approx. 1700 MPa - stepwise addition of silanes and from approx. 3000 MPa to approx. 1800 MPa - all-in-one hydrolysis/condensation of all silanes). However, the modification with DPhDES proved to be not suitable under the chosen synthesis conditions in order to improve the flexibility of hybrid matrix (increase in elastic modulus to approx. 4300 MPa).

Einleitung

Bei der Verwendung von Epoxy-funktionalisierten Alkoxysilanen erfolgt die Vernetzung der Monomere sowohl über eine organische Polymerisation als auch über eine anorganische Kondensation, welche zu meist dem organischen Vernetzungsschritt vorgeschaltet ist. Das während der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion vorgebildete anorganische Netzwerk wird daher die sich im zweiten Schritt ausbildende organische Netzwerkstruktur beeinflussen und damit einen wesentlichen Einfluss auf die Flexibilität der Matrix ausüben. Neben der Syntheseführung der Hydrolyse-/Kondensationsreaktion, die einen direkten Einfluss auf den anorganischen Kondensationsgrad der Matrix ausübt, kann die Netzwerkstruktur auch gezielt durch die Funktionalität der verwendeten Cosilane beeinflusst werden. So fungieren z.B. mono-funktionelle Silane als Endgruppen in einer Kette oder einem Netzwerk, bi-funktionelle Silane kön-

nen lineare Strukturen ausbilden und tri- bzw. tetra-funk-

Silan-Matrix	Hydrolyse-sequenz	KG _D [%]	KG _T [%]	KG [%]
GPTES/ PhTES	stufenweise	-	76	76
	gleichzeitig	-	65	65
GPTES/ DMDEOS	stufenweise	41	60	51
	gleichzeitig	61	53	57
GPTES/ DPhDES	stufenweise	42	52	47
	gleichzeitig	10	58	34

tionelle Silane führen zum Aufbau entsprechender dreidimensionaler Netzwerke.

Zielsetzung

Ziel der Untersuchung war es auf Basis Epoxy-funktionalisierter organisch-anorganischer Nanokomposite ein UV-härtbares Beschichtungsmaterial mit möglichst hoher Flexibilität (niedriger E-Modul) bereitzustellen. Vor diesem Hintergrund sollte untersucht werden, inwieweit es gelingt, durch die Verwendung bifunktionaler Alkoxysilane sowie durch gezielte Variation der Syntheseführung, die Flexibilität der Epoxy-funktionalisierten Matrix zu verbessern.

Ergebnisse

Für die Untersuchungen wurden Nanomer®-Systeme auf Basis von Glycidylxypropyltriethoxysilan (GPTES) herangezogen, die jeweils mit äquimolaren Mengen an bi-funktionalen Alkoxysilanen modifiziert wurden, um über die Reduzierung des anorganischen Vernetzungsgrades bzw. über die Verringerung der Anzahl an kovalenten Bindungen die Flexibilität der Matrix zu erhöhen. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden Dimethyldiethoxysilan (DMDEOS) bzw. Diphenyldiethoxysilan (DPhDES) eingesetzt; eine Matrix aus GPTES/Phenyltriethoxysilan (PhTES – trifunktional) diente als Vergleichssystem. Im Rahmen der Untersuchungen wurden sowohl eine stufenweise Hydrolyse/Kondensation der Silane (Vorhydrolyse GTPES) als auch eine gleichzeitige Hydrolyse/Kondensation aller Silane (GPTES/Alkoxysilan) durchgeführt und in Abhängigkeit davon die Kondensationsgrade der zweifach vernetzenden (KG_D) bzw. dreifach vernetzenden (KG_T) Spezies sowie der sich daraus ergebende Gesamtkondensationsgrad (KG) der flüssigen Beschichtungssole mittels ²⁹Si-NMR bestimmt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Aus ²⁹Si-NMR-Spektren berechnete Kondensationsgrade der D- (KG_D) bzw. T-Einheiten (KG_T) sowie der Gesamtkondensationsgrad (KG) der Silan-Matrix (GPTES/Alkoxysilan 1:1) in Abhängigkeit vom verwendeten Alkoxysilan sowie in Abhängigkeit von der Synthesesequenz (Synthesebedingungen: 0,01M HCl; Rückfluss).

Table 1: From ²⁹Si-NMR measurements calculated degree of condensation of D- (DC_D), T-species (DC_T) and total degree of condensation (DC) of silane matrix (GPTES/alkoxysilane 1:1) depending on matrix composition as well as on synthesis sequence (synthesis conditions: 0.01M HCl, under reflux).

Unabhängig von der Synthesesequenz nimmt der Gesamtkondensationsgrad (KG) der Matrix durch den Austausch des tri-funktionalen PhTES (Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks) gegen entsprechende bi-funktionalen Silane wie DMDEOS bzw. DPhDES (Ausbildung einer zweidimensionalen Struktur) ab. Bedingt durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Silane (GPTES, PhTES, DMDEOS und DPhDES) bei der Hydrolyse/Kondensation hat eine Variation der Synthesesequenz (stufenweise oder gleichzeitige Hydrolyse/Kondensation der Silane) auch unterschiedliche Auswirkungen auf den Gesamtkondensationsgrad der entsprechenden Hybrid-Matrix, d.h. bei einer Matrix aus GPTES/PhTES führt die gleichzeitige Hydrolyse/Kondensation aller Silane zu einer Abnahme des Gesamtkondensationsgrades (von 76% auf 65%), ebenso bei einer Matrix aus GPTES/DPhDES (von 47% auf 34%). Dagegen bedingt die gleichzeitige Hydrolyse/Kondensation aller Silane bei einer Matrix aus GPTES/DMDEOS die Zunahme des Gesamtkondensationsgrades (von 51% auf 57%).

Anschließend wurden die entsprechenden Beschichtungssole im spin-coating-Verfahren auf Silicium-wafern appliziert und mittels UV-Bestrahlung sowie thermischer Nachbehandlung bei 200°C gehärtet. Um nun eine Aussage über die Flexibilität der verschiedenen Hybrid-Matrices (GPTES/PhTES, GPTES/DMDEOS und GPTES/DPhDES) treffen zu können, wurde der E-Modul in Abhängigkeit von der Matrixzusammensetzung sowie in Abhängigkeit von der Synthesesequenz über entsprechende Mikrohärtemessungen (mittels Fischerscope H 100) an beschichteten Silicium-Wafern bestimmt (vgl. Bild 1).

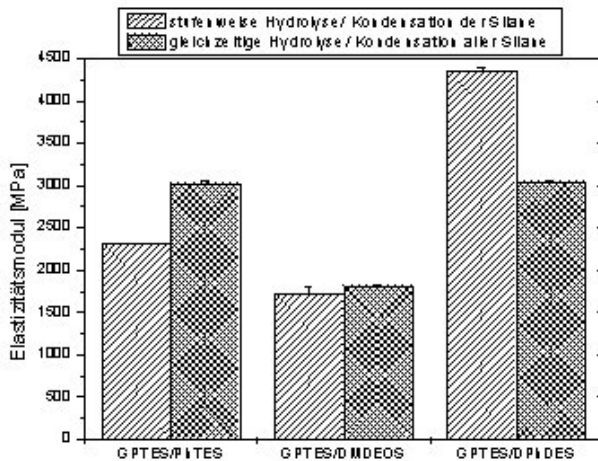


Bild 1: Bestimmter E-Modul in Abhängigkeit von der Matrixzusammensetzung sowie in Abhängigkeit von der Synthesesequenz über Mikrohärtmessung (mittels Fischerscope H 100) - Hybrid-Matrix: GPTES/Alkoxysilan 1:1 - Substratmaterial: Silicium-Wafer; Applikation: Spin-coating; Härtung: UV-Bestrahlung und thermische Nachbehandlung bei 200°C.

Figure 1: Measured elastic modulus depending on matrix composition as well as on synthesis sequence by measurement of micro hardness (Fischerscope H 100) - hybrid matrix: GPTES/alkoxysilane 1:1 - substrate material: silicium wafer; application method: spin coating; curing: UV-curing and thermal post curing at 200°C.

Unabhängig von der Syntheseführung führt der Ersatz von PhTES (tri-funktionell) durch DMDEOS (bi-funktionell) zu einer Erniedrigung des E-Moduls: Von ca. 2300 MPa (PhTES) auf ca. 1700 MPa (DMDEOS) für die stufenweise Syntheseführung sowie von ca. 3000 MPa (PhTES) auf ca. 1800 MPa (DMDEOS) für die gleichzeitige Hydrolyse/Kondensation aller Silane. Dieses Ergebnis (Erniedrigung E-Modul durch Verwendung von DMDEOS) korreliert mit der zuvor festgestellten Verringerung der anorganischen Netzwerkdicke (Erniedrigung Kondensationsgrad - vgl. Tabelle 1) durch den Ersatz des tri-funktionellen PhTES gegen das bi-funktionelle DMDEOS, d.h. ein geringerer anorganischer Vernetzungsgrad führt zu einer flexibleren Matrix. Dagegen wird bei Verwendung von DPhDES und einer stufenweise Syntheseführung der E-Modul der Hybrid-Matrix erhöht (von ca. 2300 MPa (PhTES) auf ca. 4300 MPa (DPhDES)) und bleibt unverändert bei der gleichzeitigen Hydrolyse aller Silane (ca. 3000 MPa für PhTES und DPhDES). Dieses Ergebnis widerspricht der zuvor gemachten Annahme, dass niedrige anorganische Vorvernetzungsgrade zu einer geringeren Steifigkeit der Hybrid-Matrix und damit zu einem niedrigeren E-Modul führen. Als mögliche Ursache für das im Vergleich zur GPTES/DMDEOS-Matrix unterschiedliche Verhalten wird der sehr hohe Anteil an unhydrolysierten DPhDES-Species (29% bei stufenweise und 83% bei gleichzeiti-

ger Hydrolyse/Kondensation aller Silane) vermutet. D.h. DPhDES scheint unter den gewählten Synthesebedingungen nicht geeignet, um die Flexibilität der Epoxy-funktionalisierten Hybrid-Matrix zu verbessern. Weitere Untersuchungen zur Erhöhung der Flexibilität der Hybrid-Matrix durch eine Reduzierung des organischen Vernetzungsgrades z.B. über die Verwendung entsprechender bi-funktioneller Epoxy-Verbindungen folgen.

Bearbeiter: P. Herbeck-Engel
P. Kalmes

Förderung: Industrie

2.1.3.10 Untersuchungen zur chemischen Stabilität von Nanomer®-Antihafschichten gegen PU-Reaktivmassen

Fluormodifizierte Nanomer®-Beschichtungen weisen, bedingt durch ihre niedrige Oberflächenenergie (≤ 20 mN/m), ausgeprägte antiadhäsive Eigenschaften gegenüber den verschiedensten Medien auf. Vor diesem Hintergrund wurden entsprechende Materialien als Ausgangspunkt zur Entwicklung einer permanenten Antihafbeschichtung gegenüber PU-Reaktivmassen ausgewählt. Nanomer®-Beschichtungen, welche mit gleichem Gehalt an Fluor-Komponente modifiziert wurden, weisen in Abhängigkeit vom verwendeten Hydrolyse-/ Kondensationskatalysator (HCOOH , NaH_2PO_4 / HCl , NaOH , $\text{Zr}(\text{OPr})_4$) unterschiedliche Oberflächenenergien und chemische Beständigkeiten gegenüber PU-Reaktivmassen auf. Unabhängig vom verwendeten Hydrolyse-/ Kondensationskatalysator erhöht sich nach Beaufschlagung mit PU-Reaktivmasse die Oberflächenenergie (initial: 15 -23 mN/m – beansprucht: 28-32 mN/m – vgl. Bild 1) und das -Verhältnis erniedrigt sich (von ca. 1,4 initial auf 0,5 beansprucht – vgl. Bild 2). Als mögliche Ursache für die Abnahme des Fluor-Gehaltes wurde sowohl eine chemische/ mechanische Beanspruchung als auch eine Zunahme des Kohlenstoff-Gehaltes durch Polyurethan-/ Polyharnstoff-Ablagerungen vermutet. Beim Vergleich der beaufschlagten Proben, hinsichtlich Dauerhaftigkeit des Antihafeffektes, wurde ebenso wie im initialen Zustand ein Einfluss des verwendeten Hydrolyse-/ Kondensationskatalysators festgestellt, wobei das beste Ergebnis betreffend chemischer Beständigkeit/ Dauerhaftigkeit des Antihafeffektes (175 Beaufschlagungen) mit System INM-2 (NaH_2PO_4 / HCl) erzielt wurde.

Investigation of chemical stability of Nanomer®-based antiadhesive coatings against PU

Fluorine modified inorganic-organic nanocomposites (Nanomers®) are characterized by low surface free energy (≤ 20 mN/m) and therefore good antiadhesive properties against various media, also against PU, were expected. These nanocomposites are synthesized via

sol-gel process using catalysts like acids (HCl, HCOOH, ...), bases (NaOH) or metal alkoxides (Ti(OR)₄, Zr(OPr)₄, ...) for hydrolysis and condensation, which influence degree of condensation and inorganic network structure respectively. In order to create a durable antiadhesive coating with good chemical resistance against PU, the used hydrolysis/ condensation catalyst was varied. It could be shown, that the used catalyst had a certain influence on surface free energy (cp. figure 1). Using HCOOH (40%) - INM-1 or NaH₂PO₄ (0.1 M)/ HCl (37%) – INM-2 the lowest surface free energy (approx. 15 mN/m) was obtained. Independent of hydrolysis/ condensation catalyst after exposure with PU the surface free energy (from 15-23 mN/m to 28-32 mN/m – cp. figure 1) and also the ratio determined by ESCA decreased (from approx. 1.4 to 0.5 - cp. figure 2). However a slight influence of used catalyst on durability of antiad-

System	Katalysator	KG _T [%]	KG _Q [%]
INM-1	HCOOH (40%ig)	75	72
INM-2	NaH ₂ PO ₄ (0,1 M)/ HCl (37%)	71	69
INM-3	HCOOH (40%ig)/ Zr(OPr) ₄	83	72
INM-4	NaOH	64	53

hesive effect against PU was observed: The best result (175 exposure cycles) was obtained by using a mixture of NaH₂PO₄ and HCl (INM-2).

Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten wurden fluormodifizierte Beschichtungsmaterialien auf Basis anorganisch-organischer Nanokomposite (Nanomere®) entwickelt, welche sich durch niedrige Oberflächenenergien (≤ 20 mN/ m) auszeichnen und dadurch bedingt über ausgeprägte antiadhäsive Eigenschaften gegenüber den unterschiedlichsten Medien, so auch gegenüber PU-Reaktivmassen, verfügen sollten. Hergestellt werden diese Beschichtungsmaterialien über den Sol-Gel-Prozess, wobei die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im Sol durch die Anwesenheit von Säuren wie HCl, HCOOH, ... (Ausbildung linearer Moleküle/ Netzwerkbildung), Basen wie NaOH (Bildung partikelartiger Strukturen) oder auch durch den Zusatz von Metallalkoxiden wie Ti- oder Zr-Alkoxid katalysiert und die Struktur des anorganischen Netzwerkes beeinflusst werden.

Zielsetzung

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es eine permanente Antihafbeschichtung mit guter chemischer Beständigkeit gegenüber PU-Reaktivmassen bereitzustellen. Vor diesem Hintergrund sollte untersucht werden, inwieweit es durch die Variation des zur Hydro-

lyse/ Kondensation erforderlichen Katalysators gelingt, die Stärke der Einbindung der fluorierten Komponente in das anorganische Netzwerk sowie den Vernetzungsgrad des noch flüssigen Beschichtungssols zu beeinflussen, um damit eine ausreichende chemische Beständigkeit gegenüber PU-Reaktivmassen zu erzielen.

Ergebnisse

Ausgehend von fluormodifizierten Nanomer®-Materialien wurde zur Erzielung einer möglichst guten chemischen Beständigkeit sowie einer möglichst hohen Dauerhaftigkeit des Antihafteffektes gegenüber PU-Reaktivmassen der zur Hydrolyse/ Kondensation erforderliche Katalysator variiert, wobei Ameisensäure HCOOH (40%), eine Mischung aus NaH₂PO₄ (0,1 M)/ HCl (37%), Zirkonpropylat (Zr(OPr)₄) und Natronlauge (NaOH) verwendet wurden. In Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator wurden mittels ²⁹Si-NMR die Kondensationsgrade (KG_T/ KG_Q) der jeweiligen Beschichtungssole bestimmt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 2: Aus den ²⁹Si-NMR-Spektren berechnete Kondensationsgrade der T- bzw. Q-Einheiten der Silan-Matrix in Abhängigkeit vom Katalysator.

Table 2: From ²⁹Si-NMR measurements calculated degree of condensation depending on catalyst.

Erwartungsgemäß erhöht sich der Kondensationsgrad durch die Verwendung von Zr-Alkoxiden (KG_T: 83% - KG_Q: 72%), wohingegen die Hydrolyse/ Kondensation im Alkalischen (Katalysator: NaOH) zu deutlich niedrigeren Kondensationsgraden führt (KG_T: 64% - KG_Q: 53%).

Anschließend wurden die entsprechenden Beschichtungssole im Sprühverfahren auf Aluminiumsubstrate appliziert, thermisch bei 250°C gehärtet und über die Oberflächenenergie die chemische Beständigkeit sowohl im initialen Zustand als auch nach einer entsprechenden Beaufschlagung mit PU-Reaktivmasse bestimmt (vgl. Bild 1).

Die mit Ameisensäure bzw. mit einer Mischung aus NaH₂PO₄/ HCl hydrolysierten Beschichtungssysteme weisen im initialen Zustand die niedrigste Oberflächenenergie auf, wohingegen durch Verwendung von NaOH die Oberflächenenergie stark erhöht wird. Weiterhin wurde festgestellt, dass durch Beaufschlagung mit PU-Reaktivmasse unabhängig vom verwendeten Kondensationskatalysator die Oberflächenenergie stark zunimmt. Hinsichtlich der Dauerhaftigkeit des Antihafteffektes erweist sich die Beschichtungsvariante INM-2 (Katalysator: Mischung aus NaH₂PO₄/ HCl) mit 175 Zyklen als bestes System.

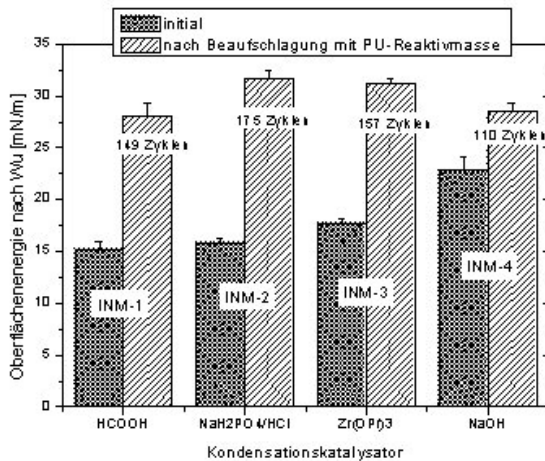


Bild 1: Berechnete Oberflächenenergie nach Wu in Abhängigkeit vom Katalysator sowie in Abhängigkeit von der Beanspruchung – Substratmaterial: Aluminium; Applikation: Sprühverfahren; Härtung: thermisch bei 250°C.

Figure 1: Calculated surface free energy (according Wu) in dependence on catalyst as well as in dependence on exposure – substrate material: aluminum; application method: spray-coating; curing: thermal at 250°C.

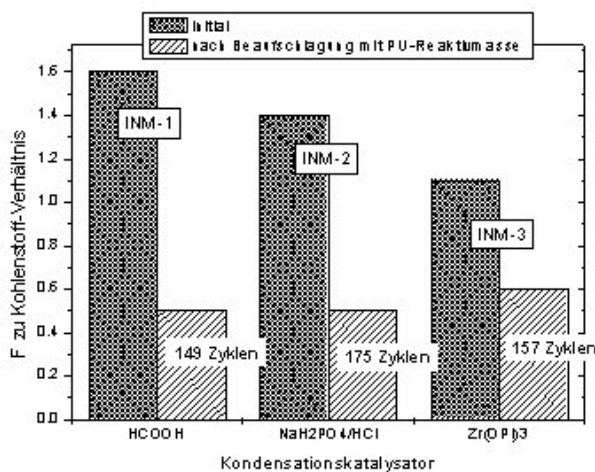


Bild 2: Mittels ESCA bestimmtes F/C-Verhältnis in Abhängigkeit vom Katalysator sowie in Abhängigkeit von der Beanspruchung – Substratmaterial: Aluminium; Applikation: Sprühverfahren; Härtung: thermisch bei 250°C.

Figure 2: F/C ratio determined by ESCA in dependence on catalyst as well as in dependence on exposure – substrate material: aluminum; application method: spray-coating; curing: thermal at 250°C.

Zusätzlich wurden die entsprechenden Beschichtungsvarianten mittels ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) untersucht, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob sich die Beschichtungszusammensetzung an der Oberfläche geändert hat oder ob sich Ablagerungen (Polyurethan/ Polyharnstoff) gebildet haben, welche die Performance der Beschichtung negativ beeinflussen.

Man erkennt deutlich, dass das F/C-Verhältnis durch die verwendeten Hydrolyse-/ Kondensationskatalysatoren beeinflusst wird, d.h. durch den Austausch der Ameisensäure gegen eine Mischung aus NaH₂PO₄/ HCl bzw. durch den Zusatz von Zr-Alkoxid wird die Fluorkonzentration an der Grenzfläche Beschichtung/ Luft erniedrigt, was wiederum beim gleichem Fluor-Gehalt zu einer verstärkten Immobilisierung der Fluorkomponente im Bulk führt. Diese Beobachtung korreliert auch mit den Werten zur Oberflächenenergie. Unabhängig vom verwendeten Katalysator nimmt das F/C- Verhältnis nach Beaufschlagung mit PU-Reaktivmasse ab, wobei die Beschichtungsvarianten mit geringerer Oberflächenkonzentration an Fluor (INM-2 und INM-3) tendenziell besser abscheiden (höhere Zyklenzahl sowie geringere Abnahme des F/C-Verhältnis nach Beaufschlagung mit PU-Reaktivmasse). Als mögliche Ursachen für die Abnahme des F/C-Verhältnisses kommen der Verlust an Fluor durch chemische und mechanische Beanspruchung sowie die Zunahme des Kohlenstoff-Gehaltes durch Polyurethan- und/oder Polyharnstoffablagerungen in Frage, wobei diese Problematik Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein wird.

Bearbeiter: P. Kalmes

Förderung: Industrie

2.1.3.11 Strukturierte Nanopartikel für funktionelle transparente Beschichtungswerkstoffe

Laufende Doktorarbeit

Der Sol-Gel-Prozess erlaubt grundsätzlich die Synthese von strukturierten Nanopartikeln. Über diesen Weg wurden in der hier vorgestellten Arbeit, ausgehend von komplexierten Metallalkoxiden, amorphe modifizierte ZrO₂ Nanopartikel unterschiedlicher Größe hergestellt. In Gegenwart von Wasser werden dabei die Vorstufen über die Abfolge Hydrolyse, Polymerisation, Keimbildung und Wachstum in das Produkt überführt. Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) untersucht. Der Erfolg der Oberflächenmodifizierungsreaktion an der Partikeloberfläche zur Etablierung einer Basis-Oberflächenschicht zum späteren Ausbau einer ausgedehnten Hülle wurde mittels FT-IR Spektroskopie ermittelt. Im weiteren Verlauf soll die Hülle später räumlich ausgedehnt werden, um Nanopartikel mit echter Kern-Schale Struktur zu erhalten, die letztlich über entsprechende Reaktivgruppen zu transparenten Hartschichten vernetzt werden können.

Nanoparticles with core-shell structure for functional transparent coating material

Current thesis

The sol-gel process basically allows the synthesis of structured nano-particles. By using this synthesis route, modified ZrO_2 nanoparticles have been synthesized using complexed metal alkoxides as precursors. In presence of water the precursors are hydrolysed and condense to particulate structures by nucleation and growth mechanisms. The obtained nanoparticles were characterised by use of photon correlation spectroscopy (PCS) with respect to the particle size distribution, FT-IR has been applied in order to prove the success of the surface modification reaction leading to a thin base layer on the particle surface enabling later on to polymerise a thicker shell on top of the particle. The found particle size varied according to PCS measurements between 10 nm and 50 nm. The FT-IR-spectra of the ligand particle complex displayed signals at 1619 cm^{-1} and 1521 cm^{-1} which stated clearly that a complexation reaction takes place. Through extension of the ligand with coupling reactions, the organic shell will be extended. Investigations of the mechanical and chemical properties of the nanoparticles will lead to new knowledge about the core-shell structure.

Einleitung

Beschichtungswerkstoffe bestehen heutzutage hauptsächlich aus organischen Polymeren. Aufgrund des Quellungsverhaltens von Polymeren und der ungünstigen Dimension einer Beschichtung bezüglich ihrer Dicke und Ausdehnung, können bei Quellungsprozessen interne Materialspannungen auftreten, welche zum Schichtversagen in Form von Spannungsrissen führen. Nanopartikel verstärkte Polymere zeigen dieses Verhalten nicht oder nur im geringen Maße. Aufgrund des Füllstoffcharakters der Nanopartikel wird die Dimensionsstabilität des Polymers gewährleistet, welche sich in einem reduziertem Quellungs- bzw. Schrumpfverhalten ausdrückt. Um eine Verstärkung der Polymermatrix zu erreichen, ist es notwendig, dass die Partikel mit der Matrix ausreichend wechselwirken. Dieses Verhalten wird von der Partikeloberfläche sowie den reaktiven Ankergruppen auf dieser Oberfläche bestimmt.

Definierte Partikel sind über den Sol-Gel-Prozess zugänglich. Die Methode ist geeignet, Partikel mit einer Vielzahl von Eigenschaften auszustatten. Wegen der Neigung der Vorstufen, während des Sol-Gel-Prozesses schnell zu hydrolysieren, werden zur Reaktionskontrolle der hydrolytischen Kondensation von Aluminium, Titan oder Zirkonalkoxiden üblicherweise komplexierte Vorstufen derselben eingesetzt. Dazu werden z.B. Carbon-säuren, β -Ketoester oder β -Diketonate verwendet. Diese

organischen Liganden der Metallalkoxid-Komplexe sind, aufgrund der Ausbildung der Chelatbindung und aufgrund sterischer Effekte, stabiler gegenüber Hydrolyse als die über C-Me-Bindungen angekoppelten Liganden.

Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist es, neue Hybridmaterialien aus speziell modifizierten Nanopartikeln herzustellen und den Einfluss der Kern-Schale Struktur auf die Materialeigenschaften zu untersuchen. Ausgekoppelt daraus sollten zunächst mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses, Nanopartikel mit entsprechender Oberflächenmodifizierung hergestellt werden, die als Basis für den Aufbau einer ausgedehnteren organischen Hülle dient. Insgesamt sollen dabei Strukturen mit einem anorganischen Kern und einer organischen Hülle synthetisiert werden, die im weiteren Verlauf mit weiteren Verbindungen zu vernetzten Schichten umgesetzt werden können.

Ergebnisse

Um Nanopartikel mit einer organischen Hüllstruktur herzustellen, wurden als Metallalkoxid $Zr(OPr)_4$ in 1-Propanol und als Ligand 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat verwendet. Die Ausgangsmaterialien wurden in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Herstellung amorpher Nanopartikel mit organischer Oberflächenstruktur wurden diese zur Bestimmung der Größe mittels PCS untersucht. Die Partikelgröße variierte zwischen 10 nm und 50 nm und zeigte eine monomodale Verteilung mit relativen Halbwertsbreiten von 0,3 bis 2,3. Da die Lösungsmittelleffekte in Form des hydrodynamischen Volumens mit in die Teilchengrößenbestimmung einfließen, sind die PCS Messungen mit Fehler behaftet und werden im Rahmen weiterführender Arbeiten durch elektronenmikroskopische Analysen noch entsprechend überprüft. Mittels FT-IR Spektroskopie wurde insbesondere die Metall Komplexbildung zwischen Liganden und Partikeloberfläche untersucht um den Erfolg der ersten Oberflächenmodifizierungsreaktionen zu belegen. Dazu wurde die Probe mit einem Rotationsverdampfer bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ und 10 mbar getrocknet, dann in einem geeigneten inerten Lösungsmittel aufgenommen und als Film zwischen KBr-Scheiben vermessen. Bild 1 zeigt die IR Spektren des reinen Liganden und des Komplexes.

2.1.4 Verfahrenstechnik

Leitung: W. Kochanek

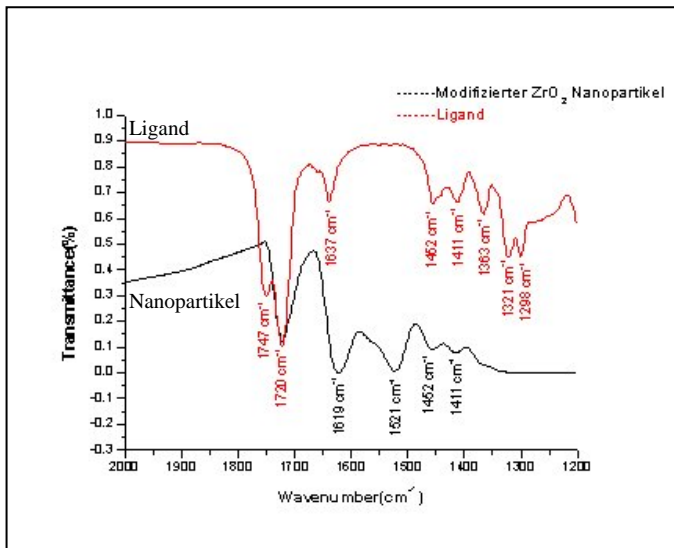


Bild 1: FT-IR-Spektrum von ZrO_2 -Nanopartikeln mit 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat-Ligand im Vergleich zum reinen Oberflächenmodifikator (= Ligand).

Figure 1: FT-IR-spectrum of ZrO_2 -nanoparticles of 2-Acetoacetoxyethylmethacrylate-Ligand compared with the pure surface modifier (= Ligand).

Der verwendete Ligand (2-acetoacetoxyethylmethacrylat) zeigt zwei Banden im Carbonylbereich bei $\tilde{\nu} = 1747 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, Estergruppen) und 1720 cm^{-1} (C=O, Ketogruppe). Beim Komplex werden ebenfalls zwei deutliche Banden bei $\tilde{\nu} = 1619 \text{ cm}^{-1}$ und 1521 cm^{-1} beobachtet. Die erste Bande zeigt eine C=C Doppelbindung, welche durch die Keto-Enol-Tautomerie der C=O-Carbonylgruppe entstanden ist. Die zweite Bande bei 1521 cm^{-1} ist die verschobene C=O Schwingung der Estergruppe, welche durch eine Sigma-Metallkohlenstoffbindung entsteht. Der Shift dieser Banden zeigt eindeutig, dass der Ligand auf der Partikeloberfläche komplexiert ist.

Da der Ligand eine reaktive Methacrylatgruppe besitzt, kann durch Kupplungsreaktionen an dieser die Ligandenstruktur verändert werden. Auf diese Weise ist es möglich, durch einfache Reaktionen die organische Schale des Nanopartikels zu modifizieren. Der Aufbau dickerer Hüll-Schichten wird in der nächsten Untersuchungsreihe erarbeitet werden, um Hüllen mit variablem E-Modul und variabler Reaktivität bereitstellen zu können.

Bearbeiter: M. Uyanik

Doktorvater: M. Veith

Förderung: Institutionelle Förderung

In der Abteilung Verfahrenstechnik sind die Arbeitsgruppen chemische Verfahrenstechnik, Korrosionsschutz sowie Oxidationskatalyse zusammengefasst.

Die **Gruppe chemische Verfahrenstechnik** konzentriert sich im Wesentlichen auf die drei Themenbereiche

- Scale-up bestehender INM-Synthesen von Sol-Gel-basierten Werkstoffen.

Basierend auf einem kontinuierlichen Syntheseprozess wurde eine technische Anlage geplant, die einen Durchsatz von 250 kg/h ermöglicht. Der Baubeginn erfolgte im Jahr 2005.

- Neue Verfahren zur Synthese existierender INM-Werkstoffe.

Durch ein neues elektrochemisches Verfahren gelang eine umweltneutrale Synthese von kristallinen, (binären) Metalloxidnanopartikel z.B. ITO. Eine Patentanmeldung des neuen Verfahrens erfolgte im Berichtszeitraum.

- Entwicklung neuer Hybridwerkstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Im Rahmen einer Doktorarbeit werden neue Syntheseverfahren entwickelt, bei denen in der Materialkombination „nachwachsende Rohstoffe und Sol-Gel-Materialien“ neuartige Hybridmaterialien für den Temperaturbereich von ca. 200°C entwickelt werden.

Basierend auf den Konzepten der chemischen Nanotechnologie werden in der **Gruppe Korrosionsschutz** neuartige Beschichtungsmaterialien für den Chrom (VI)-freien Korrosionsschutz entwickelt. Die Entwicklung der auf anorganisch-organischen Hybridmaterialien unter Verwendung nanoskaliger Korrosionsinhibitoren basierten Korrosionsschutzschichten wird maßgeblich von dem neu aufgestellten Forschungsbereich „Elektrochemische Korrosionsforschung“ mit den speziellen Methoden SKP, SVET, EIS und potentiodynamische Polarisation unterstützt. Im Rahmen des EU-finanzierten Projektes „Multiprotect“, bei dem die Abteilung Verfahrenstechnik die Koordination hat, werden mit 31 Partnern aus 13 Ländern neue Beschichtungskonzepte entwickelt und in die industrielle Anwendung überführt (Start des Projektes: März 2005, Laufzeit 48 Monate).

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt in dem Berichtszeitraum war die kundenspezifische Entwicklung eines „Korrosionsschutzes auf verzinktem Stahl“. Das Konzept wurde nach den technischen Vorgaben der Abteilung Verfahrenstechnik in einer Pilotanlage in Japan umgesetzt. Die Beschichtungen erfüllten voll die Anforderung des Auftraggebers und werden zurzeit in der Außenwitterung getestet.

Die **Gruppe Oxidationskatalyse** entwickelt neuartige Katalysatorschichten unter Verwendung der Sol-Gel Technologie. Im Rahmen eines Forschungsauftrages wurden erfolgreich Beschichtungen entwickelt, die in einem Folgeprojekt ab Ende 2005 in die Serienproduktion überführt werden sollen.

Im Rahmen einer in 2005 begonnenen Dissertation wurde eine neue kombinatorische Methode entwickelt, mit dem Ziel innerhalb weniger Minuten vollständige Phasenräume nanoskaliger ternärer und quartärer Gemische komplett abzubilden. Im Unterschied zu den bisher bekannten Konzepten der Kombinatorik (wenige mg) umfasst der Phasenraum ca. 180 g Material. Bei 330 diskreten Zusammensetzungen steht damit genügend Material zur Verfügung um innerhalb des kompletten Phasenraumes die Eigenschaften und Strukturen der Gemische (zunächst vorzugsweise Oxidationskatalysatoren) unter realen Bedingungen zu untersuchen. Zur Charakterisierung dieser Katalysatoren wurden bestehende analytische Screening Verfahren verfeinert und neue Hochdurchsatzverfahren entwickelt.

2.1.4.1 Elektrochemische Synthese von metalloxidischen, leitfähigen Nanopartikeln

Zur Synthese von metalloxidischen leitfähigen und/oder transparenten Nanopartikeln wurde ein Prozess auf elektrochemischer Basis entwickelt. Mit diesem Verfahren können aktuell Oxide von Zn, Al, Mn, Fe und Zr, sowie Mischmetalloxide wie ITO und ATO hergestellt werden. Die Ausgangsmetalle, Zn, Al, Mn, Fe und Zr werden hierbei als reine Anoden vorgelegt bzw. die Mischoxide (ITO sowie ATO) als vorlegierte Elektroden eingesetzt. Als Produkt werden gut dispergierbare Pulver mit sehr hohen spezifischen Oberflächen (ca. 100-140 m²/g) erhalten. Das Verfahren arbeitet völlig umweltneutral und zeichnet sich durch vergleichsweise geringe Herstellkosten aus.

Electrochemical synthesis of conductive metal oxide particles

An electrochemically based process for the synthesis of conductive and/or transparent metal oxide nanoparticles is under development and is still in the scale-up. With this procedure oxides of Zn, Al, Mn and Zr as well as compound-oxides like ITO and ATO are already produced. The metals Zn, Al, Mn and Zr are used here as raw anodes and for the compound-oxides (ITO, ATO) it will employ alloyed electrode respectively. The product powders are of high specific surface area (100-140 m²/g) and are easily dispersible. The process is environmentally friendly and the energy needs are very low.

Einleitung und Zielsetzung

In herkömmlichen Verfahren zur Synthese leitfähiger (TCOs) und/oder transparenter nanoskaliger Metalloxid-Partikel werden häufig Chloride oder Nitrate der zugrunde liegenden Ausgangsmetalle eingesetzt. Da die begleitenden Anionen die Eigenschaften dieser Partikel negativ beeinflussen, muss das Primärprodukt dieser

Synthese aufwändig gewaschen werden. Dabei fallen erhebliche Mengen schwermetallhaltiger Abwässer an, deren Entsorgung weitere Kosten verursacht. Ziel aktueller Arbeiten ist die Weiterentwicklung des zum Patent angemeldeten Laborverfahrens auf neue TCOs (Diplomarbeit) sowie die Übertragung des Verfahrens in eine Pilotanlage mit ca. 100 g Produkt /Tag.

Ergebnisse

Bei der Herstellung von ITO und ATO fällt als Primärprodukt direkt ein amorphes, salzfreies Hydroxid an. Dieses kann nach dem Vortrocknen direkt - ohne jede Nachreinigung - kalziniert bzw. reduziert werden kann. Bei Kalzinertemperaturen von ca. 400 °C und Reduziertemperaturen, im Wasserstoffstrom, die 40 °C unter den bisher benötigten Temperaturen von 280 °C liegen, bleiben die Partikel diskret, so dass hochdisperse Pulver erzeugt werden, die sehr gute Dispergiereigenschaften besitzen.

Bild 1 zeigt eine TEM- Aufnahme sowie ein Foto von einer reduzierten ITO Probe, welche nach diesem Verfahren hergestellt wurde.

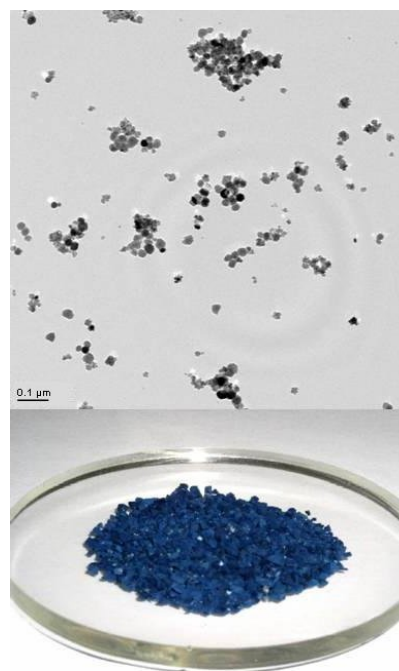


Bild 1: TEM- Aufnahme und Foto einer reduzierten ITO Probe
Figure 1: TEM- micrograph and photo of a reduced ITO assay

Bei der Herstellung von ZnO und ZrO₂ fällt das Primärprodukt dabei schon als kristallines Oxid aus und muss lediglich getrocknet werden. Aufgrund der hohen Reinheit und Kristallinität kann auf jede Nachreinigung oder hydrothermale Folgeschritte verzichtet werden.

Attraktive Herstellkosten, eine umweltneutrale Verfahrenstechnik, sowie die überlegenen Materialeigenschaften gegenüber gefällten Hydroxiden haben innerhalb kurzer Zeit zu ersten industriellen Nachfragen und einem weiterführenden Industrieprojekt geführt.

Bearbeiter: W. Kochanek
M. Seipenbusch

Förderung: Institutionelle Förderung
Industrie

2.1.4.2 Einfluss der SiO₂-Konzentration auf die Korrosionsstabilität beschichteter Baustahlbleche

Im Rahmen des durch die Europäische Union geförderten Forschungsprojektes „Multiprotect“ wurden Untersuchungen zur Verbesserung der Korrosionsstabilität beschichteter, niedrig legierter Baustahlbleche (DC01) ohne Verwendung toxikologisch bedenklicher Chromverbindungen durchgeführt. Dazu wurden anorganisch-organische Nanokompositbeschichtungen, die SiO₂-Nanopartikel (hergestellt über einen modifizierten Stöber-Prozess) mit Partikelgrößen zwischen 40-70 nm enthielten, mit einer finalen Schichtdicke von 7-9 µm appliziert. Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelkonzentration auf die Konzentrationsstabilität beschichteter Stahlbleche wurde die Partikelkonzentration zwischen 0 und 9 Gew.-% variiert. Die Untersuchung der Korrosionsstabilität mittels potentiodynamischer Messungen und des Salzsprühnebeltestes (SST) nach DIN 50021 zeigten eine Abnahme der Korrosionsstabilität mit zunehmender Partikelkonzentration. Eine optimierte Beschichtung mit 3 Gew.-% SiO₂ Partikel zeigte nach 936 h eine exzellente Korrosionsstabilität.

Influence of the SiO₂ concentration to the corrosion stability of coated mild steel sheets

The aim of the EU scientific project Multiprotect with 31 partners from science and industry is the development of chromium free corrosion protection coatings on e.g. mild steel or Al-alloys. One approach is the use of nanoparticles in an inorganic-organic hybridmatrix, in which the nanoparticles should act as corrosion inhibitors.

In this work the influence of the particle concentration to the corrosion stability is presented. For the investigations SiO₂ nanoparticles, synthesized by a modified Stöber process, with a particle size between 40 and 70 nm were used in concentrations up to 9 wt.-%. The coating material was based on the epoxysilane 3-glycidylpropoxytrimethoxysilan (GPTS) and the organic crosslinker Bisphenol A (BPA). The samples were applied by the dip-coat technique and dried at 130 °C (2 h). The remaining coating thickness was in the range of 7-9 µm. Potentiodynamic measurements showed (picture 1) that using a nanocomposite coating

the current density decreases dramatically from $3.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ to $5.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. With increasing particle concentration from 3 to 9 wt.-% the current density increases to $1.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ showing reducing barrier properties of the coating toward water and electrolytes. Samples with 3 wt.-% SiO₂ tested in the salt-spray test (SST according DIN 50021) showed excellent corrosion stability (936 h in SST)

Einleitung

Effiziente Korrosionsschutzsysteme für niedrig legierte Baustähle bestehen zurzeit hauptsächlich auf organischen Lacksystemen, bei denen Chrom (VI) haltigen Korrosionsinhibitoren verwendet werden. Aufgrund eines weltweiten Verbotes Chromhaltiger Korrosionsinhibitoren werden zurzeit intensive Untersuchungen zur Herstellung chromfreier Korrosionsschutzsysteme durchgeführt. Im Rahmen eines durch die Europäische Union finanzierten Forschungsprojektes wurden Untersuchungen zum Korrosionsschutz Nanopartikelhaltiger, anorganisch-organischer Nanokomposite (NANOMERE) durchgeführt, wobei die Nanopartikel eine korrosionsinhibierende Wirkung besitzen sollen.

Zielsetzung

Das Ziel der hier vorgestellten Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der SiO₂ Partikel Konzentration in einer NANOMER-Matrix auf die Korrosionsstabilität. Neben einen positiven Effekt auf die Korrosionsinhibitorierung kann eine zu hohe Konzentration an Nanopartikel in einer dünnen Nanokompositmatrix (7-9 µm) zu einer Einschränkung der Barrierefunktion gegen Wasser und Elektrolyt führen.

Ergebnisse

Für die Untersuchungen wurden Beschichtungssysteme basierend auf 3-Glycidylpropoxytrimethoxysilan (GPTS) dem organischen Vernetzer Bisphenol A (BPA) hergestellt. Als Nanopartikel (Partikeldurchmesser: 40-70 nm) wurden SiO₂Partikel in Konzentrationen zwischen 0 und 9 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt) verwendet, die über einen modifizierten Stöber-Prozess synthetisiert wurden. Die Applikation der Beschichtungen auf niedrig legierten Baustahlblechen (DC01) erfolgte mittels des Tauchverfahrens. Die Schichten wurden anschließend bei 130 °C (2 h) getrocknet.

Zur Bestimmung der korrosionsinhibierenden Eigenschaften als Funktion der Partikelkonzentration wurden die Beschichtungen mittels elektrochemischer Me-

thoden (Potentiodynamische Messungen) sowie dem Verhalten im Salzsprühnebeltest (SST nach DIN 50021) untersucht. In Bild 1 sind die potentiodynamischen Messkurven beschichteter DC01-Proben mit variablem SiO₂ Gehalt im Vergleich zu einer unbeschichteten DC01 Probe dargestellt.

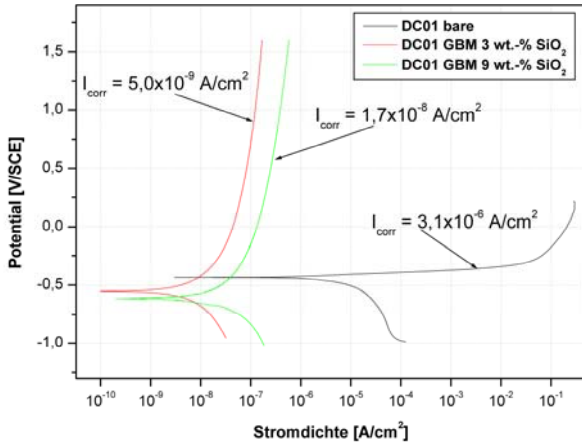


Bild 1: Potentiodynamische Messkurven beschichteter Proben mit variablem SiO₂-Gehalt im Vergleich zu einer unbeschichteten Probe; Substratmaterial: niedrig legierter Baustahl DC01

Pictue 1: Potentiodynamic measurements of coated DC01 samples with various SiO₂ concentrations in comparison to an uncoated sample

Wie anhand der Messergebnisse in Bild 1 zu erkennen ist, wird durch die Applikation einer Nanokompositbeschichtung auf dem DC01 Substrat die Stromdichte (Current density; I_{corr}) im Vergleich zu der unbeschichteten Probe sehr deutlich von $3,1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ auf $5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ (3 Gew.-% SiO₂) reduziert, was auf sehr gute Barriereigenschaften der Beschichtung gegen die Elektrolytlösung schließen lässt. Eine Erhöhung des Korrosionsstromes auf $1,7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ wird festgestellt, wenn die Konzentration des nanoskaligen SiO₂ von 3 auf 9 Gew.-% erhöht wird. Erklärt werden kann dieses Ergebnis mit einer Destabilisierung der Beschichtung durch Partikel, die nicht ausreichend an der Ausbildung des Netzwerkes teilnehmen können und so zu einer Reduzierung der Barriereigenschaften gegen eindringendes Wasser und Elektrolyten führen.

Wie sich die Beschichtungen im Korrosionstest (SST nach DIN 50021) verhalten wurde in weiteren Versuchen untersucht. In Bild 2 sind die Photos der Proben mit 0-9 Gew.-% SiO₂ nach unterschiedlichen Versuchszeiten dargestellt.

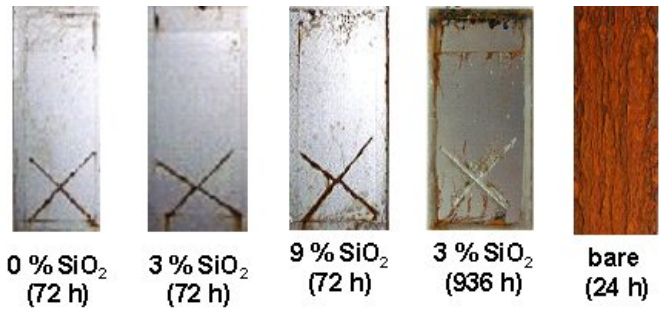


Bild 2: Photos von beschichteten und unbeschichteten DC01 Proben nach dem Salzsprühnebeltest (SST, DIN 50021)

Picture 2: Photos of coated and uncoated samples after SST according DIN 50021

Wie anhand Bild 2 zu erkennen ist, führt die Erhöhung der SiO₂ Konzentration auf 9 Gew.-% zu einer Abnahme der Korrosionsstabilität nach 72 h. Die besten Korrosionsschutzeigenschaften zeigte die Probe mit 3 Gew.-% SiO₂, die über einen Zeitraum von 936 h getestet wurde. Die Probe zeigte keine Unterwanderung am Querschnitt sowie keine Flächenkorrosion. Die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat war sehr gut (GT/TT = 0/0).

Basierend auf diesen Arbeiten werden im Rahmen des Projektes weitergehende Untersuchungen zum Einfluss alternativer nanopartikulärer Inhibitoren auf die Korrosionsstabilität durchgeführt.

Bearbeiter: J. Gerwann

Förderung: Multiprotect (Vertragsnr. NMP3-CT-2005-011783, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.1.4.3 Einfluss der CeO₂-Konzentration auf die Korrosionsstabilität beschichteter AA 2024-T3 Substrate

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurde der Einfluss der Konzentration von Cerdioxid-Nanopartikeln auf die Korrosionsschutz-Eigenschaften einer anorganisch-organischen Hybridbeschichtung auf der Aluminiumlegierung AA 2024-T3 untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass hohe CeO₂-Konzentrationen die Unterwanderung an einem künstlichen Kratzer effektiv verhindern, während niedrigere CeO₂-Konzentrationen zum Schutz vor Flächenkorrosion besser geeignet sind.

Influence of CeO₂-concentration on the corrosion stability of coated AA 2024-T3 substrates

Due to the increasing stringent legislation concerning chromium containing corrosion protection schemes, great effort is made to find environmentally friendly alternatives that perpetuate the positive effects of Cr(VI) like self-healing abilities, but minimize the disadvantages like toxicity and contamination of the ecosystem. This

work investigates the influence of the CeO_2 -concentration on the corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on AA 2024-T3 aluminium alloy. Depending on the concentration of nanoparticles in the coating the following tendencies were observed: A high CeO_2 -concentration (20 wt-%) blocks most efficiently sub-surface migration of corrosion at an artificial scratch (Figure 1), but after 400 h salt spray test first corrosion marks are visible in the unscratched areas of the coating. At lower CeO_2 -concentration (7 wt-%) the general corrosion (Figure 2) is minimized, so that after 3000 h of salt spray test no traces of corrosion are visible, but the sub-surface migration at an artificial scratch is higher.

Einleitung

Aufgrund ökologischer und toxikologischer Bedenken wird in der nahen Zukunft die Verwendung von Cr(VI)-haltigen Verbindungen für den Korrosionsschutz in den USA und der EU verboten werden. Daher wird weltweit unter Hochdruck an der Entwicklung von Alternativen gearbeitet, die die Vorteile von Cr(VI) nachbilden, die Nachteile aber vermeiden. Ein Vorteil der Cr(VI)-Verbindungen ist die Fähigkeit, Beschädigungen der Beschichtung durch inhibierende Niederschläge zu schließen (Selbstheilung).

Zielsetzung

Ziel der Arbeiten war die Untersuchung des Einflusses der Konzentration an inhibierenden Nanopartikeln auf die Korrosionsschutzwirkung von anorganisch-organischen Hybridbeschichtungen. Nach Untersuchung von Beschichtungen mit unterschiedlichen Nanopartikelkonzentrationen im neutralen Salznebelsprühtest wurde sowohl die Entwicklung der Flächenkorrosion als auch die Unterwanderung an einem künstlichen Kratzer in der Beschichtung untersucht.

Ergebnisse

Unbeschichtetes AA 2024-T3 ist nach 70 h im Salzsprühtest vollständig auf der Oberfläche korrodiert. Durch Aufbringung einer Beschichtung ohne Nanopartikel als Barrierschicht lässt sich die Zeit bis zum Auftreten erster Korrosionsmerkmale auf 170 h ausdehnen. Durch Zugabe von CeO_2 -Nanopartikeln in das Beschichtungssystem lassen sich folgende Effekte beobachten.

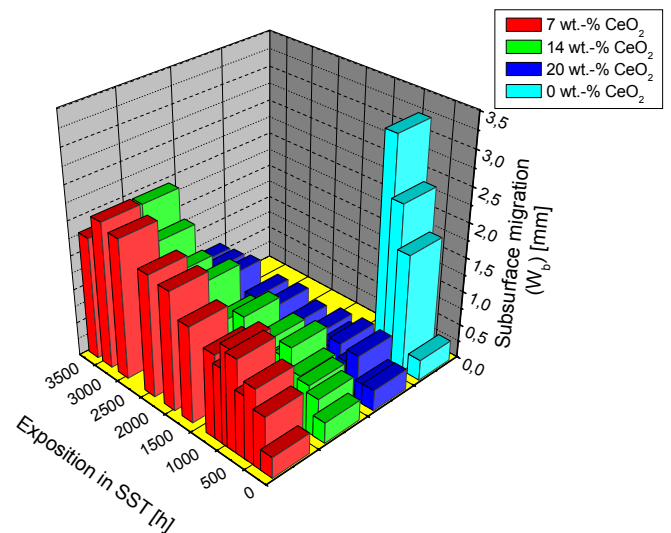


Bild 1: Entwicklung der Unterwanderung am künstlichen Ritz bei unterschiedlicher CeO_2 -Konzentration im Beschichtungssystem.

Figure 1: Development of sub-surface migration at an artificial scratch at different CeO_2 -concentration in the coating system.

Hohe Konzentrationen an Nanopartikeln (20 Gew-% im Feststoff) verhindern am effektivsten die Unterwanderung an einem künstlichen Kratzer. Allerdings sind auf den Substraten nach 400 h erste Korrosionsspikeln in der Fläche zu beobachten.

Bild 1 zeigt einen Vergleich der Unterwanderung am künstlichen Kratzer in Abhängigkeit der Expositionszeit im Salzsprühtest für unterschiedliche CeO_2 -Konzentrationen. Die Unterwanderung am künstlichen Kratzer war bei niedrigeren CeO_2 -Konzentrationen höher, während die Flächenkorrosion bei kleineren CeO_2 -Konzentrationen (7 Gew.-%) wesentlich niedriger war (Bild 2). Auch nach 3000 h Salzsprühtest sind auf den Proben außer den künstlichen Kratzern keine Beschädigungen in der Fläche erkennbar. Bild 2 zeigt die Entwicklung der Flächenkorrosion in Abhängigkeit von der CeO_2 -Konzentration und der Expositionsdauer im Salzsprühtest. Bei noch niedrigeren CeO_2 -Konzentrationen nimmt die Schutzwirkung der Nanopartikel wieder ab.

Hieraus kann also die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine geringe Unterwanderung in Verbindung mit einer geringen Flächenkorrosion durch die Wahl einer mittleren CeO_2 -Konzentrationen (ca. 14 Gew.-%) erreicht werden kann.

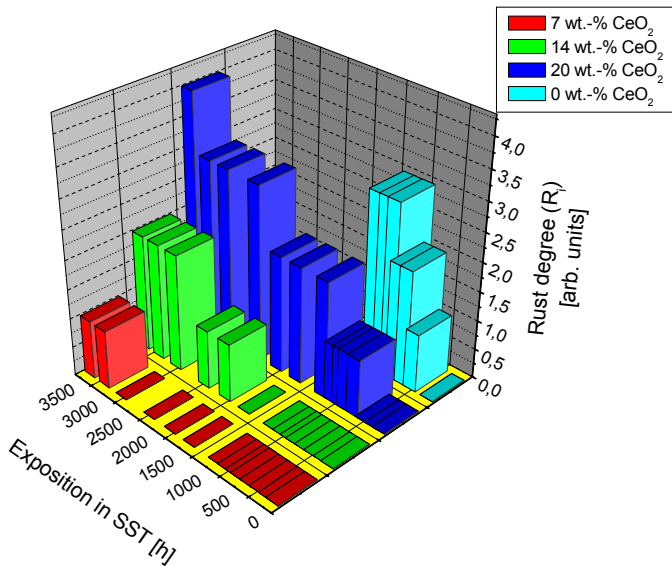


Bild 2: Rostgrad in Abhängigkeit von CeO₂-Konzentration und Expositionsdauer im Salzsprühtest.

Figure 2: Rust degree versus CeO₂-concentration and exposition time in salt spray test.

Bearbeiter: M. Schem

Förderung: Multiprotect (Vertragsnr. NMP3-CT-2005-011783, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.1.4.4 Einführung moderner Methoden der Korrosionsprüfung: SVET, SKP, EIS

Das Ziel neuer elektrochemischer Messverfahren am INM ist die Früherkennung korrosionsbedingter Schwachstellen von Korrosionsschutz-Systemen auf unterschiedlichsten metallischen Substraten und Umgebungen. Im Gegensatz zur rein visuellen Proben-Beurteilung nach herkömmlichen, chemischen Korrosionsuntersuchungen (z.B. Salzsprühtest oder CASS-Test) können mittels SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) und SKP (Scanning Kelvin Probe) mikroskopisch kleine Korrosionsstellen lokal, vor dem eigentlichen Auftreten makroskopisch sichtbarer Defekte untersucht werden. Mittels EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie; 10 µHz – 1 MHz) werden ergänzend Veränderungen der Korrosionsschutzschicht und der Phasengrenze Lack/Metall untersucht.

Introduction of modern corrosion test methods: SVET, SKP, EIS

The aim of the implementation of new electrochemical measuring methods at the INM was to detect corrosion causing weak points in corrosion protection systems on different types of metals and environments. In contrast to the solely visual probe evaluation by accepted chemical corrosion tests (e.g. saltspray- and CASS-test), modern corrosion test techniques like SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) and SKP (Scanning Kelvin Probe) allow it to resolve local corrosion defects in the microscopic scale. Changes in the corrosion coating

and the phase interface are measured by means of EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy; 10 µHz – 1 MHz).

Einleitung

Wichtige Aspekte in der Korrosionsforschung sind neben der Entwicklung von neuartigen Korrosionsschutz-Beschichtungs-Systemen auch deren geeignete Charakterisierung sowie Ursachenforschung bei erfolgter Korrosion. Bis vor kurzem standen dem INM lediglich herkömmliche chemische Korrosionsuntersuchungsmethoden wie dem Salzsprüh- und CASS-Test zur Verfügung. Nachteile dieser Verfahren sind die teilweise sehr langwierigen Prüfprozesse und die rein visuellen Proben-Beurteilungen. Eine Früherkennung bzw. Ursachenforschung ist so oftmals nicht möglich, da nach dem makroskopischen Auftreten von Korrosion die zugrundeliegende Ursache (Einschlüsse, Versetzungen, Materialinhomogenitäten) meistens nicht mehr erkennbar ist.

Zielsetzung

Aufbau eines elektrochemischen Messplatzes zur Untersuchung von Korrosionsvorgängen mittels SKP, SVET und Impedanzspektroskopie. Die Leistungsfähigkeit der Messmethoden soll an einem korrosionsschutzbeschichteten Baustahl demonstriert werden.

Ergebnisse

Mittels SVET können anodische und kathodische Bereiche von korrodierenden beschichteten Metallsubstraten in wässrigen Medien lokal mit einer lateralen Auflösung von ca. 10 µm detektiert werden. Die Rastermessspitze detektiert hierbei Unterschiede der mikrogalvanischen Aktivität nahe der Substratoberfläche. Die resultierende lokale Potenzial-Verteilung wird ortsaufgelöst als Antwortsignal erhalten. Bild 1 zeigt dazu die Potentialverteilung (rechts im Bild) über einem unlegierten Baustahl, der mit einer korrosions-inhibierenden Beschichtung (ZnO-Nanopartikel in organisch-anorganischer Hybridmatrix) beschichtet ist. Man erkennt eindeutig in der Mitte des eingeritzten Kreuzes eine lokale anodische Aktivität umgeben von kathodischen Bereichen, während unter der unverletzten Lackschicht mittels dieser Messmethode keine Korrosionsaktivitäten nachzuweisen sind.

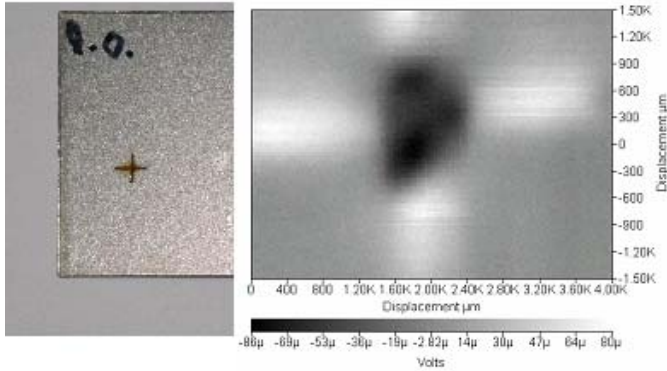


Bild 1: Potentialverteilung (rechts) einer mittels SVET untersuchten korrosions-inhibierenden Beschichtung auf unlegiertem Baustahl nach einem Kreuzritz (s. Photo links), wobei dunkle Bereiche anodische, helle Bereiche kathodische Aktivität kennzeichnen. Die linke Seite des Bildes zeigt das Original-Substrat.

Figure 1: SVET measured potential distribution (right) of a corrosion inhibited coating on unalloyed mild steel after an artificial scratch. The bright areas stand for cathodic, the dark ones represent anodic activities. The left side of the figure shows the original substrate.

Die Messung von Korrosionsvorgängen unterhalb von intakten Beschichtungen wird mittels SKP möglich. Bei dieser Messmethode wird lokal die Elektronen-Austrittsarbeit mittels einer Raster-Messspitze ca. 100 µm oberhalb der Probe gemessen, wodurch Materialveränderungen infolge von Korrosionsprozessen oder Verunreinigungen detektiert werden können. Impedanzspektroskopie (EIS) wird begleitend zur Untersuchung von Veränderungen der Korrosionsschutzschicht und der Phasengrenze Lack/Metall eingesetzt, wobei hierbei das Antwortverhalten der Beschichtungen bei Anregungen mit Wechselfrequenzen bis 1 MHz untersucht wird.

Die genannten Methoden werden u.a. eingesetzt, um im Rahmen des EU-Projektes Multiprotect die self-healing Eigenschaft zugesetzter Nanopartikel in Cr(VI)-freien Korrosionsschutzschichten zu untersuchen.

Bearbeiter: T. Schmidt

Förderung: Multiprotect (Vertragsnr. NMP3-CT-2005-011783, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.1.4.5 Screening von Oxidationskatalysatoren unter Einsatz von DTA/TG mit FTIR/MS-Kopplung

Im Rahmen eines Industrieprojektes wurde mittels DTA/TG die katalytische Oxidation spezieller nichtflüchtiger Verbindungen untersucht. Die Methode gestattet ein relativ schnelles Screening der Reaktionskinetik und damit ein Ranking der Materialien für die jeweilige, spezifische Reaktion. Durch Einführung von isothermen Haltestufen kann der zeitliche Ablauf der Reaktion ver-

folgt werden. Dies ermöglicht die Optimierung der Betriebstemperatur eines Katalysators.

Screening of oxidation catalysts by the use of DTA/TG coupled with FTIR/MS gas analysis

The catalytic oxidation of non volatile hydrocarbons has been studied by DTA/TG. This method allows a relative fast screening of reaction temperatures (figure 1) and thus a ranking of the catalysts for a specific reaction. The use of isothermal segments gives information about the time-dependency of the reaction (figure 2) and the optimal reaction temperatures.

Einleitung

Im Rahmen eines Industrieprojektes stellte sich die Frage, wie eine große Anzahl potentieller Oxidationskatalysatoren mit vertretbarem Zeitaufwand bezüglich ihrer Aktivität gegen bestimmte nichtflüchtige Verbindungen getestet werden kann. Dazu mußte eine geeignete neue Meßmethode entwickelt und validiert werden, da diese Materialien keine Reaktionen in der Gasphase erlauben. (Aufgrund der vertraglichen Vereinbarung mit dem Industriekunden dürfen diese Verbindungen und der Hintergrund des Projektes hier leider nicht näher spezifiziert werden.)

Zielsetzung

Seit Januar 2005 steht im INM eine neue Hochtemperatur-DTA mit Thermogravimetrie-Funktion (TG) zur Verfügung, die die Analyse der entstehenden Reaktionsgase mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie erlaubt. Diese Arbeit sollte prüfen, inwiefern diese Meßmethoden zur Charakterisierung bestimmter Oxidationsreaktionen nutzbar sind.

Ergebnisse

Die Oxidationskatalysatoren wurden mit der organischen Testsubstanz sorgfältig gemischt, ggfs. unter Verwendung eines leichtflüchtigen Lösemittels. Nach Abdampfen des Lösemittels wird das Reaktionsgemisch in einer DTA (Typ Netsch STA 449) mit 10 K/min in synthetischer Luft erhitzt. Bild 1 zeigt die Ergebnisse einer Beispielreaktion. Man beobachtet bei etwa 300 °C eine deutlich exotherme Reaktion. Sowohl Light-Off- als auch Peaktemperatur liegen bei der katalytischen Verbrennung deutlich unter den Werten für die reine Testsubstanz. Die Analyse der Reaktionsgase mit FTIR und MS

ergibt die ausschließliche Bildung der Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Wasser. Die Peaktemperatur hat sich bei sorgfältiger Durchführung als ein reproduzierbares Maß für die Aktivität der Katalysatoren erwiesen und erlaubt damit ein einfaches und relativ schnelles Screening. Im Rahmen des Projektes konnte damit eine große Zahl verschiedener Katalysatorsysteme direkt verglichen und bzgl. ihrer Aktivität geordnet werden.

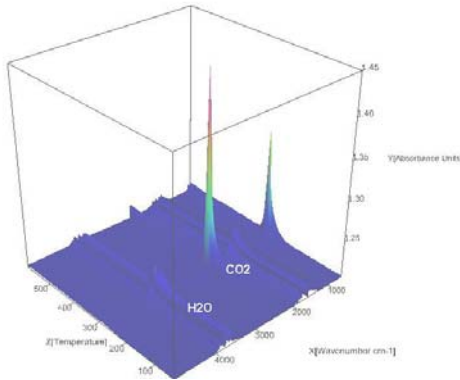
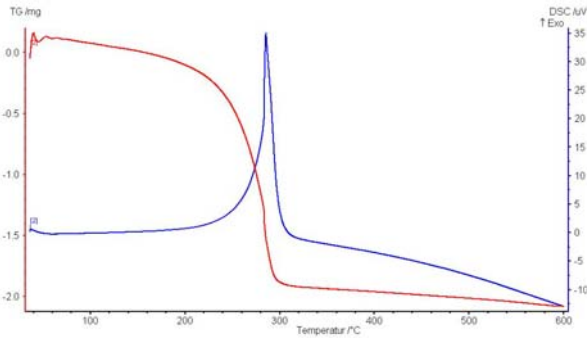


Bild 1: Das DTA/TG-Signal der katalytischen Reaktion zeigt bei 300°C einen vollständigen Umsatz der Testsubstanz (2 mg, Bild oben) durch Totaloxidation zu Kohlendioxid und Wasser (FTIR, Bild unten).

Figure 1: The DTA/TG-signal of the catalytic oxidation indicates a complete reaction of the test substance at 300°C (2 mg, upper picture) by total oxidation to carbon dioxide and water (FTIR, lower picture).

Durch Einführung von isothermen Haltestufen kann der zeitliche Ablauf der Reaktion genauer untersucht werden. Bild 2 zeigt eine Oxidationsreaktion, bei der die Temperatur bis zum Reaktionsstart erhöht und dann gehalten wurde. Sowohl das exotherme DTA-Signal als auch die Masseabnahme zeigen, daß die Reaktion bis zur vollständigen Oxidation der Testsubstanz nach 150 Minuten weiterläuft. Diese Meßmethode erlaubt die Bestimmung einer optimalen Mindest-Betriebstemperatur für Oxidationskatalysatoren.

Zusammenfassend hat sich die Methode DTA/TG beim Screening von Katalysatoren bewährt, wenn keine klassische Reaktion in der Gasphase (z.B. Oxidation von CO oder Propan) möglich ist. Der Vergleich der

Peaktemperaturen erlaubt einen direkten Vergleich der Katalysatoraktivitäten gegen die Testsubstanz. Durch isotherme Reaktionsführung können zusätzlich Aussagen über die Kinetik der Reaktion gemacht werden.

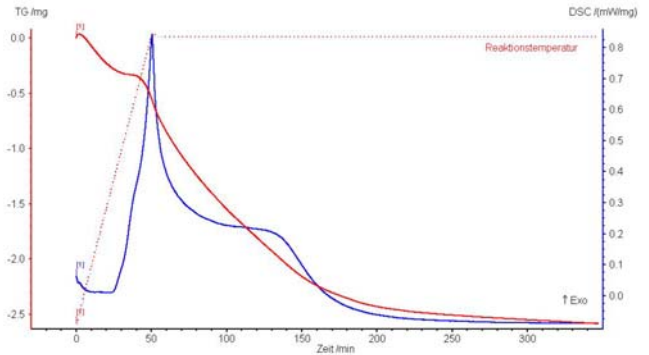


Bild 2: Zeitlicher Verlauf einer katalytischen Oxidationsreaktion bei konstanter Reaktionstemperatur. DTA und TG-Signal erlauben die Bestimmung der Reaktionsdauer bis zum vollständigen Abbau (2,5 mg Testsubstanz).

Figure 2: Time-dependency of an oxidation reaction at constant reaction temperature. DTA and TG-signal show the duration of the reaction to reach a complete oxidation state (2,5 mg test substance).

Bearbeiter: H. Bolz

Förderung: Industrie

2.1.4.6 Kompositwerkstoffe auf Basis von Cellulosen, Cellulosefasern, Zucker und silikatischen Strukturen

Laufende Doktorarbeit

Ziel ist die Verwendung von Si-O-vernetzter Cellulose als Kompositwerkstoff zur Fertigung temperaturbelasteter technischer Massenartikel. Obwohl die zugrunde liegende Dissertation erst am Anfang steht, konnte gezeigt werden, dass es durch die Kombination beider Werkstoffe möglich ist, einen organisch-anorganischen Hybridwerkstoff zu formulieren, der über einen relativ weiten Temperaturbereich eine technisch relevante Zugfestigkeit aufweist.

Composites based on cellulose, cellulose fibres, sugar and silica based structures

Current thesis

The aim is the use of Si-O-cross-linked cellulose as a composite material for the fabrication of temperature-affected technical mass-produced items. Although the underlying dissertation stands at the beginning it could be shown that it is possible by the combination of both materials to shape an organic-inorganic hybrid-material

which shows over a relatively broad temperature range a technically relevant tensile strength.

Einleitung

Viele Anwendungen von Cellulose als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen basieren bisher auf einer Derivatisierung der Matrix (z.B. Viskoseprozess) oder dem Einbau der Cellulosefasern in ein Polymergerüst. Die mit diesen Werkstoffen erzielbaren Eigenschaften insbesondere die Zugfestigkeit unter Temperaturbelastung sind gering. Andererseits ist bekannt, dass unter Einbau von Glasfasern die unbefriedigenden Werkstoffeigenschaften von Polymerem zwar gesteigert werden können, dies aber bei der Entsorgung Probleme bereitet.

Zielsetzung

Im Rahmen einer Dissertation soll durch chemische Modifizierung von Cellulose ein neuer Verbundwerkstoff entwickelt werden, dessen Anforderungsprofil wie folgt definiert wurde:

- Zugfestigkeit in Bereich üblicher Kunststoffe
- Dauer-Temperaturbelastbarkeit
 $T_{\max} > 200^{\circ}\text{C}$
- Bis T_{\max} nahezu temperaturunabhängiger E-Modul
- Einfache Formgebung durch Pressen/Spritzen
- Kurze Taktzeiten (<30 sec)
- Umweltneutrale Verbrennungsprodukte
- Kostengünstige Herstellung
- Ölbeständigkeit

Als Zielanwendung werden z.B. Ventildeckelabdeckungen, Ansaugkrümmer, Wärme-Schilder oder ähnlich temperaturbelastete Bauteile im Motorraum gesehen. Diese werden bisher im Wesentlichen aus glasfaserverstärktem ABS oder PA gefertigt, deren Entsorgung zunehmend als Problem angesehen wird.

Ergebnisse

Im Rahmen der bisherigen Experimente konnten Zugstäbe mit einer Festigkeit hergestellt werden, die bei Raumtemperatur bei ca. 27 N/mm² liegt. Ein Vergleich mit den Kennwerten kommerzieller Polymere (vgl. Bild 1) zeigt, dass diese Werte in etwa den Werten von

HDPE entsprechen. Dies ist zunächst noch wenig spannend, wird aber interessant, wenn man die Zugversuche unter Temperaturbelastung wiederholt.

So bleibt die Zugfestigkeit des genannten Hybridwerkstoffes über einen weiten Bereich bis ca. 140 °C in etwa konstant, während die Kennlinie der meisten konventionellen Polymere steil abfällt. Da diese Arbeiten erst seit wenigen Monaten laufen, wird das Verbesserungspotential im Bezug auf die Zug- und Temperaturbeständigkeit als hoch angesehen.

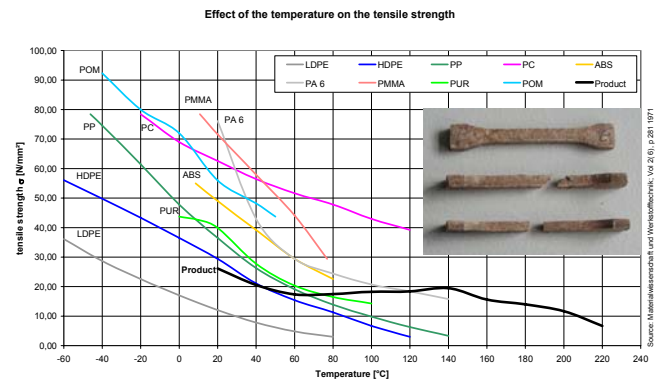


Bild 1: Einfluss der Temperatur auf die Zugfestigkeit (mit Zugstäbe vor und nach Zugversuch)

Figure 1: Effect of the temperature on the tensile strength (with tensile bars before and after tensile test)

Bearbeiter: M. Klook
W. Kochanek

Doktorvater: M. Veith

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.4.7 Hochdurchsatz-Screening von Oxidationskatalysatoren

Laufende Doktorarbeit

Mit Hilfe eines Syntheseroboters sind kombinatorische Bibliotheken aus Oxidationskatalysatoren erzeugt worden. Dazu wurden Precursor-Lösungen in die Vertiefungen einer gebohrten Stahlplatte pipettiert und durch Calcinieren zu Oxiden umgesetzt. Zur schnellen Charakterisierung der katalytischen Aktivität dieser Oxide wurde ein Reaktor mit einem Massenspektrometer als Detektor gebaut, mit dem die Oxidation von Propan verfolgt werden soll. Dieser Beitrag beschreibt die Kalibrierung des MS und zeigt die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Materialmenge in den Vertiefungen. Damit konnte die Funktionsfähigkeit des Prototyps bewiesen werden, der in Zukunft mit Hilfe eines Roboters vollständig automatisiert werden soll. Somit steht ein Hochdurchsatz-Reaktor zur Verfügung, mit dem Korrelationen zwischen Aktivität und Strukturparametern bei Oxidationskatalysatoren untersucht werden sollen.

High-throughput screening of combinatorial oxidation catalysts

Current thesis

Combinatorial oxidation catalyst libraries have been prepared by a synthesis robot. Liquid precursor-solutions were filled in the wells of a steel plate and calcined to form oxides. For fast characterization, a reactor with a mass spectrometer as detector has been designed. The MS has been calibrated to analyze the catalytic oxidation of propane (figure 1). A dependency between the activity of the catalysts and their amount in the wells has been found (figure 2). About 500 µg catalyst per well were found to be the optimal amount. The functional capability of the reactor design and the detector could be shown. In future, a robot will be added for complete automation of the characterization process. The main interest will be the correlation between activity and structural parameters of the catalysts.

Einleitung

Die kombinatorische Entwicklung neuer Katalysatoren verlangt eine schnelle und zuverlässige Bestimmung von Aktivität und Selektivität der Materialien. Zur Analyse der Bibliotheken hat sich die quantitative Massenspektrometrie als effektives Mittel erwiesen. In Verbindung mit automatisierten Hochdurchsatz-Techniken erlaubt sie schnellere Aussagen zu neuen Katalysatorsystemen als konventionelle Methoden. Kurze, unverzweigte Alkane wie Propan weisen eine besondere Reaktionsträgheit bezüglich Oxidation auf. Dies macht sie zu idealen Testsubstanzen für Katalysatoren zur Totaloxidation von VOCs (volatile organic compounds).

Zielsetzung

In einer früheren Arbeit (s. JTB 2004) wurden mit Hilfe eines Pipetierroboters automatisiert Bibliotheken aus Oxidationskatalysatoren des Systems Cu, Mn, V erzeugt. Als Trägermaterial wurde nanoskaliges Zirkonoxid aus INM-eigener Produktion eingesetzt. Erste Charakterisierungen zeigten, daß diese Materialien z.T. deutliche Aktivitäten in Oxidationsreaktionen zeigen.

Ziel dieser Arbeit war der Test eines Hochdurchsatzreaktors, der in Zusammenarbeit mit den Werkstätten des INM entwickelt wurde und in Verbindung mit einem Massenspektrometer eine schnelle Charakterisierung der Katalysatorbibliotheken erlauben soll.

Ergebnisse

Als Testreaktion dient die Totaloxidation von 1 % Propan in synthetischer Luft, die zusätzlich mit Argon

verdünnt werden kann. Die Gasgemische können mit Hilfe von Massenflußreglern präzise eingestellt werden. Zur Quantifizierung des Propan-Gehalts wurde eine Kalibrierkurve (Bild 1) aufgenommen. Die Intensität der für Propan typischen Peaks $m/z = 43, 27, 26$ folgt der Konzentration in guter Linearität. Der Offset in reinem Argon (Propankonzentration 0 %) ist auf Verunreinigungen des Gases zurückzuführen. Die von der Propankonzentration unabhängigen Signale von Wasser ($m/z = 17, 18$) bleiben erwartungsgemäß konstant.

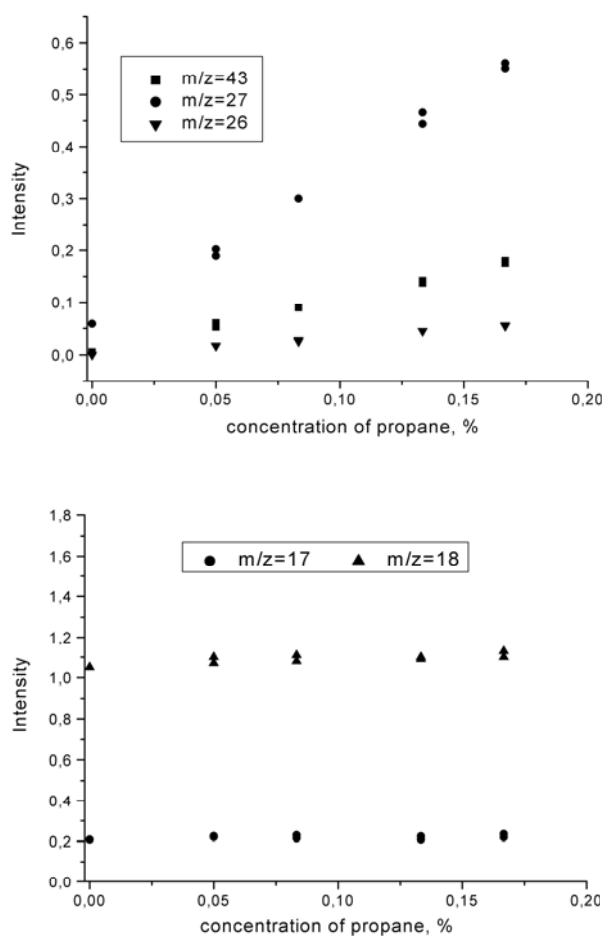


Bild 1: Kalibrierung des Massenspektrometers mit Propan in Luft. Die Peaks $m/z = 43, 27$ und 26 werden Propan zugeordnet und zeigen lineare Abhängigkeit vom Propangehalt, die Peaks $m/z=17$ und 18 für Wasser sind konstant.

Figure 1: Calibration plot of the mass spectrometer for mass peaks $m/z = 43, 27$ and 26 , which belong to propane, and for mass peaks $m/z=17$ and 18 for water. The propane peaks show a linear dependency from the concentration.

Die kombinatorischen Katalysator-Bibliotheken werden durch Pipettieren der entsprechenden Precursor-Lösungen in die Bohrungen der Trägerplatte hergestellt. Danach wird die gesamte Bibliothek getrocknet und calciniert. Das maximale Volumen einer Bohrung beträgt etwa 100 µl.

Die Katalysatorsysteme MnO_x/ZrO_2 , $Mn_5Cu_4V_1O_x/ZrO_2$, $Mn_6Cu_4O_x/ZrO_2$ wurden als Beispiele ausgewählt,

um die Abhängigkeit der Aktivität von der Masse des Katalysators in einer Bohrung zu untersuchen. Dazu wurden verschiedene Volumina der Precursor-Lösung (30-610 μl) in einzelne Bohrungen dosiert und, ggfs. auch mehrfach nacheinander, getrocknet und calciniert. Mit diesen Katalysatoren wurde bei 260°C Propan in Luft ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 / \text{N}_2 / \text{Ar} = 0,17 / 3,50 / 13 / 83,33$. Fluß $12\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) katalytisch verbrannt.

Bild 2 zeigt die Abhängigkeit der Konzentrationen der Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Wasser ($m/z = 17, 44$) von der Katalysatormenge in den Bohrungen. Die Aktivität der Katalysatorproben nimmt mit dem dosierten Volumen deutlich zu, der Anstieg schwächt sich aber ab 200 μl ab. 200 μl Dosiervolumen (entsprechend etwa 500 μg Katalysatormaterial) ergeben also einen ausreichenden Umsatz zur Charakterisierung der Katalysatoren.

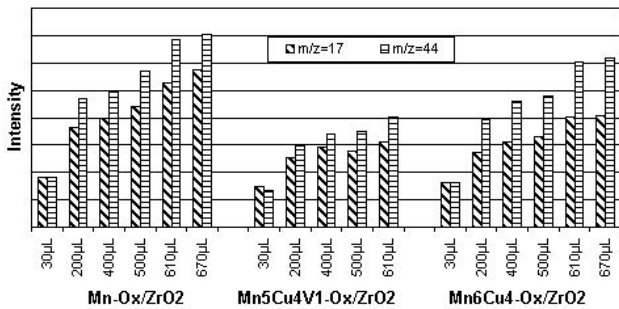


Bild 2: Abhängigkeit der Produktkonzentration ($m/z = 17$ und 44 für H_2O und CO_2) von der Katalysatormenge in der Bohrung einer Bibliothek. Oxidation von Propan bei 260 °C, Katalysatoren MnOx/ZrO_2 , $\text{Mn}_5\text{Cu}_4\text{V}_1\text{-Ox/ZrO}_2$, and $\text{Mn}_6\text{Cu}_4\text{-Ox/ZrO}_2$.

Figure 2: Dependency of product concentration ($m/z = 17$ and 44 , for H_2O and CO_2) of the catalyst amount in a well. Oxidation of propane at 260 °C, catalysts: MnOx/ZrO_2 , $\text{Mn}_5\text{Cu}_4\text{V}_1\text{-Ox/ZrO}_2$, and $\text{Mn}_6\text{Cu}_4\text{-Ox/ZrO}_2$.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, daß die Oxidation von Propan mit Hilfe der Massenspektroskopie quantitativ verfolgt werden kann. Der dazu gebaute Reaktor erlaubt die schnelle und präzise Charakterisierung kombinatorischer Bibliotheken. Die Meßzeiten pro Probe liegen bei einigen Minuten. In Zukunft soll der Prototyp mit Hilfe eines Roboters automatisiert werden, um komplette Bibliotheken mit 100 Proben automatisch zu charakterisieren. Dabei soll die Korrelation von Aktivität und Strukturparametern im Vordergrund stehen.

Bearbeiter: S. Ren

Doktorvater: M. Veith

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.5 Kombinatorische Werkstoffentwicklung

Leitung: M. Wittmar

Die Beschleunigung von Forschungs- und Entwicklungsprozessen gewinnt in der heutigen Zeit zunehmend an Bedeutung. Dies resultiert in einem erhöhten Bedarf an effektiven Untersuchungsmethoden mit deren Hilfe große Parameterräume schnell abgescannt und Zielverbindungen leicht identifiziert werden können. Methoden der automatisierten Parallelsynthese und der statistische Versuchplanung erfüllen dieses Bedürfnis. Wie in den letzten beiden Berichtszeiträumen 2003 und 2004 anhand eines Screenings für Photokatalysatoren bzw. an den Untersuchungen im Projekt CellPROM gezeigt wurde, ist auch in der Materialentwicklung auf Sol-Gel-Basis ein effektiver Einsatz dieser Techniken möglich.

Neben einigen kleinen Projekten wurde im aktuellen Berichtszeitraum besonders Wert auf die Entwicklung neuer Methoden gelegt. So wurde ein Wiegesystem für Flüssigkeiten und Probenbehälter sowie ein automatisches Tauchbeschichtungssystem entwickelt und in den hauseigenen Laborroboter integriert. In Zusammenarbeit mit der Gruppe Korrosionsschutz wurde mit einem Projekt zur Optimierung eines Korrosionsschutzlackes für Aluminium begonnen.

Ein pneumatisch ansteuerbarer, in x, y und z-Richtung beweglicher Greifarm sowie eine Waage wurden in den Laborroboter eingebaut. Dies ermöglicht das automatisierte Abwiegen von Proben und Probengefäßen. Gefäße können durch den Greifarm auf der gesamten Arbeitsfläche aufgenommen und zur Waage transportiert werden. Durch speziell programmierte Software lassen sich die Wiegeergebnisse auslesen, verarbeiten und schließlich in neue Arbeitsanweisungen für das automatische Flüssigdosiersystem umwandeln.

Mit einem speziell konstruierten Trägersystem, das sich auf die Arbeitsfläche des Laborroboters einschieben lässt, sowie einem Greifwerkzeug für flächige Substrate, wurde eine vollautomatische Apparatur zur Tauchbeschichtung gebaut. Das Trägersystem besitzt Vertiefungen für Substrathalterungen sowie für eine Tauchwanne. Mit Hilfe des Greifer ist es möglich, computer-gesteuert Substrate aus einer der Halterungen zu entnehmen, zur Tauchwanne zu fahren, mit definierter Geschwindigkeit zu tauchen und mit oder ohne Abtupfen in einer bereitgestellten Substrathalterung abzustellen.

In Zusammenarbeit mit der Gruppe Korrosionsschutz wurde in Zusammenhang mit dem EU-Projekt „Multiprotect“ damit begonnen, ein Korrosionsschutzlacksystem mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung und Parallelsynthese zu verbessern. Erste Ergebnisse aus den weiterlaufenden Arbeiten werden hier präsentiert.

2.1.5.1 Methodenentwicklung: Integration eines Greifer-gestützten Wiegesystems in einen Pipettierroboter sowie die Programmierung eines Softwareinterfaces

Ein pneumatisch gesteuerter Greifer sowie eine Waage wurden in den Laborroboter Tecan Genesis RSP 150 integriert. Während sich der Greifer direkt über die Robotersoftware steuern lässt, kann die Waage nur über ein Zusatzprogramm ausgelesen werden. Um beides in Kombination effektiv nutzen zu können, wurde deshalb ein Tool programmiert, das zur Auswertung der Wiegefiles und zur Erstellung von Ablaufprozeduren des Roboters eingesetzt werden kann. Dadurch wird ein Abwiegen von Flüssigkeiten und Probengefäßen ermöglicht und auswertbar und kann in folgenden Arbeitsschritten berücksichtigt werden. Die entwickelte Methodik erleichtert die Überführung von Versuchsansätzen, in denen Flüssigkeiten unbekannter Dichte verwendet werden, auf den Roboter und umgekehrt.

Enhancement of a Liquid-Handling robot by integration of a weighing system and interface programming

A pneumatic gripper and a balance were integrated into the liquid handling robot Tecan Genesis RSP 150 (figure 1). The gripper consists of an aluminum adapter and a pneumatic picking tool. It could be moved and controlled by the robot controlling software Gemini 3.4 and reach sample vials within most places on the worktable including the balance. The balance however could not be controlled by Gemini software. Therefore, data must be fetched by an external program called SartoConnect (Sartorius AG). After the weighing scale has stopped moving this tool reads the memory of the balance within defined time periods and writes the data into a text file. Because of this behavior and to get direct access of the data a software interface between SartoConnect and the Gemini Software is necessary. Therefore, a program was written in C programming language for reading the text file, extracting the data and transforming it into a work list (figure 2). This list can be processed by Gemini during runtime of an experimental procedure.

The method was developed to easily work with liquids of unknown density and to simplify down scale processes from conventional laboratory scale to robot scale.

Einleitung

Das Arbeiten mit Pipettierrobotern und insbesondere die Umsetzung von ursprünglich für den konventionellen Labormaßstab entwickelten Versuchsplänen auf den Roboter erfordert die Kenntnis der Dichte der zu pipettierenden Flüssigkeiten. Dies ist besonders bei Substanzgemischen nicht immer zu gewährleisten. Dieser Umstand zeigt die Nützlichkeit eines in den Roboter integrierten Wiegesystems. Durch die Kombination von Greifarm und Waage wird es möglich die tatsächlich dosierte Flüssigkeitsmenge auszuwiegen und gegebenenfalls sich anschließende Arbeitsschritte anzupassen.

Zielsetzung

Der Laborroboter soll mit Greifarm und Waage ausgestattet werden, so dass das Abwiegen von Probengefäßen und eingefüllten Flüssigkeiten ermöglicht wird. Die durch das Wiegen erhaltenen Daten sollen in der Robotersteuersoftware einlesbar bzw. durch die Software verarbeitbar gemacht werden.

Ergebnisse

Die Aufhängung der vier Pipettieradeln des Laborroboters Tecan Genesis RSP 150 bietet die Möglichkeit zum Einbau eines pneumatisch schaltbaren Greifers. Dieser wird durch einen Aluminiumadapter in Höhe der übrigen Nadeln gehalten und ist in gleicher Weise wie die installierten Nadeln verfahrbar. Ausgehend vom Greifer sind Druckluftschläuche nach außen zu einem Relais geführt und können durch elektrische Impulse des Rechners mit Druck beschaltet werden. Dadurch wird es möglich, das Greifwerkzeug mit Hilfe der Robotersoftware Gemini 3.4 zu steuern und direkt in die Ablaufprozedur zu integrieren. Zusammen mit einer elektronisch auslesbaren Waage bietet sich so die Möglichkeit die Masse einer großen Anzahl unterschiedlicher Proben zu bestimmen und elektronisch auszulesen (Bild 1). Da die Robotersoftware zum Auslesen der Waage nicht geeignet ist, wurde hierfür auf das externe Programm SartoConnect (Sartorius AG) zurückgegriffen. Dieses kann zwar von der Steuersoftware Gemini aufgerufen werden, ist aber nicht in der Lage, die Daten an diese zurückzugeben. Um die ausgelesenen Daten im weiteren Verlauf des Experiments direkt verwenden zu können, ist die Erstellung eines Interfaces zwischen Steuerprogramm und Wiegesoftware erforderlich. Da die

Wiegesoftware den Speicher der Waage nur nach definierten Zeitabständen auslesen kann und anschließend in eine Protokolldatei schreibt, sollte dieses Interface eine Unterscheidung zwischen Nullwerten und gemessenen Probenmassen treffen können. Außerdem sollte das Interface die ausgelesenen und aufgearbeiteten Daten in einer Art Skriptform mit Arbeitsanweisungen für den Roboter ausgeben. Zu diesem Zweck bietet die Gemini Software eine Schnittstelle über die Skripte mit Arbeitsanweisungen eingelesen werden können.

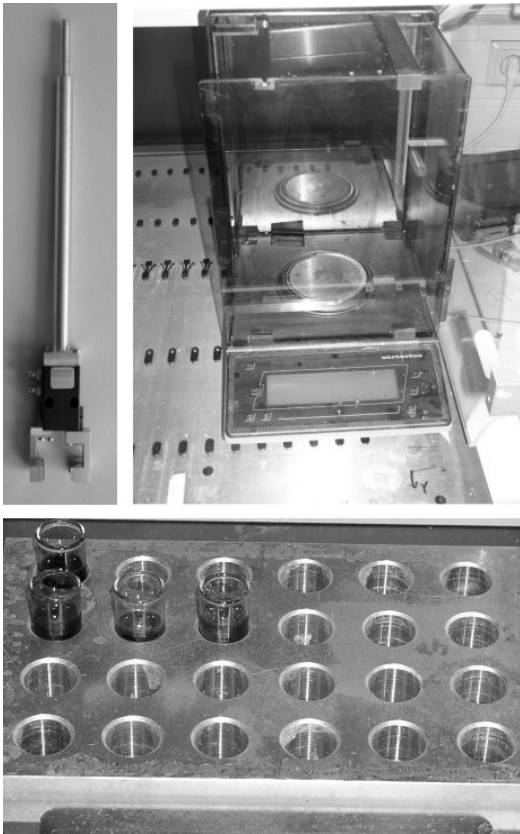


Bild 1: Oben: Greifer; Waage auf der Arbeitsfläche des Roboters; unten: die durch den Greifer bewegbaren 2 mL Vials in der zugehörigen Halterung.

Figure 1: top: pneumatic gripper; balance on the worktable; bottom: 2 mL vials to be handled by the pneumatic gripper in their rack.

Mit Hilfe der Programmiersprache C wurde ein Kommandozeilen basiertes Tool erstellt, das in der Lage ist die Protokolldatei der Wiegesoftware auszulesen und über einen Auswahlalgorithmus die Massen der einzelnen Proben zu isolieren. Diese Werte lassen sich dann in Form einer Textdatei mit Arbeitsanweisungen ausgeben, von der Gemini-Software einlesen und anschließend verarbeiten (Bild 2). Dabei lässt sich das Tool von der Geminisoftware starten, so dass Gemini während des Ablaufs einer Steuerprozedur (eines laufenden Versuches) auf das neu erstellte Skript zugreifen kann und

aktuelle Wiegeergebnisse direkt in die Reaktionsführung einfließen können.

Im konkreten Fall wurde ein Werkzeug für den Transport von 2 mL Vials entwickelt, hergestellt und anschließend mit Erfolg eingesetzt.

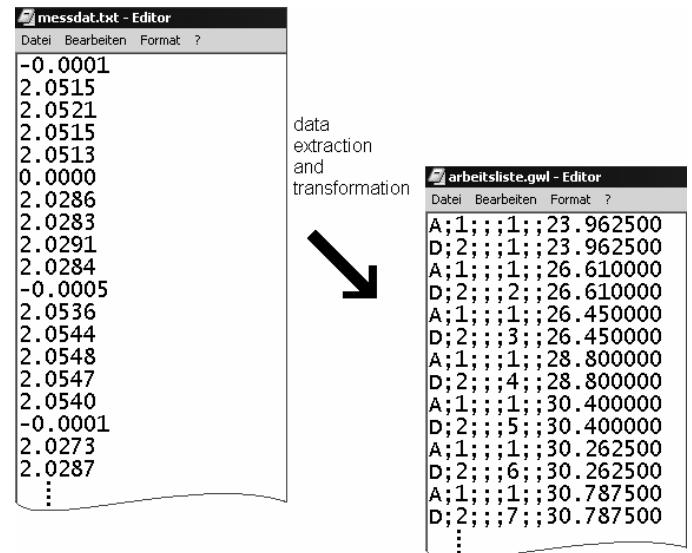


Bild 2: Transformation der Wiegedaten in eine für Gemini lesbare Arbeitsliste unter Verwendung eines in C programmierten Interfacetools: Wiegedaten, erhoben und abgespeichert durch SartoConnect, wurden ausgelesen, gefiltert, Tara bereinigt und in Form einer Gemini-Arbeitsliste ausgegeben.

Figure 2: Transformation of balance data by an interface tool programmed in C: Data measured and saved by SartoConnect were read, filtered, corrected by tare values and saved in a Gemini readable form.

Durch den Einbau von Greifarm und Waage wurde eine nützliche Erweiterung in das automatische Flüssigdosiersystem Tecan Genesis RSP 150 integriert. Dieses führt zu einer deutlichen Verbesserung der Präzision bei Dosierung von Substanzgemischen und Flüssigkeiten unbekannter Dichte. Die Adaption von konventionellen Laborsynthesen auf den Roboter, insbesondere bei Optimierungsaufgaben, ist deutlich vereinfacht, da dichteunabhängig mit Massenverhältnissen gearbeitet werden kann.

Dr. M. Wittmar

Institutionelle Förderung

2.1.5.2 Methodenentwicklung: Automatisierte Tauchbeschichtung von flächigen Substraten

Der Laborroboter Tecan Genesis RSP 150, ausgestattet mit einem pneumatisch gesteuerten Greifarm mit abgeflachtem Greifwerkzeug, lässt sich mit Hilfe eines speziell entwickelten Trägers zum automatisierten Tauchbeschichten von Substraten einsetzen. Dabei kann der gesamte Beschichtungsprozess, ausgenommen ist nur die Härtung, vollautomatisch unter Verwendung der Steuersoftware des Roboters durchgeführt werden.

Automated dip-coating of flat plates

A pneumatic gripper equipped with a tool to handle flat plates was linked to lab robot Genesis RSP 150. This gripper and a special carrier-rack system with three holders for five plates each and three dip tanks within one Teflon® block form an automated dip coating tool for high throughput production of dip coated flat plates (figure 1). Due to the precise controllable machinery of the robot the movement of the gripper can be set to velocities between 0.1 mm/s and 400 mm/s with theoretical no restriction in resolution.

Thickness and appearance of coated plates depends on used draw back velocities during the dip coating process. Experiments with dip velocities of $v = 5$ mm/s and $v = 15$ mm/s result in higher thickness and less uniform look of the coatings formed at higher velocity.

The functionality of robot could be expanded by another useful tool which is one step further in mapping most processes used at INM by high throughput methods.

Einleitung

Allgemein ist beim Tauchbeschichten die Geschwindigkeit, mit welcher die Substrate in ein Beschichtungsmedium eingetaucht und herausgezogen werden, von entscheidender Bedeutung für die resultierende Oberflächenbeschichtung. Es ist wichtig, dass dieser Vorgang gleichmäßig mit definierter Geschwindigkeit durchgeführt wird.

Der Laborroboter Tecan Genesis RSP 150 ist aufgrund seiner mechanischen Ausstattung in der Lage sehr präzise Bewegungen auszuführen. In Kombination mit dem ursprünglich zum Wiegen von Gefäßen entwickelten Greifer und einem Greiftool für flächige Substrate sollte die Umfunktionierung des Laborroboters zu einem vollautomatischen Beschichtungssystem daher kein Problem sein.

Zielsetzung

Die Tauchbeschichtung von flächigen Substraten sollte mittels Laborroboter weitestgehend automatisiert werden. Dazu sollten sowohl die Aufnahme, wie auch das Abstellen von Substraten und vor allem der eigentliche Beschichtungsprozess durch den Roboter übernommen und damit der gesamte Ablauf vollständig vom Rechner gesteuert werden.

Ergebnisse

Ein spezieller Träger für die Arbeitsfläche des Laborroboters wurde entwickelt (Bild 1). Dieser besteht im Wesentlichen aus zwei Teilbereichen, zum einen aus Halterungen für die Substrate (b) und zum anderen aus einem Tauchgefäß (c). Auf dem Prototyp des Trägers sind drei Plätze für Substrathalterungen vorgesehen. Diese Anzahl kann bei Bedarf erweitert werden. Jeder Platz kann eine Teflonhalterung für fünf flächige Substrate, die leicht aus dem Träger genommen und zum Aushärten in einen Ofen überführt werden kann, aufnehmen. Die ebenfalls aus Teflon gefertigte Tauchwanne (c) besitzt drei Fächer mit jeweils etwa 20 ml Fassungsvermögen. Jede dieser Zellen kann einzeln oder auch nacheinander angefahren werden, so dass Substrate sowohl mit Einzelbeschichtungen, als auch mit Mehrfachbeschichtungen versehen werden können.

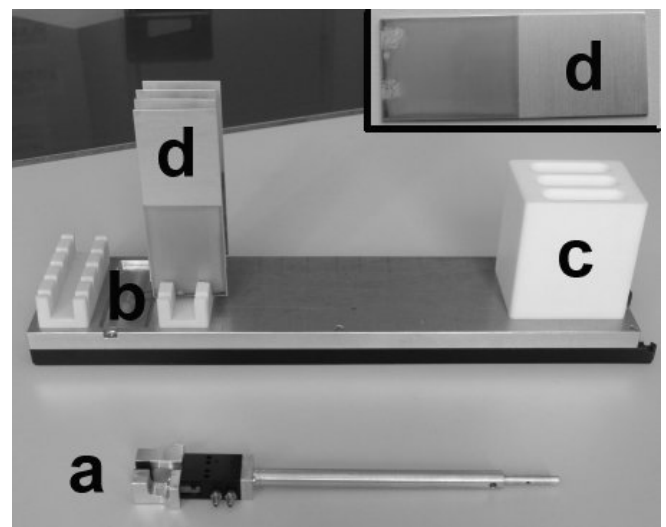


Bild 1: a: Greifer mit Greifwerkzeug für flächige Substrate; b: Plattenhalterungen aus Teflon; c: Teflongefäß mit drei parallel angeordneten Tauchwannen; d: beschichtete Aluminiumplatten.

Figure 1: a: pneumatic tool for the handling of plates; b: holders for plates; c: Teflon dipping tank with three cavities; d: coated aluminium plates.

Als dritte Komponente lässt sich auf dem Träger ein saugfähiges Tuch anbringen, das zum Abtupfen des überschüssigen Beschichtungsmaterials eingesetzt werden kann.

Die Steuerungssoftware des Roboters ermöglicht eine präzise Greifarmbewegung, wobei sich die Geschwindigkeit v mit der das Greifwerkzeug in z-Richtung (hoch und runter) bewegt werden kann, mit theoretisch beliebiger Genauigkeit auf Werte zwischen $v = 0.1$ mm/s und $v = 400$ mm/s einstellen lässt. Mittels Timer können außerdem Abtropfzeiten und Trocknungsintervalle eingestellt werden.

Ein mit Hilfe dieser Apparatur tauchbeschichtetes Aluminiumsubstrat ($v = 5$ mm/s) ist in Bild 1d dargestellt. Die Experimente bei Tauchgeschwindigkeiten von $v = 5$ mm/s und $v = 15$ mm/s sowie einer Korrosionsschutzlackkomponente zeigten bei einer Rückziehggeschwindigkeiten von $v = 15$ mm/s deutlich sichtbare Verlaufsspuren entlang der Zugrichtung. Es wurde außerdem eine etwa doppelt so große Schichtdicke ($7,1$ μm gegenüber $2,8$ μm) wie bei $v = 5$ mm/s erhalten.

Wie die Experimente zeigen, konnte das Laborrobotersystem Tecan Genesis um ein nützliches Werkzeug zur automatischen Beschichtung von flächigen Substraten erweitert werden. Der Roboter eignet sich aufgrund seiner elektronisch exakt steuerbaren Mechanik sehr gut für dieses Einsatzgebiet.

Bearbeiter: M. Wittmar

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.5.3 Optimierung und Suche nach neuen, verbesserten Korrosionsschutzlacken unter Einsatz kombinatorischer Methoden

Korrosion verursacht allein in Deutschland Kosten in Milliardenhöhe. Zur Senkung dieser Kosten lassen sich neben galvanischen Verfahren auch Schutzbeschichtungen wie etwa Anti-Korrosionslacke einsetzen. Mit einem derartigen, am INM entwickelten Lack, seiner Optimierung und Weiterentwicklung mit Hilfe von parallelsynthetischen Methoden beschäftigt sich der vorliegende Artikel.

Die Lackmischungen wurden im Wesentlichen aus sieben Komponenten hergestellt. Dabei handelte es sich um TEOS (Tetraethoxysilan), MTEOS (Methyltriethoxysilan), GPTES (3-Glycidoxypropyltriethoxysilan), Cerdioxid, SiO_2 -Nanopartikel, Bisphenol-A (BPA) und Isopropoxyethanol (IPE), die in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt und mit Salzsäure als Katalysator zur Reaktion gebracht wurden. Anschließend wurden die Lacke zur Beschichtung von Aluminiumlegierungen wie AA 2024-T3 eingesetzt und nach Aushärtung im Salzsprühnebeltest auf Schutzwirkung hin untersucht. Obwohl die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, zeigen erste Ergebnisse, dass vor allem Mischungen ohne SiO_2 -Nanopartikel im Vergleich zur Ausgangsmischung unter den untersuchten Bedingungen verbesserte Schutzwirkung besitzen.

Optimization and search for new corrosion protection lacquer by combinatorial methods

For optimization and to discover new functional protection lacquers the experimental design of a simplex matrix was used. Out of eight main components (MTEOS, TEOS, GPTES, cerium dioxide, SiO_2 -nanoparticles, Bisphenol-A (BPA), isopropoxyethanol (IPE) and hydrochloric acid) only the ratio of MTEOS, TEOS and SiO_2 -nanoparticles was varied. The whole preparation of the lacquer could be divided into four steps. In step one GPTES, cerium dioxide and 0.1 N hydrochloric acid were mixed and stirred for two hours. The second step was the dissolving of BPA in IPE. Both steps were combined and a dark red solution resulted. In step three MTEOS, TEOS, SiO_2 -nanoparticles were combined in 63 different ratios and initiated by hydrochloric acid. After one hour the final lacquer was composed by mixing the products of step one, two, three (only mainly clear preparations) and four, methylimidazole in ethanol, within one batch. This final lacquer was used to coat aluminium plates by a doctor blade technique. Finally, the plates were cured for three hours at 130 °C. Post curing, the plates were prepared for and exposed to salt spray test according to DIN 50021.

After some thousand hours of testing especially the coatings prepared without SiO_2 -nanoparticles show good protection capabilities against corrosion. In figure 1 two plates coated by a lacquer composition of all components of the original recipe (CeO_2 concentration 14 wt-% and 20 wt-%) are compared to a lacquer without SiO_2 -nanoparticles (17 wt-% CeO_2). All three plates were hold in salt spray test for 4000 h. As shown by other investigations of the group "corrosion protection" a decrease or an increase of CeO_2 concentration within the coating either results in less general corrosion or minimized subsurface migration at the scratch but never in less corrosion at both sites. In contrast, the absence of the SiO_2 -nanoparticle compound reduces corrosion at the scratch and general corrosion as well. These interesting results form a promising basis for further investigations.

Einleitung

Die durch Korrosion und Folgekosten allein in Deutschland verursachten Schäden summieren sich jährlich auf einen Milliardenbetrag, der in der Summe 3-4 % des Bruttosozialproduktes ausmacht¹. Neben anderen Korrosionsschutzverfahren sind daher Schutzlackssysteme von allgemeinem Interesse. Ein am INM entwickeltes Korrosionsschutzlacksystem, dessen Wirksamkeit bereits im Salzsprühnebeltest bewiesen werden konnte, bildete deshalb die Basis für die hier vorgestellten Untersuchungen. Unter der Verwendung von Methoden der statistischen Versuchsplanung sollte diese Lackmischung weiter optimiert und überprüft werden, ob es weitere, möglicherweise wirksamere Lackmischungen ähnlicher Zusammensetzung gibt.

Zielsetzung

Ein bereits vor einiger Zeit am INM entwickeltes Korrosionsschutzlacksystem sollte im Hinblick auf die Langlebigkeit des geschützten Endproduktes im Salzsprühnebeltest optimiert und verbesserte werden. Neben der Originalmischung sollten neue funktionale Inseln im Parameterraum, also Lackmischungen anderer Zusammensetzung mit gleichen oder verbesserten Schutzeigenschaften, aufgefunden werden.

Ergebnisse

Die Herstellung des zu verbessernden Anti-Korrosionslackes lässt sich in vier Teilschritten unterteilen. In der noch andauernden Untersuchung wurden im Berichtszeitraum vornehmlich Versuche zur Variation des dritten Teilschritts durchgeführt.

Der erste und zweite Teilschritt zur Herstellung des Korrosionsschutzlackes wurde auf konventionelle Weise im Labormaßstab durchgeführt. Im ersten Schritt wurde eine mit Essigsäure stabilisierte Cerdioxid-Partikellösung (20 Gew.-%) mit GPTES und 0,1 N Salzsäure vermischt und zwei Stunden intensiv gerührt. Hierbei stellte sich zuerst eine Eintrübung der Reaktionsmischung ein, die sich im weiteren Reaktionsverlauf wieder auflöste. Parallel zum ersten Teilschritt wurde BPA in IPE gelöst (Teilschritt 2). Nach zwei Stunden wurden beide Lösungen vereinigt, wobei sich aus den beiden weitgehend farblosen Mischungen eine dunkelrotviolette Lösung bildete.

Im Teilschritt 3 wurden MTEOS, TEOS, SiO₂-Nanopartikel, Wasser und konzentrierte Salzsäure mit

einander gemischt und zur Reaktion gebracht. Dabei wurde das Verhältnis MTEOS zu TEOS zu SiO₂-Nanopartikel variiert und der ROR - Wert von 0,8 soweit möglich konstant gehalten. Die Planung der pro Versuchsdurchführung parallel mit Hilfe eines automatischen Flüssigdosiersystems hergestellten 63 Ansätze erfolgte anhand eines Mischungsdreieckes. Realisiert wurden die Ansätze in zwei mit Reaktionsröhrchen bestückten Reaktorblöcken. Dabei wurde die Ablaufprozedur zur Steuerung des automatischen Flüssigdosiersystems vor der Herstellung der Teilschritte 1 und 2 gestartet. Nach Dosierung aller Komponenten wurde für eine Stunde gerührt und dann nur die Ansätze des Teilschritts 3 weiterverarbeitet, die weitgehend frei von Niederschlag waren. Aus diesen Ansätzen wurde die Endmischung des Lackes hergestellt. Dazu wurden alle Teilschritte vereinigt und die Polymerisation des Epoxidrings durch Zugabe einer Mischung aus Ethanol und Methylimidazol (Teilschritt 4) initiiert. Direkt im Anschluss wurde mittels Rakeltechnik ein Aluminiumblech beschichtet. Nach Aufbringen aller Lacke wurde im Ofen für drei Stunden bei 130 °C ausgehärtet. Anschließend wurden die Platten einer Salzsprühnebelprüfung in Anlehnung an DIN 50021 (Testgerät: Erichsen 608/1000L) unterzogen.

Nach mehreren 1000 Stunden Prüfung erwiesen sich die Lackschichten ohne SiO₂-Nanopartikel, also die Zwei-Komponenten-Mischungen des Teilschritts drei mit MTEOS und TEOS, als beste Schutzsysteme. Bild 1 zeigt drei Platten nach je 4000 Stunden im Salzsprühnebeltest. Es werden zwei Beschichtungen, die alle Komponenten der Originalmischung einschließlich eines 14 Gew.-% bzw. 20 Gew.-% CeO₂-Anteil enthalten, mit einer SiO₂-Nanopartikel-freien Schicht (17 Gew.-% CeO₂) verglichen. Während andere in diesem Berichtszeitraum durch die Gruppe „Korrosionsschutz“ erhobene Ergebnisse bezüglich der CeO₂-Konzentration in den Schichten zeigen, dass bei deren Erhöhung eine Erhöhung der Flächenkorrosion bei gleichzeitiger Verringerung der Unterwanderung an der Ritzung bzw. bei deren Erniedrigung eine Verringerung der Flächenkorrosion bei verstärkter Unterwanderung am Ritz erhalten wird, führt das Fehlen eines SiO₂-Nanopartikelzusatzes, der ursprünglich u.a. zur Erhöhung der Abriebfestigkeit der Schichten zugegeben worden war, sowohl zu einer deutlich geringeren Korrosion in der Fläche als auch an der Ritzung (Bild 1). Ein möglicher Grund für die geringere Korrosionsbeständigkeit der Lacke mit SiO₂-Nanopartikeln liegt in einer durch sie verursachten zu großen Aufweitung der umgebenden Matrix und einer dadurch

bedingten Verringerung der Barrierewirkung des Lackes gegen das Eindringen korrodierender Elektrolyte.

Die bisher erzielten Optimierungsergebnisse bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen zur Verbesserung des Lacksystems.

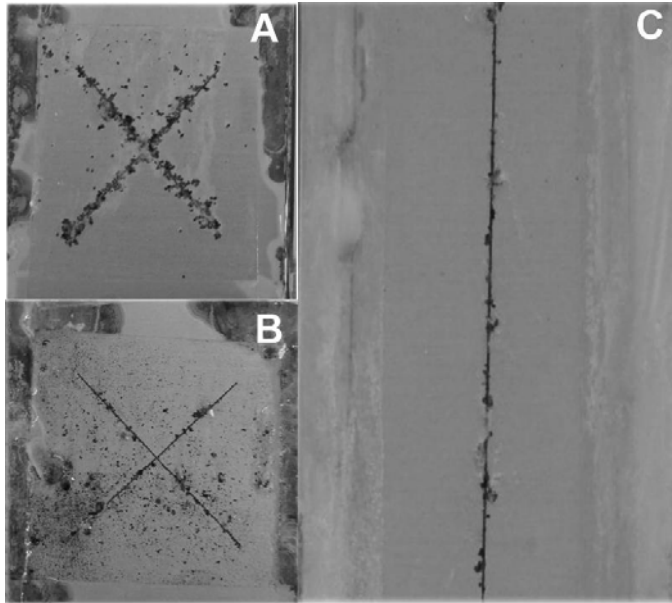


Bild 1: links: Beschichtungen mit allen Komponenten des Originalrezeptes (14 Gew.-% (A) und 20 Gew.-% (B) CeO_2); rechts: Beschichtung ohne SiO_2 -Partikel (17 Gew.-% (C) CeO_2). Die Teilbilder A-C zeigen die Schichten nach jeweils 4000 Stunden im Salzsprühnebeltest. Die Platten A und B zeigen mehr Korrosion in der Fläche und stärkere Unterwanderung des Ritzes.

Figure 1: left: two plates coated with lacquer compositions containing all components of the original recipe (14 wt-% (A) and 20 wt-% (B) CeO_2); right: plate coated with a two component mixture without SiO_2 -particles (17 wt-% (C) CeO_2). After 4000 h in salt spray test the plates on the left side show more general corrosion and a higher sub-migration at the scratch.

[1] <http://www.gfkorr.de/>

Bearbeiter: M. Wittmar
M. Schem
W. Kochanek

Förderung: Institutionelle Förderung und Multiprotect (Vertragsnr. NMP3-CT-2005-011783, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.1.6 Life Science

Leitung: S. Gerbes

Die Gruppe Life Science beschäftigt sich mit der Materialentwicklung für biologische und medizinische Anwendungen auf der Basis der chemischen Nanotechnologie, also auf kolloidchemischen Methoden. Das Arbeitsfeld gliedert sich in Nanopartikel als Träger einer biologisch-medizinischen Wirkung und Oberflächenmaterialien mit definierten Eigenschaften; sei es die lang anhaltende Abgabe von Wirkstoffen, sei es die geringe Oberflächenenergie, die die Besiedelung mit Mikroorganismen erschweren oder seien es im Gegenteil Mikro- und Nanostrukturen auf ihrer Oberfläche, die Adhärenz, Proliferation und Differenzierung von Zellen gezielt steuern.

Im Bereich Partikel wurde im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes TAN zusammen mit den Kooperationspartnern untersucht, wie die vom INM in Zusammenarbeit mit der Charité und der Fa. Magforce zur Tumorbekämpfung entwickelten superparamagnetischen Eisenoxid-Partikel in die Krebszellen aufgenommen werden. Da sich die Eisenoxidpartikel wegen ihrer starken Eigenfärbung für analytische Methoden nur schlecht eignen, werden Silica-Partikel vergleichbarer Größe eingesetzt, die auf die gleiche Weise wie die Eisenoxid-Partikel an ihrer Oberfläche modifiziert wurden. An diese Partikel wurden verschiedene Farbstoffe auf unterschiedlichem Wege unter Beachtung der Suspensionsstabilität angebracht.

Daneben wurden Untersuchungen zur Wirksamkeit von am INM hergestellten Silber-Nanopartikeln unter physiologischen Bedingungen gemacht. Schwerpunkt war dabei der Einfluss von Chlorid-Ionen und von Eiweißen, hier am Beispiel von Albumin aus Rinderblutserum (BSA), auf die Wirksamkeit der Partikel.

Für das Integrated Project CellPROM innerhalb des 6. Forschungsrahmenprogramms der EU werden topologisch und chemisch strukturierte Oberflächen entwickelt, die eine gezielte Adhäsion und Differenzierung von Stammzellen bewirken sollen. Dafür werden neben Präge-, Masken- und Gasphasen- auch Lasertechniken eingesetzt. Ziel ist es, Strukturen zur Anbindung von Biomolekülen (Wachstums- und Differenzierungsfaktoren) zu schaffen. Diese Schichtmaterialien sollen später Bestandteil eines Gerätes werden, das eine gezielte Ausdifferenzierung von adulten Stammzellen zu Gewebezellen ermöglichen soll.

In dem vom BMBF geförderten Projekt ZOVAN soll durch den Einsatz einer Schicht mit stark verminderter freier Oberflächenenergie die Haftfestigkeit von Schadorganismen auf Zahnoberflächen soweit vermindert werden, dass schon die normalen Bewegungen in der Mundhöhle ein Abscheren des Biofilmes bewirkt.

Für die Gruppe Life Science ist die Kooperation mit den anderen Arbeitsgruppen von besonderer Bedeutung; so

wurden mikrobiologische Arbeiten für die Entwicklung einer mikrobizid wirkenden Beschichtung für Stahl durchgeführt und elektronenmikroskopische Methoden für mikrobiologische Fragestellungen etabliert.

2.1.6.1 Untersuchungen zur kolloidalen Stabilität von mit Karminsäure markierten Silica-Nanopartikeln

An mit DIAMO modifizierte Silica-Nanopartikel wurde Karminsäure angebonden. Die Anbindung der Karminsäure an die Partikel für spätere biomedizinische Anwendungen erfolgte ionisch über die negativ geladene Carboxylatgruppe der Karminsäure (KS) und positiv geladenen Ammoniumgruppen auf der Partikeloberfläche. Die kolloidchemische Stabilität der markierten Partikel ist von der Menge an Karminsäure und dem pH-Wert der Suspension abhängig. Der isoelektrische Punkt der Partikel wird durch die Markierung leicht in Richtung zu niedrigeren pH-Werten verschoben. In saurer Lösung stabile Suspensionen an markierten Silica-Nanopartikeln wurden für ein Verhältnis von Karminsäure zu DIAMO von $< 1 : 42$ erhalten.

Investigations in the colloidal stability of silica nanoparticles labeled with carminic acid

Because of its low toxicity and good biocompatibility, silica nanoparticles can be used as nanocarriers in a broad range of potential biomedical applications. Fluorescent labeling agents like carminic acid, when conjugated with these nanoparticles, are helpful to trace the uptake of nanoparticles in cells for clarifying their uptake mechanism. In this work first amino-groups are brought onto the surface of silica nanoparticles by a surface modification with DIAMO. Then carminic acid anions are adsorbed via electrostatic attraction to positively charged ammonium functions on the surface. The colloidal stability of the labeled nanoparticles in the aqueous solution is strongly affected by the surface-concentration of the carminic acid anion, because of loss of positive charges on the surface. The isoelectric point (IEP) of the particles is slightly shifted to lower pH-values by labeling with the carminic acid. Stable suspensions of labeled silica nanoparticles in acidic solution have been obtained for a carminic acid to DIAMO ratio of $< 1 : 42$.

Einleitung

Positiv oberflächenmodifizierte Nanopartikel sind in der Lage, Zellmembranen zu passieren und dabei Wirkstoffe mit in die Zellen zu transportieren. Sie können deshalb für völlig neue biomedizinische Anwendungen in Diagnose und Therapie eingesetzt werden. Silica-Nanopartikel sind dafür wegen ihrer geringen Toxizität und ihrer guten Biokompatibilität besonders geeignet. Gegenwärtig ist der Mechanismus der Aufnahme der

Nanopartikel in die Zelle noch nicht vollständig geklärt. Um die Aufnahme der Partikel in die Zelle besser verfolgen zu können, sollen die Partikel mit Fluoreszenzfarbstoffen markiert werden. Karminsäure als organischer Farbstoff konnte über ionische Wechselwirkungen an die modifizierten Silicapartikel gebunden werden. Dabei wird durch jedes Karminsäureanion eine positive Oberflächenladung kompensiert, die Partikel verlieren also einen Teil ihrer stabilisierenden positiven Ladung. Daher ist der Einfluss einer Beladung der Partikel mit Karminsäure auf die Stabilität der Suspension untersucht worden.

Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einfluss der Karminsäure-Beladung auf die kolloidchemischen Eigenschaften der markierten Silica-Nanopartikel im wässrigen Medium untersucht werden. Basierend auf diesen Untersuchungen werden dann stabile Suspensionen von mit Karminsäure markierten Silica-Partikeln hergestellt.

Ergebnisse

Als Ausgangsmaterial dienten kommerziell erhältliche Silica-Nanopartikel mit Durchmessern von ca. 12 nm. Zur Oberflächenmodifizierung werden diese Silicapartikel in einer sauren Lösung von 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan (DIAMO) versetzt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Zur Abtrennung des überschüssigen Oberflächenmodifikators und von Ionen von den modifizierten Partikeln wurde das Reaktionsgemisch gegen entionisiertes Wasser dialysiert. Die so erhaltenen Silicapartikel tragen Aminogruppen an ihrer Oberfläche und sind im Neutralen positiv geladen. Der isoelektrische Punkt (IEP) liegt bei pH 9,5. 90 % der Partikel haben einen Durchmesser $< 21,3$ nm. Für eine Bedeckung der Partikel mit einer Monolage ist eine Belegungsdichte von 2,2 Molekülen DIAMO pro nm^2 Partikeloberfläche erforderlich; daraus ergibt sich ein molares Verhältnis von SiO_2 zu DIAMO von $4,18 : 1$. Auf diesem Verhältnis aufbauend kann aus der eingesetzten Menge an Karminsäure ein (theoretischer) Belegungsgrad als Verhältnis von Karminsäuremolekülen zu primären Aminofunktionen des Modifikators DIAMO berechnet werden.

Zur Anbindung der Karminsäure an die mit Aminosilan modifizierten Silicapartikel wurde die wässrige Karminsäurelösung in die Suspension getropft. Die Anbindung der Karminsäure an die Partikel beeinflusst

deutlich deren kolloidchemische Stabilität. Überschreitet die Menge von Karminsäure eine Grenzmenge, agglomerieren die Partikel. Die Agglomeration der Partikel wurde über Änderungen in der Größenverteilung der Partikel verfolgt. In Bild 1 ist die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit vom Belegungsgrad an Karminsäure dargestellt. Es zeigt sich, dass die Partikel ab einer Oberflächenbedeckung von 2,8 % koagulierten; dieser Belegungsgrad entspricht einem Verhältnis von Karminsäure zu primären Aminofunktionen von etwa 1 zu 42. Die Suspensionen mit Belegungsgraden kleiner als 2,4 % waren stabil.

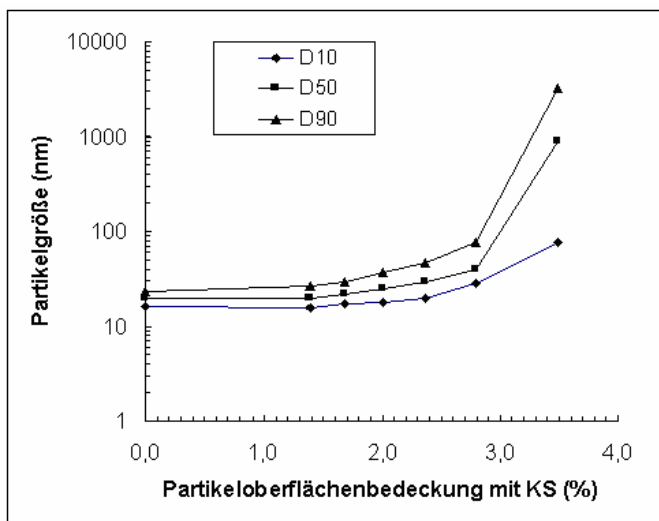


Abbildung 1: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung der Silica-partikel (pH5,3) von der Partikeloberflächenbedeckung mit KS.

Figure 1: Dependence of the particle size distribution of the silica particle (pH5.3) on its surface coverage by KS.

Die Stabilität der markierten Partikelsuspension ist auch stark vom pH-Wert abhängig. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenladung, die die kolloidchemische Stabilität der Suspension bewirkt und als Zeta-Potenzial messbar ist, und dem pH-Wert ist in Bild 2 dargestellt. Die Zeta-Potenzialkurve der markierten Partikel (Belegungsgrad: 2,0 %) in Abbildung 2 weist eine kleine Verschiebung des IEP zu niedrigeren Werten (von pH 9,5 bei den unbehandelten Partikeln auf pH 9,0 bei den markierten) auf. Unter pH 9,0 zeigen die markierten Partikel ein etwas weniger positives Zeta-Potenzial. Suspensionen aus den mit Karminsäure markierten Silica-Nanopartikeln sind aber im sauren Bereich stabil.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Markierung von positiv geladenen Silica-Modellpartikeln mit einem als Säureanion vorliegenden Farbstoff unter Erhalt der Kolloidchemischen Stabilität möglich ist.

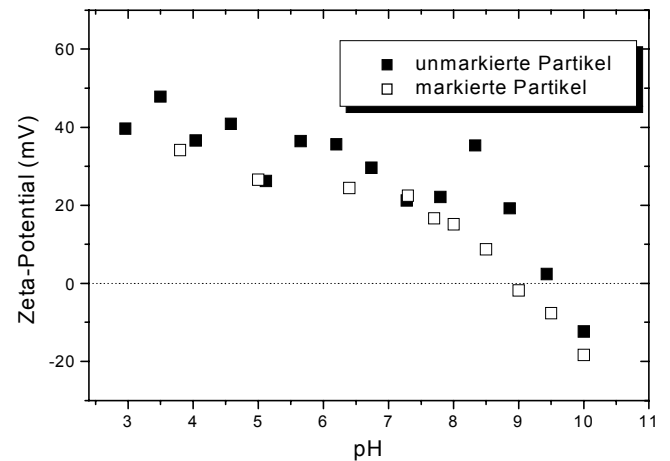


Bild 2: Zeta-Potential der Karminsäure markierten/nicht markierten Partikel.

Figure 2: Zeta-Potential of the particle labeled with/without carminic acid.

Bearbeiter: W. Lü
D. Anschutz
S. Kiefer

Förderung: Projekt TAN (BMBF 13N8678)

2.1.6.2 Untersuchungen zur mikrobiziden Wirkung von Silber-Nanopartikeln

Silber und Silberverbindungen wirken gegenüber einem breiten Spektrum von Mikroorganismen abtötend. Die Wirksamkeit des Silbers, bzw. der Silberionen, wird unter anderem durch die Zusammensetzung des umgebenden Milieus beeinflusst. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde *Escherichia coli* als Modellorganismus in flüssigem Minimalmedium kultiviert. In Anwesenheit von NaCl (154 mmol l^{-1}) wirkte AgNO_3 in Konzentrationen von mehr als $1,9 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ wachstumshemmend. In Gegenwart von Proteinen (1 g l^{-1}) musste die Ag^+ -Konzentration auf $9,3 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ erhöht werden, um eine entsprechende Wachstums-hemmung herbeizuführen. Die Silber-Nanopartikel waren in dem verwendeten Medium nicht stabil und wiesen im Vergleich zu Silbernitrat eine geringere Wirksamkeit gegenüber *E. coli* auf. Dabei stand die Reaktion der Kolloide mit dem Medium in direktem Zusammenhang mit ihrer antimikrobiellen Wirksamkeit, denn erst durch diese Reaktion wurden effektive Silberverbindungen freigesetzt.

Investigations on the microbicidal effectiveness of silver nanoparticles

Silver and silver compounds act microbicidal on a broad range of organisms. The effectiveness of silver and silver ions respectively, amongst others is influenced by the chemical composition of the ambience. For the investigations described here, Escherichia coli, as model organism, was cultured in minimal medium. In medium containing NaCl (154 mmol l^{-1}), AgNO_3 -concentrations of

more than $1.9 \mu\text{mol l}^{-1}$ resulted in a sustained growth inhibition. In order to cause a comparable growth inhibition in presence of proteins, the Ag^+ -concentration had to be elevated (e.g. up to $9.3 \mu\text{mol l}^{-1}$ at $1 \text{ g protein l}^{-1}$). Silver nanoparticles were prepared by reduction of silver nitrate in presence of dextran. As shown by UV-Vis-measurements, the colloids were not stable, when exposed to the medium in use. This effect was mainly caused by the presence of sodium chloride in the medium. In comparison to silver nitrate, the colloidal silver displayed a reduced effectiveness against *E. coli*. The reaction of the colloids in presence of medium directly corresponded to their antimicrobial activity, because due to this reaction, effective silver compounds were released.

Einleitung

Die mikrobizide Wirkung von Silber beruht auf der Wechselwirkung von Silberionen mit Molekülen, die Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff als Elektronendonatoren enthalten, das heißt, mit einem breiten Spektrum an Molekülen, die in biologischen Systemen enthalten sind (Proteine, Nukleinsäuren, Lipide). Durch diese Interaktionen wird sowohl die physiologische Aktivität (Energiegewinnung, Transportmechanismen, Proteinsynthese) als auch die Teilungsfähigkeit der Zellen aufgehoben, in Folge sterben die Zellen ab. Silbersalze wie AgNO_3 wirken oft bereits in geringen Konzentrationen wachstumshemmend oder abtötend auf Bakterien. Die entsprechend einzusetzende Silberkonzentration wird durch Bestandteile des verwendeten Mediums beeinflusst. Um Bedingungen zu modellieren, wie sie z.B. in menschlichem Blut vorliegen, wurden die Experimente bei einer NaCl -Konzentration von 154 mmol l^{-1} und in Gegenwart von Proteinen (Rinderserum Albumin, BSA) durchgeführt.

Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen war es, die wachstumshemmende Wirkung von Silber-Nanopartikeln gegenüber Bakterien zu bestimmen. Zum Vergleich wurde deshalb zunächst die Wirksamkeit von Silbernitrat in Anwesenheit von Chloridionen und Proteinen untersucht. Unter entsprechenden Bedingungen wurden dann die Stabilität und die Effektivität von Silber-Nanopartikeln festgestellt.

Ergebnisse

Zellen von *Escherichia coli* (Gram-negative Bakterien) wurden in Minimalmedium mit Glucose als C-Quelle angezogen. In diesem Medium (ohne Zusatz von

NaCl) bewirkte AgNO_3 bei Konzentrationen $\geq 0,9 \mu\text{mol l}^{-1}$ eine andauernde Wachstumshemmung, die hier mit einem Abtöten der Zellen einherging.

Proteinkonzentration (g BSA l^{-1})	wachstumshemmende Ag^+ -Konzentration ($\mu\text{mol l}^{-1}$)
0	1,9
0,1	2,8
1	9,3
10	~100

Tabelle 1: Abhängigkeit der minimalen wachstumshemmenden Ag^+ -Konzentration von der Proteinkonzentration im Medium. Die Zellen wurden in Minimalmedium mit einer Konzentration von $154 \text{ mmol NaCl l}^{-1}$ inkubiert.

Table 1: Dependence of the minimal growth inhibiting Ag^+ -concentration on the protein concentration in the medium. Cells were incubated in minimal medium containing $154 \text{ mmol NaCl l}^{-1}$.

In Gegenwart von $154 \text{ mmol NaCl l}^{-1}$ kam es nicht zu einem Wirksamkeitsverlust, sondern nur zu einer geringfügigen Erhöhung der minimalen Hemmkonzentration, was auf die Ausbildung löslicher Chloro-Komplexe des Silbers zurückgeführt wurde. Darüber hinaus nahm die Hemmkonzentration mit ansteigender Proteinkonzentration im Medium zu (Tabelle 1).

Kolloidales Silber wurde ausgehend von Silbernitrat, in Gegenwart von hochmolekularem Dextran, ($100\,000 \text{ g mol}^{-1}$) durch Reduktion mit NaBH_4 hergestellt. UV-Vis-Spektren der Kolloide wiesen eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 402 nm auf, die durch deren Oberflächenplasmonenresonanz hervorgerufen wird. Die kolloidale Silberkonzentration ($\text{Ag}^0 = 1,9 \text{ mmol l}^{-1}$) und der Reaktionsumsatz (100 %) wurde anhand der entsprechenden Flächenintegrale berechnet. Die Dispersion wurde außerdem mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie (hydro-dynamischer Partikeldurchmesser: 36 nm) und Transmissions-Elektronenmikroskopie charakterisiert. Bild 1 veranschaulicht die Primärgröße der Teilchen ($5\text{-}20 \text{ nm}$) und ihren typischen Phasenkontrast.

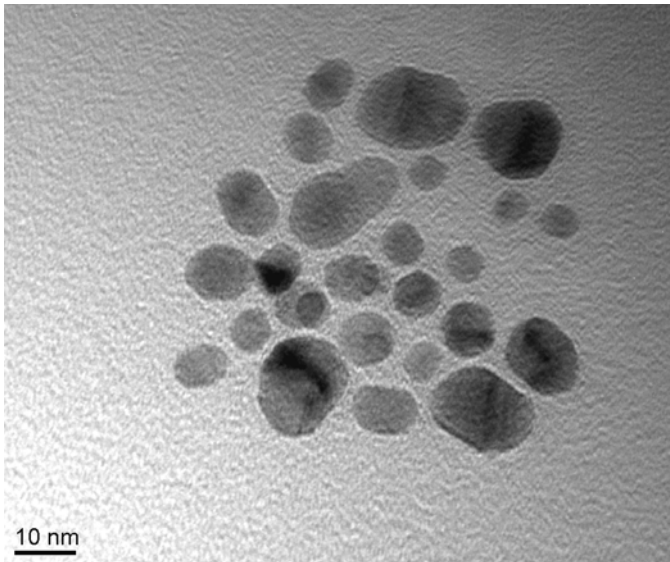


Bild 1: TEM-Hellfeldaufnahme von Silber-Nanopartikeln, die durch Reduktion mit NaBH_4 hergestellt wurden.

Figure 1: TEM bright-field micrograph of Ag-nanoparticles prepared by reduction with NaBH_4 .

Die Stabilität der Kolloide in Kulturmedium mit und ohne BSA wurde mit Hilfe von UV-Vis-Messungen untersucht. In Abwesenheit von BSA verschwand die Absorptionsbande innerhalb von 120 min, in Anwesenheit von BSA (1 g l^{-1}) blieb sie erhalten. Die Partikel blieben also innerhalb des verfolgten Zeitraums nur in Gegenwart von BSA stabil. Durch eingehendere Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Wesentlichen das NaCl für die Reaktion der Partikel verantwortlich war und dass die mittels UV-Vis-Spektroskopie messbare Reaktion größtenteils innerhalb weniger Minuten abläuft. TEM-Untersuchungen ergaben, dass die Kolloide in Gegenwart von NaCl in Abwesenheit, aber nicht in Anwesenheit von BSA agglomerierten, und dass sich dabei teilweise AgCl gebildet hatte.

Zur Untersuchung der antimikrobiellen Wirkung der Silberkolloide wurden diese, wie Silbernitrat, in Wachstumsexperimente mit *E. coli* eingesetzt und dem Medium, mit einer Proteinkonzentration von 1 g BSA l^{-1} , zunächst unmittelbar vor dem Beimpfen zugesetzt. Unter diesen Bedingungen wirkten die Kolloide, in einer Konzentration von $18,6 \mu\text{mol Ag}^0 \text{ l}^{-1}$, nicht wachstumshemmend. Nachfolgend wurden die Kolloide vor dem Beimpfen sowohl in Ab- oder Anwesenheit der finalen Proteinkonzentration (1 g BSA l^{-1}) unterschiedlich lange dem Medium ausgesetzt. Nach 24-stündiger Vorinkubation wirkten die Kolloide bei einer Konzentration von $18,6 \mu\text{mol Ag}^0 \text{ l}^{-1}$ in beiden Fällen wachstumshemmend (Bild 2). Letztlich wurde festgestellt, dass die Kolloide in Anwesenheit von BSA etwa 10 Stunden, in Abwesenheit

von BSA nur 2 Stunden dem Medium ausgesetzt werden müssen, um eine andauernde Wachstumshemmung herbeizuführen. Insgesamt wurde gezeigt, dass die verwendeten Silberkolloide eine geringere Wirksamkeit gegenüber Bakterien aufweisen als AgNO_3 . Darüber hinaus wurde der wachstumshemmende Effekt der Kolloide erst durch ihre Reaktion mit NaCl herbeigeführt.

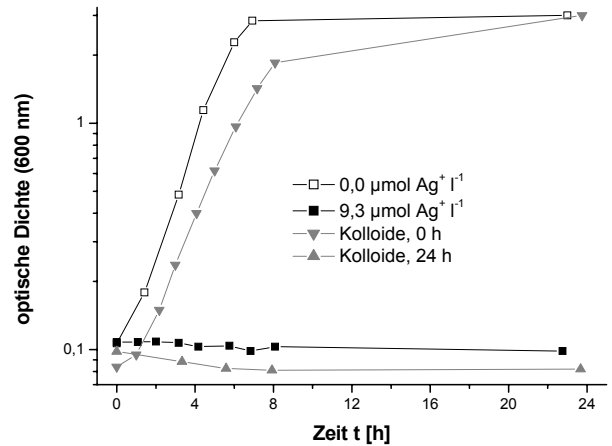


Bild 2: Die optische Dichte dient hier als Maß für das Zellwachstum und erhöht sich mit diesem. Es wird die Wirkung von Silbernitrat und Silberkolloiden auf das Wachstum von *E. coli* gezeigt. Das Medium enthielt $154 \text{ mmol NaCl l}^{-1}$ und 1 g BSA l^{-1} . Die Kolloide ($18,6 \mu\text{mol Ag}^0 \text{ l}^{-1}$) wurden vor dem Beimpfen für 0 h, bzw. für 24 h dem Medium ausgesetzt.

Figure 2: The optical density is taken as a measure of growth and increases likewise. The effect of silver nitrate and colloidal silver on the growth of *E. coli* is shown. The medium contained $154 \text{ mmol NaCl l}^{-1}$ and 1 g BSA l^{-1} . Prior to inoculation the colloids ($18,6 \mu\text{mol Ag}^0 \text{ l}^{-1}$) were exposed to medium for 0 h and 24 h, respectively.

Berater: A. Kraegeloh
S. Gerbes
M. Koch

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.6.3 Biokompatible Modifizierung und Laser-Strukturierung von Glasoberflächen

Die Modifizierung von Oberflächen für biologische Anwendungen gewinnt immer mehr an Bedeutung. Für zellbiologische Fragestellungen werden bevorzugt Glassubstrate verwendet, da diese transparent sind und unter dem Lichtmikroskop betrachtet werden können. Die Silanisierung hat sich als Standardmethode durchgesetzt und bietet eine Vielfalt an funktionellen Gruppen, die auf der Oberfläche mit Biomaterialien wechselwirken können. Im Rahmen des EU-Projektes CellPROM sollen Einfluss von Modifizierung und Strukturierung der Oberflächen im Bezug auf die Haftung und Ausrichtung von Zellen untersucht werden.

Biocompatible Modification and Laserstructuring on Glass Surfaces

The surface modification is essential for biological applications especially with regard to micro-arrays and lab-on-chip technology. The covalent attachment of organosilanes to glass supports is a standardized method and offers a lot of functional groups in order to study the interaction with biomaterials. It is a precondition for immobilizing biomolecules as for instance antibodies or cellular receptors, which can then act as biosensors. In the current work, covering requirements of the European founded research project CellPROM, the influence of surface modifications and structuring parameters on cell adhesion and orientation are under investigation.

Einleitung

Die Modifizierung fester Oberflächen durch Monolagen von organischen Verbindungen mit biokompatiblen Gruppen ist Ausgangspunkt für die Anbindung von Enzymproteinen oder anderen Biomaterialien. Durch die Auswahl der funktionellen Gruppe am Molekül können unterschiedliche Eigenschaften im Bezug auf die Wechselwirkung der Oberfläche eingestellt werden. Die Strukturierung modifizierter Oberflächen ist ein weiteres Hilfsmittel, um eine physikalische und chemische Umgebung unterschiedlicher Natur zu erzeugen. Die Strukturbreite kann sich vom Mikro- in den Nanometerbereich erstrecken. Die Belegung von Glasoberflächen mit organischen Molekülen wird am besten durch Silanisierung erreicht.

Zielsetzung

Das Ziel der Forschungsarbeit ist die Funktionalisierung von Glasoberflächen mit Aminosilan als organischer Komponente. Weiterhin sollen die silanisierten Schichten Laserstrahlung unterschiedlicher Wellenlänge ausgesetzt werden. Es soll dann eine Kopplung der Aminogruppe mit einem bestimmten Fluoreszenzmarker folgen, um den Unterschied zwischen strukturierten und noch silanisierten Bereichen zu erkennen.

Ergebnisse

Als Glassubstrate kamen entweder Quarzglas oder einfache Objektträger zum Einsatz, die in einer Vorstufe mit Lauge und dann mit Säure behandelt wurden, um Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu erzeugen. Diese wurden dann unter Verwendung von Stickstoffgas getrocknet. Die Silanisierung wurde mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan in Toluol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Zum einen

wurde die Konzentration an Aminosilan von 2 auf 10 Gew.% erhöht und zum anderen die Temperatur. Nachbehandlung der silanisierten Proben erfolgte im Ultraschallbad, um Lösungsmittelreste und nicht umgesetztes Silan zu entfernen.

Für die Versuche zur Strukturierung wurde ein CO₂-Laser ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) und ein Ar-Laser ($\lambda = 515 \text{ nm}$) verwendet. Bild 1 zeigt Strukturbreiten unter 200 μm , die durch direkte Einwirkung der Laserstrahlung entstanden sind.

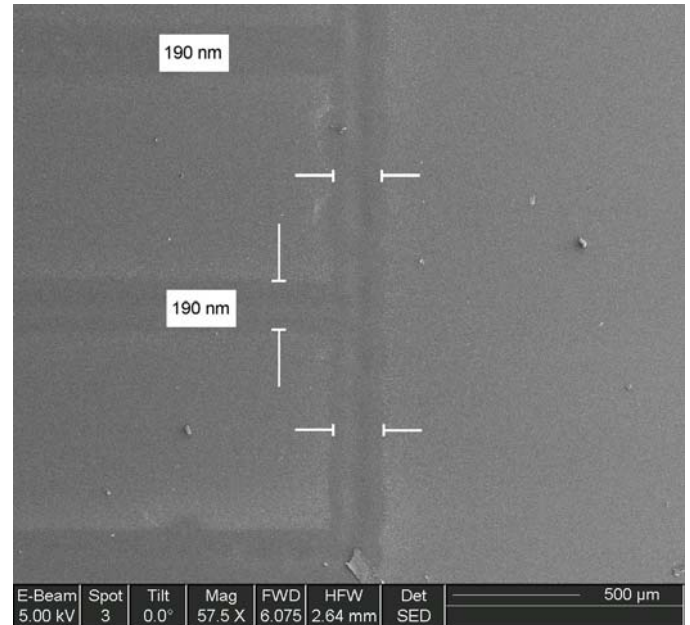


Bild 1: CO₂-Laser mikrostrukturierte Silanschicht auf Quarzglas.

Figure 1: Microstructured silane surface on quartz slide by means of a CO₂-Laser.

Im Fall der mit dem Ar-Laser strukturierten Schicht wurde eine weitere Funktionalisierung mit Atto 520 NHS Ester vorgenommen, einem Fluoreszenzfarbstoff, der eine Bindung mit der Aminogruppe eingeht. Da die Absorptionsbande dieser Verbindung bei 520 nm liegt, wurde die gesamte Oberfläche unter einem konfokalen Mikroskop mit grünem Laserlicht angeregt, um die Fluoreszenz der silanisierten Bereiche zu erfassen. Die Lage der Emissionsbande befindet sich bei 542 nm.

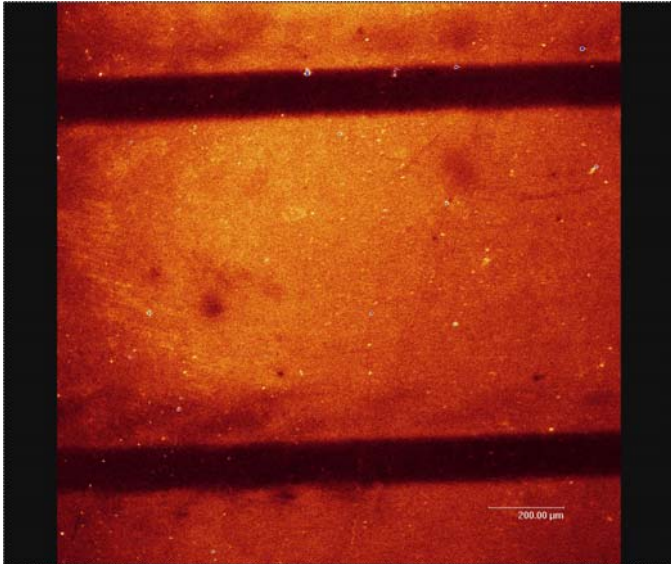


Bild 2: Ar-Laser strukturierte und mit Fluoreszenzmarker modifizierte Silanschicht.

Figure 2: Structured silane surface by Ar-Laser and modified with a fluorescent dye.

Die in Abbildung 2 dargestellten dunklen Linien sind ungefähr 100 μm breit und als solche gut zu erkennen, da diese keine Fluoreszenz aufweisen. Die hellen Bereiche dagegen entsprechen der mit dem Fluoreszenzmarker modifizierten Silanschicht.

Im Rahmen von CellPROM sollen vor allem nanostrukturierte Oberflächen im Hinblick auf die Zelldifferenzierung untersucht werden. Aber auch mikrostrukturierte Schichten sind für biologische Systeme von Interesse. Durch die Laserstrukturierung werden Bereiche erzeugt, die keine Aminogruppe mehr tragen und sich damit chemisch von der nicht strukturierten Oberfläche unterscheiden. Auf den nicht strukturierten Flächen ist eine Anbindung von Biomolekülen über aminreaktive Gruppen möglich. Aus diesem Grund wurde ein Fluoreszenzfarbstoff gewählt, der mit einer Aminogruppe koppelt, um die silansierten Bereiche der Schicht unter dem Mikroskop betrachten zu können.

Bearbeiter: Y. Wolf (Betreuer: Prof. Dr. M. Veith)

Förderung: CellPROM (Vertragsnr. NMP4-CT-2004-500039, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.1.7 Binder und Isolationswerkstoffe

Leitung: K. Endres

Schwerpunkte in den Entwicklungsarbeiten der Forschungsgruppe Binder und Isolationswerkstoffe (BIW) lagen in der Entwicklung neuer nanokompositärer Bindemittel für Anwendungen unter Hydrothermalbedingungen sowohl auf Basis anorganischen Netzwerken als auch auf Basis von anorganisch-organischen Hybridnetzwerken. Ein Schwerpunkt bei der Charakterisierung der Materialien stellte hierbei die Bewertung der Materialien unter Drücken bis 100 bar da. Hierzu wurden entsprechende Apparaturen (Displacementzellen, HP-DSC, HP-Rheometer, Tri-axial-test analoge Messzelle) in ihrem Design verfeinert bzw. aufgebaut und in Betrieb gesetzt. Mit diesen Messinstrumenten wurden Untersuchungen zur Aushärtecharakteristik, zur Charakterisierung der Materialien und zur Alterung unterschiedlicher Bindemittel unter Hydrothermalbedingungen durchgeführt.

Ein weiterer Themenkomplex beschäftigte sich mit der Untersuchung hochtemperaturstabiler elektrisch isolierender Schichten auf Metallen auf Basis von hoch gefüllten Nano-Bindern. Diese Schichten wurden mittels eines Spannungsgenerators und eines entsprechenden Brandofen (siehe JTB 2004) unter Bedingungen charakterisiert, wie sie während eines Brandes auftreten können.

Neben diesen projektbezogenen Forschungsarbeiten wurden weitere Untersuchungen zu Reaktionen während der Bindemittelsynthese, zur Struktur der gebildeten Bindemittelphasen und zur Aushärtecharakteristik durchgeführt.

2.1.7.1 Untersuchungen zur Härtungscharakteristik von Sol-Gel-basierten Bindemitteln unter Hydrothermalbedingungen

Die Untersuchung des Einflusses der Umgebungsbedingungen bei der Härtung Sol-Gel-basierter Bindemittel war Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen. Bei einer Härtung unter Hydrothermalbedingungen wurde das Entfernen der Reaktionsprodukte gezielt verhindert. Um eine Aushärtung zu erreichen, waren eine Erhöhung der Katalysatormenge direkt bei der Bindemittelsynthese und der Zusatz weiterer Kondensationskatalysatoren notwendig. Mit einer Härtung unter Hydrothermalbedingungen war die Bildung offenerporiger, voluminöser Gelkörper mit signifikant reduzierten Speichermodulwerten verbunden.

Curing characteristics of sol-gel based binders under hydrothermal conditions

The curing process of sol-gel based binders is depending on the adjustment of the equilibrium during polycondensation reactions. At atmospheric pressure the equilibrium can be adjusted by evaporation of the condensation products. Under hydrothermal conditions the removing of the condensation products can be suppressed. The curing behavior of sol-gel binders was investigated under hydrothermal conditions. To achieve a hardening the concentration of catalyst during the binder synthesis had to be increased and an addition of further condensation catalysts were necessary. The curing characteristics of the binders were investigated under isothermal conditions at 70°C at high pressure (70 bar) by high pressure rheometry (HP-Rheo) and at normal pressure by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The curing under hydrothermal conditions showed a significant reduction in the storage modulus G'. This reduction was correlated with the formation of voluminous gels. That means that by curing under hydrothermal conditions no densification of the binder material occurs.

Einleitung

Die Härtung Sol-Gel-basierter Bindemittelsysteme basiert auf einer Polykondensationsreaktion. Unter Normaldruck bedingt eine kontinuierliche Gleichgewichtsverschiebung den fortschreitenden Härtungsprozess. Der Härtungsprozess geht dabei infolge des Abdampfens von Lösemitteln und Reaktionsprodukten mit einem Schrumpfprozess einher. Bei einer Härtung unter Hydrothermalbedingungen kann diese Gleichgewichtsverschiebung gezielt unterdrückt werden.

Zielsetzung

Die Erfassung von Unterschieden bei der Härtung Sol-Gel-basierter Bindemittel unter Hydrothermalbedingungen lag der durchgeführten Untersuchung zu Grunde. Dies galt insbesondere vor dem Hintergrund eines Einsatzes des Bindemittels zur Herstellung von Formkörpern im Hydrothermalprozess.

Ergebnisse

Die Bindemittel wurden parallel an der DMTA und dem HP-Rheometer unter isothermen Bedingungen bei 70°C untersucht. Variiert wurde die Konzentration des zur Synthese eingesetzten Katalysators. Zunächst wurde der Härtungsverlauf unter Normaldruck an der DMTA ermittelt (s. Bild 1).

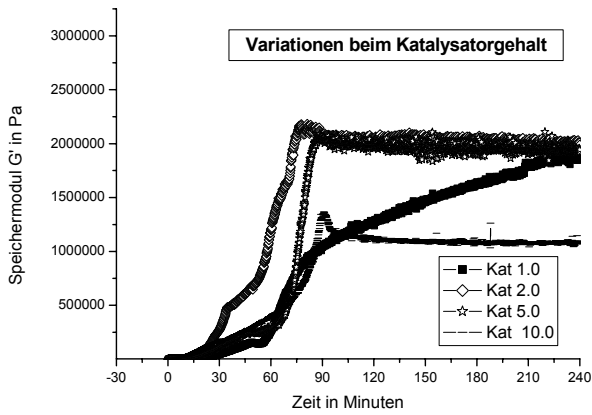


Bild 1: DMTA-Charakterisierung: Härtingsverlauf bei 70°C und 1 atm mit steigenden Katalysatorkonzentrationen.

Figure 1: DMTA-measurement: Progression of the polycondensation reaction at 70°C and 1 atm in dependence on the catalyst concentration.

Getestet wurden der normale Katalysatorgehalt sowie die doppelte, fünf- und zehnfache Menge. Die Härtingsreaktionen setzen jeweils innerhalb von 60 Minuten ein. Der Härtingsverlauf wird durch die Katalysatorkonzentration beeinflusst (Bild 1). Mit steigendem Katalysatorgehalt ist eine Zunahme der Umsatzrate (Steigung) zu erkennen. Eine Ausnahme bildet hier die Variante mit dem zehnfachen Katalysatorgehalt. Diese Variante zeigt außerdem den niedrigsten Schermodul. Dies ist offenbar auf starke Schrumpfprozesse während der Härtung zurückzuführen.

Bei einer isothermen Härtung unter Druck zeigt sich ein vollkommen anderes Härtingsverhalten (s. Bild 2). Die Charakterisierung wurde über eine Druckzelle am Rheometer (HP-Rheometer) bei 70°C und 70 bar durchgeführt.

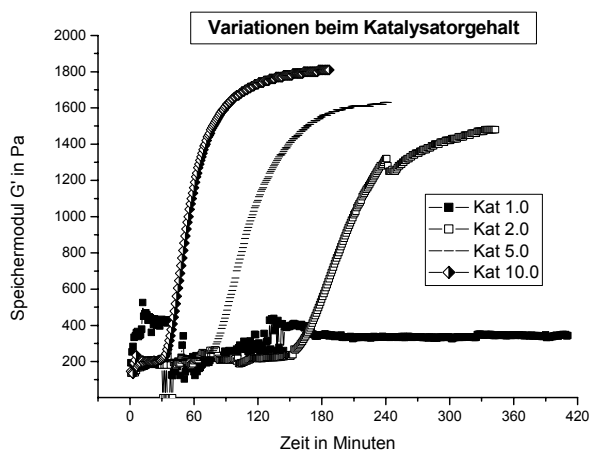


Bild 2: HP-rheometrische Untersuchung des Härtingsverlaufes unter Hydrothermalbedingungen.

Figure 2: Investigations in the curing progress under hydrothermal conditions (70 bar, 70°C) via HP-rheometry.

Zeigt der Binder mit dem normalen Katalysatorgehalt (Kat 1.0) bei Normaldruck einen typischen Härtingsverlauf, so kann unter Hydrothermalbedingungen innerhalb 7 Stunden kein Start der Härtung detektiert werden. Durch eine Verdoppelung des Katalysatorgehaltes konnte eine Härtung erzielt werden. Die Startzeiten der Polykondensationsreaktion nehmen mit steigendem Katalysatorgehalt ab. Auffallend sind die um den Faktor 1000 niedrigeren Speichermoduln, die im HP-Rheometer resultieren. Neben den gerätespezifischen Kenngrößen spielt hier die unterschiedliche Struktur der resultierenden gehärteten Gele die dominierende Rolle. Während unter Normaldruck das Bindemittel quasi lösemittelfrei unter Schrumpfung härtet, bildet sich unter Druck ein lösemittelhaltiger Gelblock aus.

Am Beispiel des Binders Kat 5.0 wurden die typischen Messgrößen Speichermodul (G'), Verlustmodul (G'') und Verlustfaktor $\tan \delta$ ermittelt (s. Bild 3).

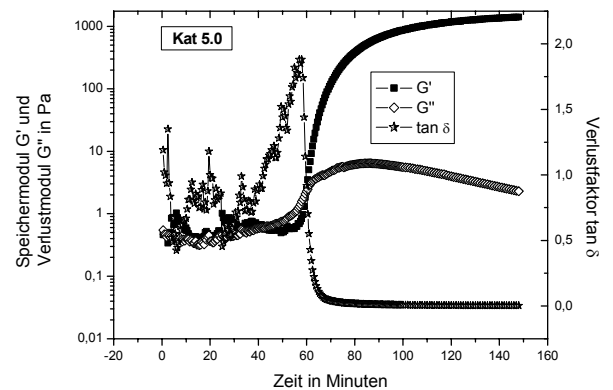


Bild 3: HP-rheometrische Ermittlung des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$.

Figure 3: Estimation of the storage- (G'), loss modulus (G'') and loss factor $\tan \delta$ via HP-rheometry.

Der Verlustmodul G'' ist im ungehärteten Zustand des untersuchten Binders größer als der Speichermodul G' . Im gehärteten Zustand liegt dann der Speichermodul G' höher als der Verlustmodul G'' . Der Kreuzungspunkt zwischen G' und G'' ($G' = G''$) detektiert zusammen mit dem Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta$ den Gelpunkt.

Bearbeiter: B. Reinhard
A. Lauer
L. Michely

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.7.2 Umesterungsreaktionen am Sol-Gel-Bindemittel

Durch Verwendung geeigneter Katalysatoren und nach Ermittlung geeigneter Randparameter gelang es erstmals die Restalkoxy-Gruppen in komplex aufgebauten Sol-Gel-Bindemittelsystemen mit hohem Hydrolyse- und Kondensationsgrad gezielt gegen sterisch anspruchsvolle Alkohole wie Diethylenglykolmonoethylether (DEGME) umzuestern. Die umgeesterten Bindemittelvarianten wurden mittels Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR) und dynamisch mechanischer Thermoanalyse (DMTA) charakterisiert.

Transesterifications on Sol-Gel-binders

In the state of the art transesterifications were practised in the preparation of silane alcoxides by using catalysts from the transition metal series. Investigations were performed in the transesterification of residual alcoxy-groups in sol-gel binders with a condensation degree of 80 % and an amount of residual alcoxy groups of 5 %. For the insertion of long chained alcohols like diethylene glycol monoethyl ether (DEGME) with high boiling points in complex sol-gel based binder systems – prepared by hydrolysis and condensation of methyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane, tetraethoxysilane, silica sol and hydrochloric acid (MPTKS) – titania catalyst could be used for a successful transesterification. The transesterification could be verified by ^{13}C -NMR spectroscopy. A deep field shift of the C1-atom of DEGME could be detected from $\delta = 61$ ppm (free DEGME) to 62 ppm (esterified DEGME). About 50 % of the added DEGME could be introduced in the binder by transesterification. The reactivity of the transesterified binder was investigated by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The transesterification with DEGME resulted in an increase of curing start temperature from 100 °C to 130 °C. Also the turnover of the condensation reaction was reduced. Finally, it can be concluded that transesterifications can be used to influence of the reactivity of sol-gel binders.

Einleitung

Umesterungsreaktionen werden in der Literatur bei der Darstellung von Silanalkoxiden ausführlich beschrieben und durch Katalyse mit Verbindungen aus der Übergangsmetallreihe durchgeführt. Die ^{13}C -Flüssig-NMR-Spektroskopie stellt eine hervorragend geeignete Methode zum Nachweis von Hydrolysereaktionen der Alkoxysilane dar. In Kieselsäureestern wie Methyltriethoxysilan (MTEOS) weist das unmittelbar an das Sauerstoff-gebundene C-Atom der Ethoxy-Funktion eine chemische Verschiebung von $\delta = 57,9$ ppm auf. Im Verlauf der Hydrolyse und der Freisetzung des Ethanols verschiebt sich dieses Signal zu 57 ppm. Zur quantitativen Analyse des Anteils an gebundenem und abgespaltenem Alkohol wird unmittelbar das Signal des Sauer-

stoff-tragenden Kohlenstoffatoms herangezogen. Zu diesem Zweck wurden die Spektren mit einer invers gated Messsequenz durchgeführt, die eine Integration und somit eine quantitative Auswertung der Signale erlaubt. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome verschiedener Alkohole kann mit Hilfe dieser Methode auch eine Umesterung, d.h. ein Austausch des Ethanols gegen andere Alkohole, nachgewiesen und im allgemeinen quantitativ verfolgt werden.

Zielsetzung

Im Vorfeld der durchgeführten Arbeiten stellte sich die Frage, ob an den komplex aufgebauten Sol-Gel-basierten Bindemitteln mit Kondensationsgraden von mindestens 80 % und einem Restalkoxy-Gehalt von 5 % generell Umesterungen gegen höhere Alkohole und speziell gegen länger-kettige Alkohole auf Glykolbasis erzielt werden können. Nach erfolgter Umesterung sollte der Einfluss der Umesterung auf die Reaktivität des resultierenden Bindemittels untersucht werden.

Ergebnisse

Im vorliegenden Fall wurde zum Austausch der hochsiedende Diethylenglykolmonoethylether (DEGME) eingesetzt. Hierzu wurde ein Bindemittelsystem, basierend auf Methyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Tetraethoxysilan, Kieselsol und Salzsäure (MPTKS), mit DEGME und katalytischen Mengen eines Titan-Alkoxids versetzt. Die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums ergibt, dass etwa 15 % des zugesetzten DEGME in die Umesterungsreaktion eingebunden sind. Durch Entfernen des Lösemittels Ethanol kann dieser Anteil auf bis zu 53 % erhöht werden.

In Bild 1 sind zwei ^{13}C -NMR-Spektren vor und nach der Umesterung dargestellt.

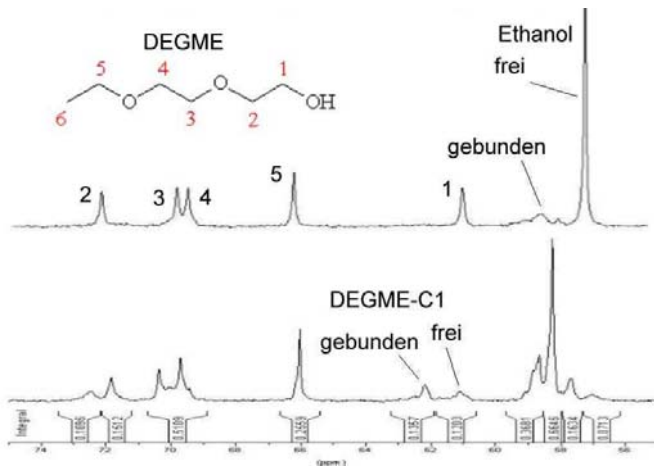


Bild 1: ^{13}C -NMR-Spektren eines mit DEGME versetzten MPTKS-basierten Bindemittels vor (oberes Spektrum) und nach der Umesterung (unteres Spektrum).

Figure 1: ^{13}C -NMR-spectra of MPTKS based binder mixed with DEGME before (upper spectrum) and after the transesterification (spectrum below).

Abgebildet sind die Signale von Ethanol und DEGME, die im relevanten Bereich zwischen $\delta = 50$ ppm und 80 ppm auftreten. Lediglich der Ethanol-Peak weist eine Aufspaltung in zwei Signale auf, die entsprechend hydrolysiertem bzw. nicht hydrolysiertem Ethanol zugeordnet werden. DEGME liegt ausschließlich rein im Bindemittel vor. Nach Zusatz von Titan und Abrotieren des Lösemittels (unteres Spektrum) ist einmal festzustellen, dass das Ethanol fast vollständig aus dem System entfernt wurde (der hohe Anteil an nicht hydrolysierten Gruppen verglichen mit dem oberen Spektrum beruht auf unterschiedlichen R_{OR} -Werten der eingesetzten Bindemittel) und dass eine Aufspaltung des DEGME-Signals bei $\delta = 60$ ppm stattgefunden hat. Diese Aufspaltung ist auf die Umesterung der Kieselsäureester mit DEGME zurückzuführen. Eine Integration des betreffenden Signals lässt darauf schließen, dass 50 % des zugesetzten DEGME mit einer Silanolgruppe verestert wurden. Neben dieser Aufspaltung ist auch zu erkennen, dass benachbarte Kohlenstoffatome, deren Signale im tieferen Feld in Bereichen von $\delta = 70$ ppm auftreten, ebenfalls geteilt werden, aufgrund der größeren Entfernung vom Silicium-Atom ist der Effekt allerdings erwartungsgemäß schwächer.

Der Einfluß der Umesterung auf das Reaktionsverhalten des Bindemittels wurde mittels DMTA untersucht (Bild 2).

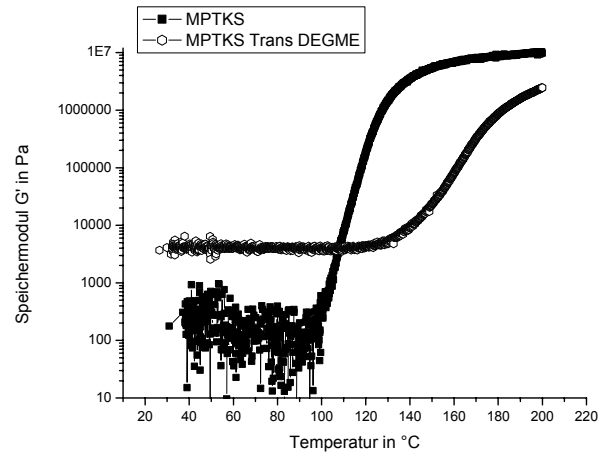


Bild 2: DMTA-Charakterisierung des mit DEGME umgeesterten Bindemittels (MPTKS Trans DEGME) und des ursprünglichen Bindemittels (MPTKS).

Figure 2: DMTA-analysis of the transesterificated binder (MPTKS Trans DEGME) and the origin binder (MPTKS).

Durch die Umesterung gegen hochsiedende Alkohole wie DEGME kann die Härtingsreaktion gezielt beeinflusst werden. Wie aus Bild 2 hervorgeht, wird die Starttemperatur der Polykondensation (Härtingsreaktion) von 100 °C auf ca. 130 °C angehoben. Auffallend ist auch das stabile Plateau des Speichermoduls G' vor dem Start der Härtung. Auch der Reaktionsumsatz ist geringer, was sich in der moderateren Steigung der Härtingsreaktion dokumentiert.

Bearbeiter: B. Reinhard
A. Lauer
L. Michely

Förderung: Institutionelle Förderung

2.1.8 Anwendungszentrum Neue Materialien für die Oberflächentechnik (NMO)

Leitung: K. Endres

Das Anwendungszentrum für Nassbeschichtungstechnik wird seit Anfang des Jahres 2000 (nach dem Ende der öffentlichen Förderung durch BMBF, EU und Saarland) auf der Basis einer reinen Drittmittel-Finanzierung weitergeführt. Die Schwerpunkte der im Berichtszeitraum durchgeführten 5 Industrieprojekte und 20 Kleinprojekte sowie Bemusterungen lagen auf dem Gebiet der Technologieentwicklung von Beschichtungsverfahren bis zum Pilotserien- und Produktionsmaßstab. Unter anderem wurde ein Sprühapplikationsverfahren für die Beschichtung von Edelstahl-Pressformen mit einem antiadhäsiven Nanokompositmaterial in die Produktion überführt. Ein weiterer Arbeitsbereich waren Untersuchungen zum Scaling-up verschiedener Materialsynthesen in den Pilotmaßstab inklusive der dazugehörigen reaktionskalorimetrischen Messungen.

Application Center New Materials for Coating Technology (NMO)

After the end of the public support by the Ministry for Education, Science, Research and Technology (BMBF), the European Community and the State of Saarland, the application centre for wet coating technology (NMO) was continued since 2000 as INM department with total budget covered from industrial project income. NMO is mainly responsible for technology transfer of newly developed glass, ceramic or inorganic-organic nanocomposite materials into industrial application at small and medium sized companies by development of material synthesis, wet coating- and process-technology incl. quality control to serve complete technology solutions. In the year 2005 five industrial projects and twenty small projects incl. delivery of R&D samples were carried out. Main development work was spend into the development of production processes, e.g. spray application of an antiadhesive nanocomposite material on stainless steel pressing molds was transferred into production line of manufacturing of polymeric parts. Several pilot synthesis have been performed up to 100 l scale and several calorimetric measurements as initial step for scaling-up of the material synthesis of different coating materials and nanoparticulate binders have been performed.

Einleitung und Zielsetzung

Im Zeitraum vom 01.07.1995 bis 31.12.1999 war das Anwendungszentrum NMO ein vom BMBF, der EU und dem Saarland gefördertes Projekt mit dem Förderziel, verstärkt Grundlagenforschungsergebnisse aus dem werkstoffwissenschaftlichen Bereich in die Anwen-

dung zu innovativen Produkten, besonders bei kleinen und mittelständische Unternehmen, zu bringen. Nach dem Ablauf der Förderperiode wird das Anwenderzentrum seit Beginn des Jahres 2000 als eigenständige, drittmittelfinanzierte Abteilung des INM fortgeführt.

Das wissenschaftlich-technologische Ziel des Anwendungszentrums ist die Umsetzung von Werkstoffentwicklungen des INM in neue Produkte und Verfahren durch den Aufbau von geeigneten Synthese-, Applikations- und Fertigungstechniken im Bereich der Werkstoffherstellung und Nassbeschichtungstechnologie. NMO soll als Entwicklungs-Service für Industrieunternehmen technische Komplettlösungen (Werkstoffproduktion, Beschichtungstechnik, Anlagenkonzeption und Qualitätssicherung) für einen Technologietransfer anbieten können. Ein weiterer Aspekt ist die Funktion des NMO als Nukleus für Unternehmensgründungen, um beispielsweise Joint Venture Firmen oder Ausgründungsfirmen in der Start-Up Phase die Nutzung von technologischen Einrichtungen des Anwenderzentrums bis zum Aufbau einer eigenen Infrastruktur zu ermöglichen.

Es hat sich im Laufe der Jahre gezeigt, dass das Anwenderzentrum NMO mit seiner exzellenten apparativen Ausstattung sowohl in der Durchführung der Technologie-Phase vieler laufender INM-Projekte der übrigen Forschungsabteilungen, als auch bei der Akquisition von neuen Industriekooperationen eine zentrale und entscheidende Rolle spielt.

Apparative Einrichtung

Im Anwenderzentrum NMO wurde ein neuer, rund 100 qm großer Reinraum gebaut, der überwiegend für die Entwicklung von Folienbeschichtungstechniken genutzt werden soll. Die abschließenden Arbeiten und die Inbetriebnahme soll Anfang des Jahres 2006 erfolgen. Des Weiteren wurde auf dem Gelände des Anwenderzentrums mit den Bauarbeiten für einen neuen Reaktorraum zum Aufbau von neuen Pilotanlagen für ein kontinuierliches Syntheseverfahren begonnen. Die Anlagenplanung erfolgte durch die INM-Arbeitsgruppe Verfahrenstechnik, der Aufbau und die Inbetriebnahme sind für das Jahr 2006 vorgesehen.

Entwicklung von Beschichtungstechnologien sowie Aufbereitung von F+E Ergebnissen

Im Jahr 2005 wurden 5 Industrieprojekte sowie 20 Bemusterungen und Kleinaufträge bearbeitet. Einzelne ausgewählte Projekte sowie Entwicklungsarbeiten im

Bereich neuer Synthese- und Beschichtungstechnologien werden im Folgenden beschrieben.

1) Sprühbeschichtungsapplikation eines anti-adhesiven Nanokomposit-Materials auf Stahlformen

In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch Applikation eines antiadhäsiven Nanokomposit-Materials auf Pressformen aus Edelstahl die Anhaftung von Kunststoffharzmassen verhindert werden kann. Mit Hilfe dieser Beschichtung lässt sich durch verbesserte Entformungseigenschaften eine Verminderung der Ausschussrate bei der Formteilproduktion erzielen. Nachdem bereits erste beschichtete Formen über einen Zeitraum von mehr als 1,5 Jahren im Praxistest eine exzellente Langzeitstabilität gezeigt hatten, wurde das Verfahren zur Beschichten der Stahlformen bei einer Industriefirma in die Produktion überführt.

2) Projektbegleitende Pilotsynthesen und kalorimetrische Untersuchungen zum Scaling-Up

Durch apparative Umbaumaßnahmen am Sicherheitskalorimeter konnte der Verlauf einer Polymerisationsreaktion unter hohen Drücken (85 bar) verfolgt werden sowie die spezifische Wärmekapazität und Reaktionsenthalpie bestimmt werden.

Als Voruntersuchung zum Scaling-Up eines nanopartikulären Bindemittels erfolgten kalorimetrische Untersuchungen unter systematischer Variation der Syntheseparameter mit Hilfe einer automatischen Dosierung der Reaktionskomponenten.

Des Weiteren erfolgten projektbegleitende Arbeiten zur Durchführung von Pilotsynthesen. Unter anderem wurden Pilotsynthesen eines Materials zur Herstellung von Lichtmanagementfolien, zur Herstellung eines glasartigen Sol-Gel-Materials für die Anwendung als Verschleißschicht auf Edelstahlteilen und für die Synthese eines antiadhäsiven Nanokomposit-Materials (NANOMER®) zur Applikation auf Aluminium-Formen durchgeführt. Des Weiteren erfolgten projektbegleitende Pilotsynthesen eines Nanobindemittels für die Verwendung in hochtemperaturfesten Entformungsschichten.

Bearbeiter: K. Endres
D. Beckelmann
J. Blau
O. Kron
J. Paulus

Förderung: Industrie

2.2 Abteilung Schichttechnologie

Leitung: M. A. Aegerter

Die moderne Dünnschichttechnologie erfährt eine wachsende Bedeutung für die technologische Entwicklung neuer Produkte. Über die reine Dekor- und Schutzfunktion hinaus übernehmen dünne Schichten zunehmend selbst funktionale Aufgaben, wodurch Materialien wie Gläser, Keramiken, Metalle und besonders Kunststoffe neue Einsatzfelder eröffnet werden. Innerhalb des INM-Technologietransferkonzeptes nimmt die Abteilung Schichttechnologie eine vermittelnde Rolle zwischen der Materialentwicklung und der technologischen Anwendung ein.

Das Tätigkeitsfeld der Abteilung umfasst die Aufbringung dünner funktionaler Schichten ($< 2\mu\text{m}$) und Oberflächenstrukturen, ausgehend von der Entwicklung der zugrunde liegenden Prekursor-Chemie, über die Technologie der Schichtaufbringung und/oder Behandlung mit Wärme und UV-Bestrahlung, bis hin zur umfassenden Charakterisierung der Beschichtungen. Neben nasschemischen Beschichtungsverfahren wie der Tauch-, Schleuder- und Sprühbeschichtung kommen hierbei auch Druckverfahren und Strukturierungsmethoden durch UV-Strahlung oder Ink-Jet Technologie zum Einsatz. Die Erfahrung der Abteilung auf dem Gebiet der Beschichtungstechnologie und der Charakterisierung dünner Schichten wird in kundenorientierte Projekte eingebracht.

Einer der Schwerpunkte der Arbeiten im Berichtszeitraum lag auf der Herstellung und Charakterisierung transparenter leitfähiger Beschichtungen. Die Suche nach neuen Dotiersubstanzen zur Verbesserung der optischen Transmission und der Leitfähigkeit von Schichten aus ZnO-SnO_2 (Zn_2SnO_4), $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ (ZnGa_2O_4), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (GaSbO_4) Oxidsystemen wurde fortgesetzt. Neben der Aufbringung von konventionellen Prekursor-Lösungen wurden auch nanoskalige, kristalline dispergierte ITO-Partikel eingesetzt. Die Bemühungen waren insbesondere darauf ausgerichtet, die Leitfähigkeit der Nanokomposit-Schichten zu verbessern und Techniken zur Beschichtung unterschiedlicher Kunststoffe und Folien sowie neue Druckverfahren (roll-to-roll, Gravur für Kunststoff-Folien (EU-ROLLED und Industrie-Projekt)) zu entwickeln.

Ein wichtiger Forschungsbereich beschäftigte sich mit der Verbesserung elektrochromer Vorrichtungen mit Sol-Gel-Schichten. Eine originäre Forschung war die Entwicklung von $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ -Schichten unter Verwendung eines nanotechnologischen Anteils, so dass solche Schichten nun auch unter UV-Bestrahlung zur Aushärtung auf Kunststoff-Substraten hergestellt werden können. Schichten und EC-Fenster aus neuen Sol-Gel Materialien wie NiO-TiO_2 , die in dem OH^- basierenden Elektrolyt stark braun färben, wurden entwickelt und charakterisiert. Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der OH^- und $\text{K(H}_2\text{O)}_x^+$ Interkalation und Deinterkalation in diese Schichten lieferte die Verwendung des Verfahrens der elektrochemischen Quarz-Mikrowaage. Außerdem

wurde ein neuer Elektrolyt, der aus natürlichen Komponenten wie Stärke und Gelatine hergestellt wird, entwickelt.

2.2.1 Gravurdruck von transparenten leitfähigen ITO-Strukturen

Ein direkter Gravurdruck-Prozess für transparente leitfähige ITO-Strukturen (Indiumzinnoxid) zum Einsatz als Elektroden für organische Leuchtdioden (OLED) wurde entwickelt. Auf der Basis nanopartikulärer ITO-Drucktinten konnten sowohl homogene Flächen als auch scharfe Linienstrukturen mit Breiten bis hinunter zu 100 µm gedruckt werden. Nach UV-Härtung wurden dabei Flächenwiderstände im Bereich von 1-2 kΩ_□ bei Transmissionen > 88% erzielt. Die vorgestellte Arbeit ist Teil eines EU-geförderten Projektes zur Entwicklung eines Druckprozesses für OLEDs auf flexiblen Substraten.

Gravure printing of transparent conducting ITO patterns

Transparent conducting patterns play an important role in a variety of electronic and optoelectronic applications including displays, thin film solar cells and sensors. As an alternative to complex patterning techniques, a direct gravure printing process has been developed for transparent conducting ITO (indium tin oxide) patterns for use as electrodes in organic light emitting diodes (OLED). The gravure printing technique is based on an engraved metal plate with ink-filled cavity cells from which the printing image is transferred to the substrate (Figure 1). As printing inks, dispersions of ITO nanoparticles in ethanol/2-isopropoxyethanol were used with a UV-curable MPTS binder (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane). In order to meet the requirements of the gravure printing technique in terms of ink rheology, the ITO solid contents were adjusted to values between 50 to 55 wt.-%. In this way, homogeneous solid areas and patterns were obtained with line widths down to 100 µm, as demonstrated for a typical line pattern in Figure 2. The sheet resistance after UV curing was on the order of 1-2 kΩ_□ with an optical transmission > 88%. A further decrease of the sheet resistance below 1 kΩ_□ was obtained by an additional post-treatment under reducing conditions. The presented work is part of the EC-funded project 'ROLLED' for the manufacturing of all-printed OLED devices on flexible substrates.

Einleitung

Transparente leitfähige Strukturen spielen eine wichtige Rolle in zahlreichen elektronischen und optoelektronischen Anwendungen wie Bildschirmen, Dünnschichtsolarzellen oder Sensoren. Von besonderer Bedeutung sind hier vor allem die transparenten leitfähigen Oxide (TCO) mit Materialien wie Indiumzinnoxid (ITO) oder Al-dotiertem Zinkoxid (AZO), die meist über Verfah-

ren der Gasphasenabscheidung flächig aufgebracht werden. Der Einsatz von TCO-Nanopartikeln bietet hier neue Möglichkeiten der Aufbringung und Anwendung.

Zielsetzung

Zur Umgehung oft aufwendiger Strukturierungsverfahren für Schichten sollte ein Prozess zum Gravurdruck von TCO-Strukturen entwickelt werden. Im Rahmen eines EU-geförderten Projektes zur Herstellung gedruckter organischer Leuchtdioden (OLED) auf flexiblen Substraten sollen diese leitfähigen Strukturen dann als transparente Frontelektrode (Anode) dienen, mit Zielwerten von $R_{\square} < 500 \Omega_{\square}$ und $T > 88 \%$. Neben einer Weiterentwicklung der Gravurdrucktechnologie für elektronische Anwendungen ist hierzu vor allem eine Anpassung der TCO-Druckpasten erforderlich.

Ergebnisse

Beim dem insbesondere für den hochauflösenden Druck eingesetzten Gravurdruck-Verfahren (Bild 1) werden gravierte metallische Druckplatten eingesetzt, in deren näpfchenartigen Vertiefungen die Drucktinte aufgenommen und anschließend an das flexible Substrat übergeben wird. Das Druckbild lässt sich hierbei maßgeblich durch die Form und das Volumen der Näpfchen aber auch durch die Rheologie der Drucktinte bestimmen. Für die hier beschriebenen Versuche wurden Druckplatten mit Liniendichten von 40 bis 210 Linien/cm verwendet, um sowohl Flächen bis zu 37 × 127 mm² als auch Linienmuster mit Linienbreiten bis hinunter zu 100 µm zu realisieren.

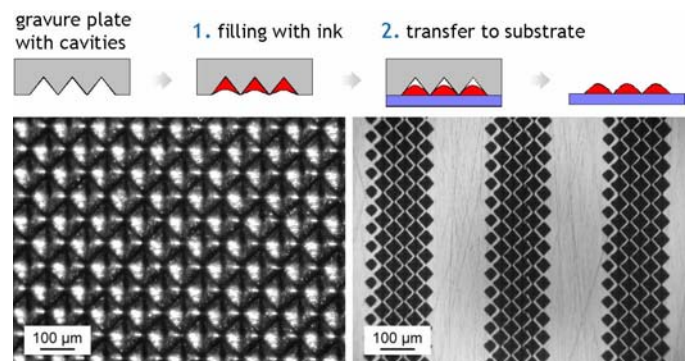


Bild 1: Prinzip des Gravurdrucks (oben) sowie typische Druckplattenmuster für den Flächendruck (110 Linien/cm, links) und für 200 µm-Linien (210 Linien/cm, rechts).

Figure 1: Principle of gravure printing (top) and typical gravure plate patterns for solid-area printing (110 lines/cm, left side) and for 200 µm-lines (210 lines/cm, right side).

Die Drucke wurden unter Verwendung einer nanopartikulären ITO-Drucktinte in einem Gemisch aus Etha-

nol und 2-Isopropoxyethanol sowie einem UV-härtbaren MPTS-Binder (3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan) durchgeführt. Die Anpassung der Viskosität der Drucktinten an die Erfordernisse des Gravurdrucks erfolgte dabei im Wesentlichen über den Feststoffgehalt an I-TO/MPTS.

Auf diese Weise konnten unter Verwendung von ITO-Feststoffgehalten von 50 bis 55 Gew.-% homogene Flächen und Strukturen mit Schichtdicken von 300 bis 900 nm auf PET (Polyethylenterephthalat) erhalten werden. Ein entsprechendes Druckbild mit etwa 250 μm breiten Linien zeigt Bild 2, doch ebenso Linienbreiten im Bereich von 100 μm konnten realisiert werden. Nach UV-Behandlung wurden Flächenwiderstände von etwa $1\text{-}2\text{ k}\Omega_{\square}$ bei einer Transmission von $> 88\%$ erreicht. Eine weitere Verringerung des Flächenwiderstandes auf unter $1\text{ k}\Omega_{\square}$ war durch Nachbehandlung unter reduzierenden Bedingungen möglich. Die Zielsetzung für das erste Projektjahr mit $R_{\square} < 1,5\text{ k}\Omega_{\square}$ und $T > 85\%$ konnte damit sogar unter gleichzeitiger Strukturierung des ITO erreicht werden.

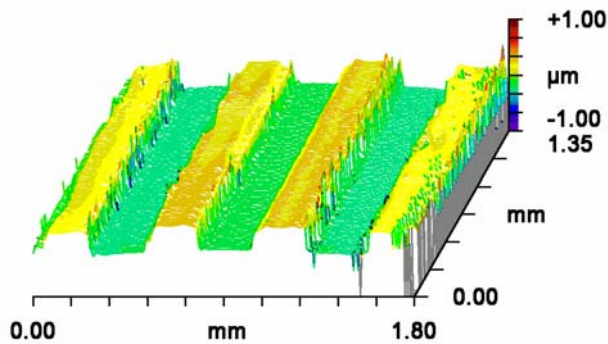


Bild 2: WLI-Darstellung einer gravurgedruckten ITO-Struktur (250 μm Linienbreite, Raster 210 Linien/cm).

Figure 2: WLI image of a gravure printed ITO pattern (250 μm line width, 210 lines/cm raster).

Bearbeiter: M. de Haro-Moro
S. Heusing
J. Pütz

Förderung: ROLLED, (Vertragsnr. FP6-2003-IST-2-004315, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.2.2 Durch nasschemische Verfahren hergestellte, neue, transparente, elektrisch leitfähige Oxidschichten

Laufende Doktorarbeit

Die Herstellung und Untersuchung transparenter leitfähiger Sol-Gel-Oxidschichten ternärer Zusammensetzung der Systeme Zn-Sn-O, Zn-In-O, Zn-Ga-O und Ga-Sb-O führt zu der Erkenntnis, dass lediglich mit Materialien wie amorphem ZnSnO_3 bzw. kristallinem Zn_2SnO_4 , $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ und $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ transparente Leitfähigkeit erzielt

werden kann. Die elektrischen Eigenschaften der Schichten, dabei insbesondere die Ladungsträgermobilität, werden maßgeblich von Zusammensetzung, Kristallinität und Mikrostruktur des Schichtmaterials beeinflusst.

New transparent conducting oxide coatings by wet chemical processes

Current thesis

The advent of modern electronic devices incorporating flat panel displays led to a worldwide search for alternative transparent conducting oxides exhibiting improved properties like increased work function or electron mobility. The aim of this work is the development of multi-component transparent conducting oxide coatings in the systems ZnO-SnO_2 , $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ on glass substrates via the sol-gel process. The preparation of the coating solutions was accomplished by dissolving appropriate metal salts in various solvents with addition of different additives. The thin films were made by spin-coating followed by thermal treatment in air and/or reducing atmosphere. Coatings based on the system ZnO-SnO_2 showed best electrical properties for Zn_2SnO_4 and amorphous material with 50-60 mol% Zn (figure 1) with resistivities down to $0.1\ \Omega\text{cm}$. For sintering times longer than was necessary for Zn_2SnO_4 crystallisation, a decrease in electron mobility could be observed, which was probably due to segregation processes at grain boundaries. $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ and $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ were the only ternary phases observed in the system $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$. These compositions present the best electrical properties exhibiting resistivities, electron mobilities, and densities in the order of $3.6 \times 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$, $9.7\text{ cm}^2/\text{Vs}$ and $3.3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, respectively (figure 2). The onset of crystallization of these phases is $800\text{ }^\circ\text{C}$ and is higher than in the case of Zn_2SnO_4 -coatings ($550\text{ }^\circ\text{C}$). Coatings of ZnGa_2O_4 and GaSbO_4 exhibited immeasurably high resistivities probably due to their high optical band gaps of 5.4 and 5.3 eV, respectively.

Einleitung

Steigende Ansprüche an Einzelkomponenten in modernen optoelektronischen Anwendungen führen nun schon seit geraumer Zeit zu einer intensiven Suche nach alternativen Materialien zu herkömmlichen transparenten leitfähigen Oxiden (TCOs), wie z. B. Zinn-dotiertem Indiumoxid ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, ITO) und Antimon-dotiertem Zindioxid ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ATO). Die wirtschaftlichen bzw. physikalischen Grenzen dieser „klassischen“ TCOs (Kosten, Temperaturbeständigkeit, Austrittsarbeit, Ladungsträgermobilität) sind vor allem auf die intrinsischen Eigenschaften der ihnen zu Grunde liegenden binären Oxide zurückzuführen. Vor diesem Hintergrund erfolgt die Sol-Gel-Herstellung und Charakterisierung

„neuer“ TCO Materialien, die größtenteils auf Verbindungen bekannter TCOs basieren.

Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung dünner Schichten basierend auf den Systemen ZnO-SnO₂, ZnO-In₂O₃, ZnO-Ga₂O₃ und Ga₂O₃-Sb₂O₅ auf Glas mittels des Sol-Gel Prozesses. Diese werden durch Schleuderbeschichtung aufgebracht und anschließend an Luft bzw. in reduzierender Atmosphäre ausgeheizt, wobei die Charakterisierung der Schichten hinsichtlich ihrer elektrischen, optischen und morphologischen Eigenschaften erfolgt.

Ergebnisse

Gemäß Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte im System ZnO - SnO₂ phasenreines Zn₂SnO₄ bereits ab Temperaturen von 550 °C erhalten werden. Durch Rotationsbeschichtung aus ethanolischen Lösungen von Metallsalzen aufgebraute Schichten wiesen nach Ausheizen mittlere Rauwerte von 1 nm bei Schichtdicken von 70-100 nm auf. Die maximal beobachtete Kristallitgröße von 29 nm konnte für einen Zn-Gehalt von 70 mol-% bei einer Sintertemperatur von 600 °C erreicht werden, wobei die Entstehung von kristallinem ZnSnO₃ unabhängig von der Art der Temperaturbehandlung nicht beobachtet werden konnte. Van der Pauw / Hall-Messungen ergaben nach einer Behandlung der Proben in Formiergasatmosphäre bei 300 °C, dass ausgehend von den binären Reinkomponenten SnO₂ und ZnO mit spez. Widerständen von 10 Ωcm bzw. 28 Ωcm für Schichten mit einem Zn-Gehalt von 60 bzw. 70 mol-% die besten elektrischen Eigenschaften erzielt werden konnten (Bild 1). So wiesen amorphe Schichten mit einem Zn-Gehalt von 60 mol-% einen spezifischen Widerstand $\rho = 0,1 \Omega\text{cm}$, eine Ladungsträgermobilität $\mu = 7,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Ladungsträgerkonzentration $N = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf, während Zn₂SnO₄ geringfügig höhere spezifische Widerstände bei einer Austrittsarbeit von 5,02 eV zeigte.

Der fortschreitende Rückgang der Ladungsträgermobilität mit zunehmender Sinterzeit im Falle einphasiger Zn₂SnO₄-Schichten wird auf eine zunehmende Segregation von Verunreinigungen bzw. Zweitphasen zurückgeführt, die eine höhere Potentialbarriere an den Korngrenzen für den Ladungsträgertransport darstellen. Diese Vorgänge konnten jedoch weder mittels XRD noch anhand von TEM-Untersuchungen bestätigt werden.

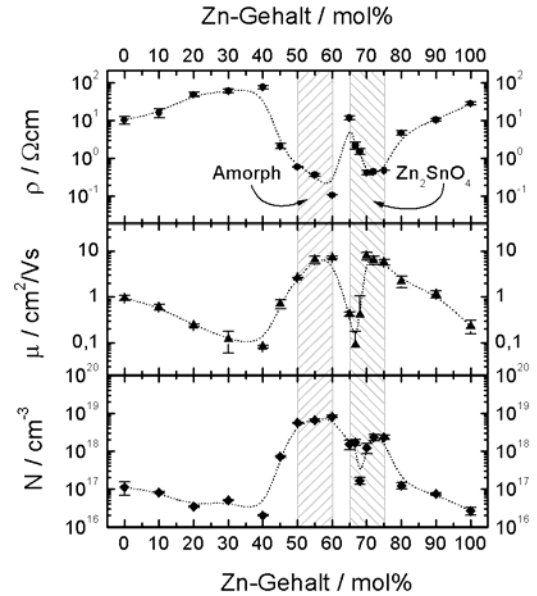


Bild 1: Elektrische Eigenschaften von Schichten im System ZnO - SnO₂ in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Schichten, ausgeheizt bei 600°C für 12 h.

Figure 1: Electrical properties of coatings in the system ZnO - SnO₂ versus the Zn content of the coating material, sintered at 600°C for 12 h.

Anhand von elektrischen Charakterisierungen von Schichten im System ZnO - In₂O₃ konnte gezeigt werden, dass Schichtmaterial von XRD-phasenreinem Zn₃In₂O₆ und Zn₅In₂O₈ die besten elektrischen Eigenschaften aufweisen, wobei für Zn₃In₂O₆ ein spezifischer Widerstand von $3,1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, eine Ladungsträgermobilität von $9,71 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Ladungsträgerkonzentration von $3,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erzielt werden konnte (Bild 2). Die in diesem System maximal erzielte Austrittsarbeit betrug 5,3 eV. Eine Abnahme der Ladungsträgermobilität während des Sintervorgangs konnte für keine der beiden Schichtmaterialien nach Kristallisation der Hauptphase beobachtet werden. Sind für die Kristallisation von Zn₂SnO₄ Temperaturen von 550 - 600°C ausreichend, bedarf es für die Bildung von Zn₃In₂O₆ bzw. Zn₅In₂O₈ Temperaturen über 800 °C. Anhand röntgenografischer Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass Zn₃In₂O₆ aus amorphem Material, Zn₅In₂O₈ hingegen aus teilkristallinem ZnO und amorphem In₂O₃ entsteht und somit eine verminderte Kristallisationsgeschwindigkeit aufweist.

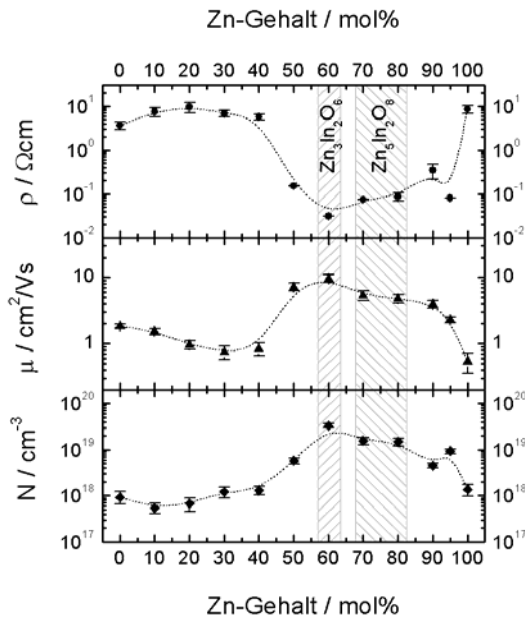


Bild 2: Elektrische Eigenschaften von Schichten im System ZnO - In₂O₃ in Abhängigkeit des Zn-Gehalts der Schichten, ausgeheizt bei 900°C für 24 h.

Figure 2: Electrical properties of coatings in the system ZnO - In₂O₃ versus the Zn content of the coating material, sintered at 900°C for 24 h.

Für kristalline, XRD-phasenreine Schichten der Zusammensetzung ZnGa₂O₄ bzw. GaSbO₄ konnte keine Leitfähigkeit erzielt werden, was möglicherweise auf die aus optischen Messungen ermittelten hohen Bandlücken der Materialien von 5,4 bzw. 5,3 eV zurückzuführen ist.

Die nasschemische Aufbringung von Schichten alternativer TCO-Materialien führt zu der Erkenntnis, dass zur Erzielung hoher elektrischer Leitfähigkeit in ternären Phasen eine hohe Kristallinität des Schichtmaterials bzw. röntgenamorphe Schichten erforderlich sind.

Bearbeiter: A. Kurz

Doktorvater: M. Aegerter

Förderung: Institutionelle Förderung

2.2.3 Elektrochrome Fenster mit dem Aufbau Nickeloxid-Titanoxid/ Gelelektrolyt/ CeO₂-TiO₂

Laufende Doktorarbeit

Anodisch elektrochrome (EC) Nickeloxid-Titanoxid-Schichten wurden mit der Sol-Gel Technik hergestellt und in elektrochromen Fenstern der Form K-Glas/ Nickeloxid-Titanoxid/ Gelelektrolyt (Stärke/ KOH (1 mol/l))/ CeO₂-TiO₂/ K-Glas untersucht. Bei Anlegen einer Spannung (+1,9 V, 1 min/ -0,7 V, 1 min) ändern sie ihre Transmission von farblos transparent auf braun transparent. Die Transmissionsänderung der EC-Fenster ist abhängig von der Zyklenzahl und nimmt zunächst mit der Zyklenzahl bis ca. 2000 Schaltzyklen zu

($\Delta OD = 0,27$) und dann ab. Die Fenster sind im Gegensatz zu EC-Fenstern mit flüssigem KOH-Elektrolyt bis 17.000 Schaltzyklen stabil.

Electrochromic windows with the configuration nickel oxide-titanium oxide/ gel electrolyte/ CeO₂-TiO₂

Current thesis

Anodic electrochromic (EC) nickel oxide titanium oxide coatings were fabricated by the sol-gel technique and studied in EC-devices of the configuration K-glass/ Ni-Ti-oxide/ gel-electrolyte (starch with KOH)/ CeO₂-TiO₂/ K-glass by optoelectrochemical techniques. The Ni-Ti-oxide (Ni/Ti molar ratio = 3) and CeO₂-TiO₂ layers were coated on K-glass (SnO₂:F coated glass) by dip coating technique and sintered at 300 °C. The gel electrolyte was produced by heating up the starch with the 1M KOH solution up to 80 °C and was then filled into the pre-mounted EC devices. After cooling down to room temperature the electrolyte gelled. The windows were tested by chronoamperometric measurements in the potential range of -0.7 V to 1.9 V. The transmission change between the bleached and coloured state at wavelength 550 nm (figure 1) was 43 % for the first cycle and decreased to 12 % after 50 cycles to increase again to 28 % at the 2000th cycle. Then the transmission change decreases slowly down to 6 % up to 17000 cycles. The change of the optical density (ΔOD) of EC-devices with either a gel electrolyte or an aqueous KOH electrolyte (figure 2) is similar for both electrolytes up to 2000 cycles and reaches values up to 0.28, but the stability of the device with gel electrolyte is higher: with 1 M KOH as electrolyte a degradation of the Ni-Ti-oxide coating is observed after 4000 cycles, whereby the EC-devices with gel electrolyte were found to be stable up to 17000 CA cycles. The transmission spectra of the EC device with gel electrolyte are shown in figure 3.

Einleitung und Zielsetzung

Nickeloxid ist ein bekanntes, anodisch elektrochromes (EC) Material, welches bei Oxidation reversibel seine Transmission von farblos nach braun ändert. Es hat eine vergleichbar hohe Einfärbefizienz wie WO₃ (35-50 cm²C⁻¹) und kann entweder als Gegenelektrode in elektrochromen Fenstern mit kathodisch färbenden EC-Materialien wie Wolframoxid (WO₃) und Nioboxid (Nb₂O₅) eingesetzt werden und dadurch den Transmissionshub der EC-Fenster erhöhen oder mit einer nicht färbenden CeO₂-TiO₂ Ionenspeicherschicht kombiniert werden. Nachdem im letzten Jahr die Entwicklung anodisch elektrochromer (EC) Nickeloxid-Titanoxid-Sol-Gel-Schichten und deren Anwendung in EC-Fenstern der Form K-Glas/ Nickeloxid-Titanoxid/ Elektrolyt/ CeO₂-TiO₂/ K-Glas mit wässriger Kalilauge als Elektrolyt be-

schrieben wurde, sollten nun EC-Fenster mit gelartigem Elektrolyt hergestellt und charakterisiert werden. Die Verwendung fester bzw. gelartiger Elektrolyte ist die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der EC-Fenster im Architekturbereich als „smart windows“, welche durch variable, elektrisch schaltbare Transmission im sichtbaren und IR-Bereich die einfallende Wärmeeinstrahlung kontrollieren können und so Kosten für die Klimatisierung einsparen können. In dieser Arbeit wurde erstmals ein gelartiger Elektrolyt basierend auf dem Einsatz nachwachsender Rohstoffe (Stärke) und 1M KOH verwendet.

Ergebnisse

Nickeloxid-Titanoxid-Sol-Gel-Schichten (Ni/Ti Molverhältnis 3) wurden mit der Sol-Gel-Technologie mittels Tauchbeschichtung auf K-Glas (FTO (SnO₂:F) beschichtetes Floatglas) hergestellt und bei 300 °C gesintert. Die CeO₂-TiO₂-Schichten wurden mit der Sol-Gel Technik auf K-Glas hergestellt und bei 550 °C gesintert (Dicke 200 nm). Der Elektrolyt wurde durch langsames Erhitzen von wässriger 1M KOH Lösung und Maisstärke auf 80 °C hergestellt und warm in die vormontierten EC-Zellen eingefüllt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur war der Elektrolyt geliert.

Elektrochrome (EC) Fenster der Form K-Glas/ Nickeloxid-Titanoxidschicht (Ni/Ti = 3:1)/ Gelelektrolyt (Stärke, 1 M KOH)/ CeO₂-TiO₂/ K-Glas wurden elektrooptisch untersucht. Die Transmissionen des entfärbten und gefärbten Zustands nach potentiostatischer Einfärbung bzw. Entfärbung (CA: 1,9 V, 1 min/ -0,7 V, 1 min) bei 550 nm sind in Bild 1 als Funktion der Zyklenzahl gezeigt. Die Transmissionsänderung der EC-Fenster ist zu Beginn sehr hoch (43 %) von 69 % im entfärbten Zustand auf 26 % im gefärbten Zustand. Die Transmissionsänderung nimmt während der ersten Zyklen drastisch auf 12 % ab und steigt dann bis zum 2000sten Schaltzyklus auf 28 %. Nach 2000 Zyklen nimmt die Transmissionsänderung bis zum 17.000sten Zyklus langsam bis auf 6 % ab.

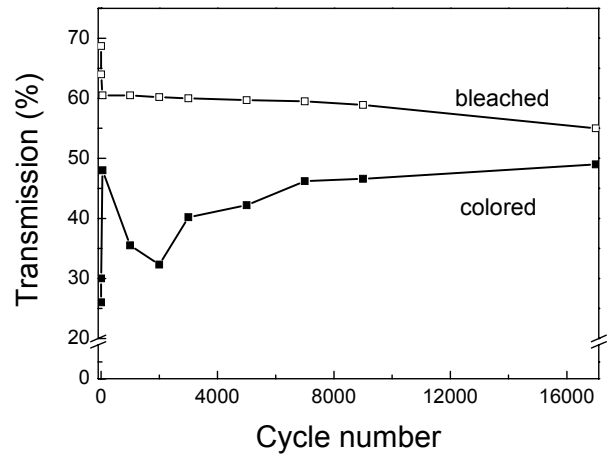


Bild 1: Transmission bei 550 nm eines EC-Fensters der Zusammensetzung K-Glas/ Ni-Ti-oxid (Ni:Ti=3:1)/ Gelelektrolyt (Stärke, 1 M KOH)/ CeO₂-TiO₂/ K-Glas nach potentiostatischer Einfärbung (CA, 1,9 V; 1 min) bzw. Entfärbung (-0,7 V; 1 min) als Funktion der CA-Zyklenzahl.

Figure 1: Transmission (550 nm) of an EC-device of the configuration K-glass/ Ni-Ti-oxide (Ni:Ti=3:1)/ gel electrolyte (starch, 1 M KOH)/ CeO₂-TiO₂/ K-glass after potentiostatic coloration (CA, 1,9 V; 1 min) and bleaching (-0,7 V; 1 min) respectively as a function of the CA-cycle number.

Die Änderung der optischen Dichte (ΔOD) ist in Bild 2 als Funktion der Zyklenzahl gezeigt. Zum Vergleich ist zusätzlich das Verhalten der EC-Fenster mit wässriger KOH-Lösung (1 mol/l) als Elektrolyt gezeigt. Mit KOH als Elektrolyt nimmt ΔOD vom ersten Zyklus bis zum 4000sten Zyklus von 0,10 auf 0,28 zu. Nach 4000 Schaltzyklen war eine deutliche Korrosion und Ablösung der Nickel-Titanoxidschicht zu erkennen, so dass der Versuch beendet wurde. Mit Gelelektrolyt ist ΔOD während dem ersten Zyklus hoch ($OD = 0,42$), fällt dann auf 0,10 nach 50 Zyklen ab und nimmt bis 2000 Zyklen auf 0,27 zu. Danach nimmt ΔOD bis auf 0,10 nach 9000 Zyklen ab. Mit dem Gelelektrolyt war die EC-Zelle bis 17000 Zyklen stabil ohne Korrosionserscheinungen.

Die Transmissionspektren der entfärbten und braun gefärbten Fenster mit Gelelektrolyt nach 2000 Schaltzyklen sind in Bild 3 mit der berechneten ΔOD gezeigt.

Durch Verwendung eines Gelelektrolyten auf der Basis von Stärke und 1M KOH konnte die Stabilität der EC-Zellen mit Nickel-Titanoxidschichten deutlich erhöht werden, wobei nach 2000 Zyklen eine ähnliche große Transmissionsänderung wie mit flüssiger KOH-Lösung erreicht werden konnte.

2.2.4 Charakterisierung von UV-gehärteten CeO₂-TiO₂-Schichten

Laufende Doktorarbeit

CeO₂-TiO₂-Schichten wurden mit einer neuen nanopartikulären Dispersion hergestellt und mit UV-Licht gehärtet. Dabei zeigte sich, dass die Konzentration des Dispergiermittels (3,6,9-Trioxadecansäure, TODS) in der Dispersion einen Einfluss auf die Kristallgröße des CeO₂ in den CeO₂-TiO₂-Schichten hat. Weiterhin wurde der Einfluß der UV-Bestrahlung sowie die Zugabe des Binders (3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, MPTS) auf die Kristallisation von röntgenamorphem CeO₂-TiO₂ Nanopulver untersucht.

Characterization of UV-hardened CeO₂-TiO₂-coatings

Current thesis

CeO₂-TiO₂ coatings are well known non-coloring ion storage layers for electrochromic (EC) devices. To produce EC-devices on plastic substrates, we developed UV-hardened CeO₂-TiO₂ coatings prepared by a new dispersion based on CeO₂-TiO₂ nanoparticles (JTB 2004). The nanoparticles were produced by the sol-gel technique, calcined at 350 °C and redispersed in ethanol using 3,6,9-trioxadecanoic acid (TODA) as a surfactant. After addition of MPTS (3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane) as a binder and a photo initiator, the coatings were deposited by dip-coating on K-glass (glass with a transparent conductive FTO coating) and UV-treated. The concentration of TODA in the dispersion has an influence on the crystallite size of the cerianite in the UV-treated CeO₂-TiO₂ coatings (figure 1). For TODA-concentrations smaller than 25 wt-% cerianite with a crystallite size of 20 nm was obtained in an amorphous TiO₂ matrix. For higher TODA concentrations amorphous coatings were obtained. The crystallisation was induced by UV-treatment (figure 2): after thermal treatment of x-ray amorphous CeO₂-TiO₂ nanopowder no cerianite structure was obtained independent on the addition of MPTS. The CeO₂-TiO₂ coatings with CeO₂ crystallites showed a higher ion-storage capacity than the amorphous coatings and were used as counter electrode in EC-devices of the configuration K-glass/ WO₃/ inorganic-organic composite electrolyte/ UV-hardened CeO₂-TiO₂/ K-glass (see JTB 2004).

Einleitung und Zielsetzung

(CeO₂)_x(TiO₂)_{1-x} Schichten werden als nicht färbende Li⁺-Ionenspeicher-Schichten in elektrochromen (EC) Fenstern der Form Glas/ TE/ WO₃/ Elektrolyt/ CeO₂-TiO₂/ TE/ Glas (TE: transparente Elektrode, z.B. SnO₂:F, FTO) verwendet. Bisher werden bei 450 °C gesinterte (CeO₂)_x(TiO₂)_{1-x} (x=0.45) Sol-Gel-Schichten verwendet. Um EC-Fenster auf Kunststoffsubstraten herzustellen,

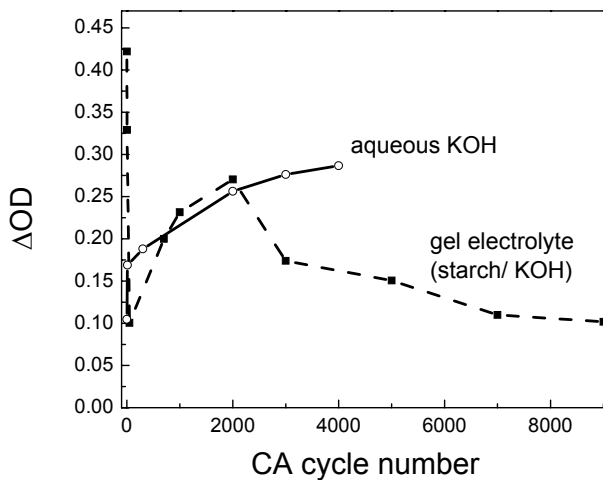


Bild 2: Änderung der optischen Dichte (ΔOD) bei 550 nm von EC-Fenstern mit wässriger KOH (1 mol/l) sowie einem Gel (Stärke mit 1 M KOH) als Elektrolyt als Funktion der CA-Zykluszahl (CA: 1,9 V, 1 min/ -1 V, 1 min; 1 M KOH bzw. 1,9 V, 1 min/ -0.7 V, 1 min; Gel).

Figure 2: Change of the optical density (ΔOD) at 550 nm of EC-devices with either an aqueous KOH (1 mol/l) electrolyte as well as a gel electrolyte (starch/ 1M KOH) as a function of the CA-cycle number (CA: 1,9 V, 1 min/ -1 V, 1 min; 1M KOH and 1,9 V, 1 min/ -0.7 V, 1 min; gel).

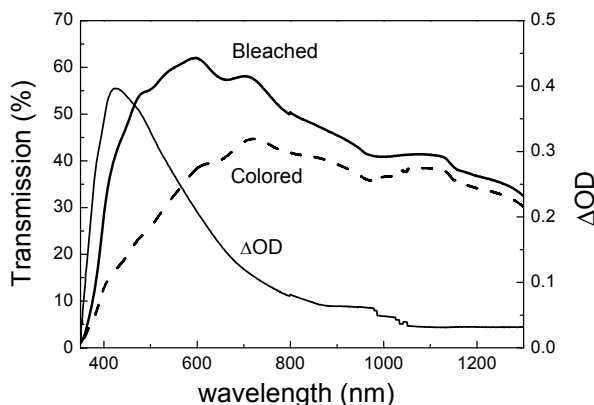


Bild 3: Transmissionsspektren eines EC-Fensters der Zusammensetzung K-Glas/ Ni-Ti-oxid (Ni:Ti=3:1)/ Gelelektrolyt (Stärke, 1 M KOH)/ CeO₂-TiO₂/ K-Glas nach potentiostatischer Einfärbung (CA, 1,9 V; 1 min) bzw. Entfärbung (-0.7 V; 1 min).

Figure 3: Transmittance spectra of an EC-device of the configuration K-glass/ Ni-Ti-oxide (Ni:Ti=3:1)/gel electrolyte (starch, 1 M KOH)/ CeO₂-TiO₂/ K-glass after potentiostatic coloration (CA, 1.9 V; 1 min) and bleaching (-0.7 V; 1 min).

Bearbeiter: A. Al-Kahlout
S. Heusing

Doktorvater: M. Aegerter

Förderung: Institutionelle Förderung

sollte eine CeO₂-TiO₂ Ionenspeicherelektrode entwickelt werden, die mit UV-Bestrahlung bei niedrigen Temperaturen gehärtet wird. Der Einfluss der Konzentration von 3,6,9-Trioxadecansäure sowie der Verarbeitung der Nanopartikel auf die Kristallisation der UV-gehärteten Schicht sollte ebenfalls untersucht werden.

Ergebnisse

CeO₂-TiO₂ Nanopartikel wurden mit der Sol-Gel-Technik hergestellt, bei 350°C kalziniert und mit Hilfe eines Dispergiermittels (3,6,9-Trioxadecansäure, TODS) in Ethanol redispersiert. Nach Zugabe von MPTS (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan) als Binder und eines Photostarters (Irgacure 819) wurden die Schichten mittels Tauchbeschichtung auf K-Glas aufgebracht und mit UV-Licht gehärtet (JTB 2004).

Die Konzentration an TODS in der Dispersion hat einen Einfluss auf die Kristallisation des CeO₂ in den CeO₂-TiO₂ Schichten (Bild 1). Für TODS-Konzentrationen bis 25 Gew.-% wird eine kristalline Cerianite-Struktur mit einer Kristallitgröße von 20 nm erhalten, für höhere TODS-Konzentrationen als 25 % kann keine Cerianite-Struktur mehr erkannt werden und die Schichten sind röntgenamorph.

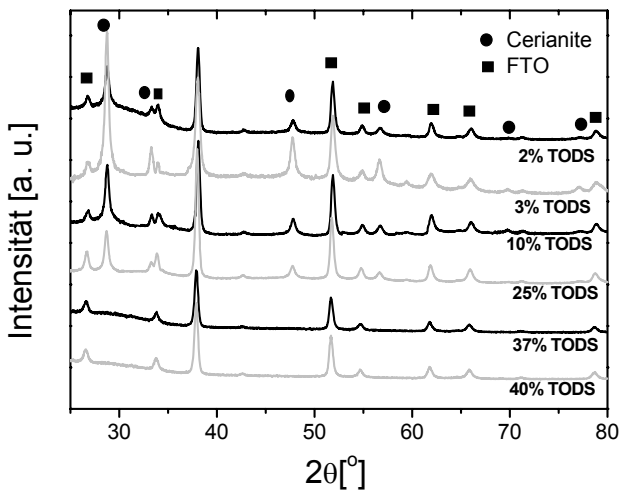


Bild 1: Röntgendiffraktogramm von UV-gehärteten CeO₂-TiO₂ Schichten auf FTO-Glas (SnO₂:F) hergestellt aus Dispersionen aus CeO₂-TiO₂ Pulvern (gesintert bei 350°C) und verschiedenen Mengen an TODS.

Figure 1: X-ray diffraction of UV-hardened CeO₂-TiO₂ layers coated on FTO-glass (SnO₂:F) using dispersions of CeO₂-TiO₂ powders (sintered at 350 °C) with different amounts of TODA.

Um die Einflüsse von TODS, MPTS und der UV-Belichtung bei der Kristallisation zu untersuchen wurde röntgenamorphes CeO₂-TiO₂-Pulver nach verschiedenen Behandlungen mittels Röntgendiffraktometrie

untersucht (Bild 2): Einmal wurde es mit 3 Gew.-% TODS in Ethanol redispersiert und bei 80 °C unter Luftatmosphäre getrocknet (Bild 2(a)) und anschließend mit UV-Licht belichtet (Bild 2b). Weiterhin wurde die CeO₂-TiO₂-Dispersion mit 3 Gew.-% TODS nach Zugabe von MPTS bei 80 °C getrocknet (Bild 2(c)) und anschließend mit UV-Licht belichtet (Bild 2(d)). Die mit UV-Licht behandelten Pulver zeigen eine kristalline Cerianite-Struktur, unabhängig von der Zugabe von MPTS (Bild 2). Nach thermischer Trocknung waren die Pulver weiterhin röntgenamorph. Die Schichten mit kubischer Cerianite Struktur mit einer Kristallitgröße von 19-23 nm zeigten eine höhere Ladungsspeicherdichte als die röntgenamorphen Schichten und wurden daher für die Herstellung der EC-Fenster eingesetzt.

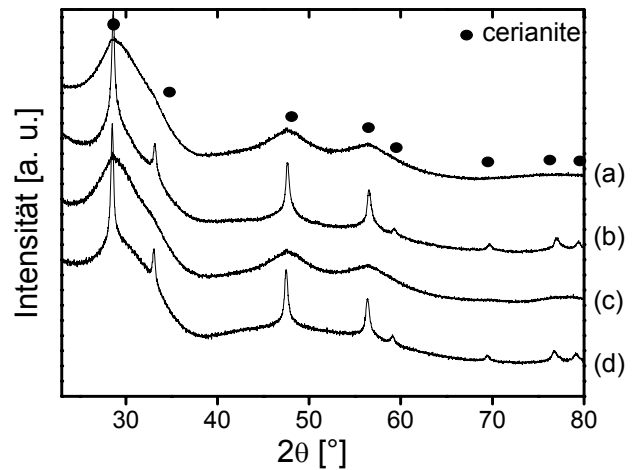


Bild 2: Röntgendiffraktogramm von CeO₂-TiO₂ Pulvern nach (a) Trocknung (80°C) der Dispersion mit TODS nach Behandlung mit dem Mikrofluidizer, (b) UV-Behandlung von Dispersion (a), (c) Zugabe von MPTS zur Dispersion (a), Behandlung im Ultraschallbad und Trocknung (80°C), (d) UV-Behandlung von Dispersion (c).

Figure 2: X-ray diffraction of CeO₂-TiO₂ powder after (a) drying (80°C) of the dispersion with TODS after microfluidizer process, (b) UV treatment of dispersion (a), (c) addition of MPTS to dispersion (a), ultrasound treatment and drying (80°C), (d) UV treatment of dispersion (c).

Die CeO₂-TiO₂-Schichten mit der höchsten eingebauten Ladungsdichte wurden mit CeO₂-TiO₂ Nanopulver unter Zusatz von 3 Gew.-% TODS und 1 Gew.-% MPTS erreicht. Diese wurden in EC-Fenstern der Zusammensetzung K-Glas/ WO₃/ Anorganisch-organischer Kompositelektrolyt/ UV-gehärtete CeO₂-TiO₂ Schicht/ K-Glas eingesetzt und die EC-Fenster elektrochemisch und optisch untersucht. Dabei wurde mit galvanostatischer Schaltung eine Transmissionsänderung von 70 % (550 nm, entfärbt) auf 30 % (gefärbt) nach 14 min erzielt (siehe auch JTB 2004). Die Schaltzeiten sind zwar länger und die verwendete Spannung ist mit 3 V höher als die für EC-Fenster mit gesinterten CeO₂-TiO₂-Sol-Gel-

Schichten (Schaltzeiten ca. 1-2 min, Spannung: 2,0-2,3 V), was möglicherweise auf einen höheren Schicht-widerstand der UV-gehärteten $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schicht im Vergleich zu den gesinterten Schichten zurück-zuführen ist. Doch konnte hiermit ein wichtiger und erster Schritt auf dem Weg zu EC-Fenstern auf Kunststoff erfolgreich getan werden. Weitere Aufgaben sind nun, neben der Verbesserung der UV-gehärteten $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schicht, die Entwicklung von UV-härtenden, elektro-chromen Schichten.

Bearbeiter: K.-S. Choi
S. Heusing

Doktorvater: M. Aegerter

Förderung: Institutionelle Förderung

2.3 Abteilung Nanokristalline Materialien und Schichtsysteme (CVD)

Direktor: M. Veith

Leitung: S. Mathur

Die Tätigkeitsfelder der Abteilung umfassen die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Oberflächen- und Dünnschichttechnologie basierend auf Gasphasenmethoden. Zielsetzung der Abteilung ist eine geschlossene Wertschöpfungskette von der Grundlagenforschung bis hin zur industriellen Anwendung der chemischen Gasphasenabscheidung zu erreichen. Angestrebt ist die Etablierung von Expertisen in einem möglichst breiten Anwendungsfeld.

Der Abteilung stehen hierzu verschiedene CVD-Reaktor-Typen zur Verfügung. Zwei Plasma-CVD-Anlagen erlauben die Beschichtung von thermolabilen Substraten und Gläsern bei niedrigen Temperaturen. Für hochreine Schichten, z.B. auf Silizium oder Metallsubstraten stehen zwei thermische Cold-Wall-CVD-Reaktoren, sowie zur Verdampfung von Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck eine Flüssiginjektion-CVD Anlage zur Verfügung. Um die Investitionskosten gering zu halten und gleichzeitig die Wettbewerbsfähigkeit nicht zu verlieren, wurden alle thermischen CVD-Anlagen von Mitarbeitern der Abteilung selbst konzipiert und in Eigenregie aufgebaut. CVD-Technologie besitzt ein vielfältiges Anwendungsspektrum; ausgehend von Materialien mit katalytischen, magnetischen und Halbleiter-Eigenschaften über Gate-Oxide bis hin zu mechanischen Verschleißschutzschichten lässt sich eine Vielzahl funktionaler Schichtsysteme herstellen. Eine Variation der Prozessparameter wie z.B. Abscheidetemperatur und Plasmaleistung ermöglicht die Kontrolle der Schichteigenschaften, wie Morphologie oder Schichtdicke.

Die Herstellung anorganischer Nanostrukturen durch kontrollierte Zersetzung metallorganischer Bausteine (Precursoren) ist ein sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet mit hohem Anwendungspotenzial. Ein wichtiger Forschungsbereich der Abteilung ist daher die Synthese chemischer Vorstufen mit definierter Stöchiometrie. Metallorganische Precursoren besitzen zwei große Wettbewerbsvorteile verglichen mit herkömmlichen Ausgangsverbindungen (Metallchloride, etc.). Die Verwendung molekularer Bausteine erlaubt eine starke Reduzierung der Prozesstemperatur sowie, durch die

chemische Modifizierbarkeit, eine anwendungsorientierte Anpassung der Precursorchemie.

Um die Rahmenbedingungen für eine praxisnahe Forschung zu schaffen wurden die Aktivitäten im Bereich der plasma-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung metallorganischer Precursoren (**Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, PECVD**) im Jahr 2005 weiter verstärkt. PECVD ermöglicht die großflächige und homogene Beschichtung einer Vielzahl von Substratmaterialien und im Gegensatz zu thermischen Prozessen auch von Polymeren mit kratzfesten, transparenten, dekorativen oder glasartigen Schichten. Zu diesem Zweck wurde 2005 die erste kommerzielle PECVD – Anlage in Betrieb genommen. Ein weiterer Reaktor ist bereits bestellt und wird voraussichtlich bis Ende 2006 in Betrieb genommen. Die beiden Anlagen sollen hauptsächlich in der Musterfertigung zur Akquirierung von Industrie-, EU- und DFG-Projekten genutzt werden.

Neben der Projektakquisition bildeten die Beteiligung und der Aufbau von Netzwerken, wie im Jahre 2004, einen weiteren Schwerpunkt unserer Arbeit. Ziel war und ist hierbei einen Technologie und Know-how Transfer zu erreichen und den Kontakt mit Interessenten und Partnern im Bereich der Materialentwicklung zu ermöglichen.



Bild 1: Eigenkonstruktion eines LP-CVD-Systems.

Figure 1: Self-construction LP-CVD system.

2.3.1 Funktionelle dünne Schichten über plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)

Die erste kommerzielle Anlage zur plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD – **Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition**) wurde 2005 durch die Abteilung in Betrieb genommen. Es handelte sich hierbei um eine schlüsselfertige Anlage, die es ermöglicht Substrate in dreidimensionaler Form zu beschichten. Der Hauptvorteil der PECVD Technologie liegt in der Möglichkeit auch temperatursensitive Substrate wie Aluminium, Glas und Kunststoffe unter Einwirkung von „kalten Plasmen“ mit funktionellen Schichten zu versehen. In ersten Versuchsreihen wurden zunächst glasartige, kratz feste SiO_x -Schichten auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden. Durch Variation der Abscheidparameter ist es uns gelungen transparente, kratz feste Schichten auf temperaturempfindlichen Substraten, wie etwa Kunststofflinsen herzustellen. In weitergehenden Untersuchungen sollen nun die gewonnenen Erfahrungen auf andere Oxid-Systeme übertragen werden. In diesem Zusammenhang wurden bereits Experimente mit titan- und hafniumhaltigen Precursoren durchgeführt, um die entsprechenden Oxid-Materialien zu erhalten.

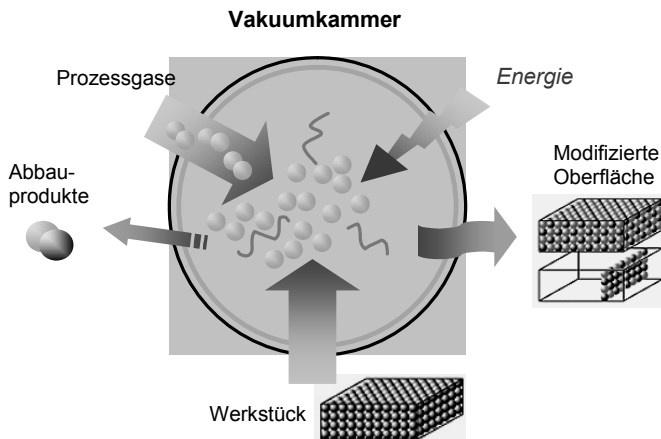
Functional thin Films by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD)

First commercial reactor for plasma-enhanced chemical vapor deposition was installed and started operating in June 2005. The equipment is a turn-key solution to deposit conformal films on substrates having three-dimensional complex forms. The main feature of the PECVD technology is the potential to coat even temperature-sensitive substrates by virtue of "cold plasmas" thus making it a viable technology for depositing functional films on aluminium, glass and plastics. First PECVD experiments were targeted to deposit glassy (SiO_x) films on various substrates. The variation of plasma parameters allowed us to obtain transparent, scratchproof coatings on plastic lenses. Further efforts are devoted to extend the results to other oxide compositions. In this context, initial experiments have been carried out to apply titanium and hafnium containing metal-organic precursors to obtain corresponding oxide materials.

Einleitung

Beim plasmagestützten CVD-Verfahren (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) wird die chemische Reaktion durch die Energieeinkopplung aus einem Plasma aktiviert. Der PECVD-Prozess findet im Vakuum in einem sogenannten Parallelplatten-Reaktor statt. Die gasförmige molekulare Vorstufe wird durch ein hochfrequentes elektrisches Feld (13,56 MHz) zwischen zwei parallelen Elektroden aktiviert. Die Elektronen im

Plasma erzeugen reaktive Spezies durch Ionisation, Dissoziation und Anregung des Reaktionsgases, welche dann auf dem Substrat abgeschieden werden (Schema 1).



Schema 1: Plasmareaktionsabläufe in der Vakuummkammer während eines Abscheidungsprozesses.

Scheme 1: Reactions in the vacuum chamber during PECVD coating process.

Dadurch können deutlich niedrigere Abscheidetemperaturen als beim thermischen CVD-Prozess erreicht und auch temperaturempfindliche Substrate wie Kunststoffe beschichtet werden. Trotz der stetig wachsenden Bedeutung sind die Abscheidungs- und Schichtwachstumsprozesse im Niederdruckplasma bis dato sehr wenig untersucht und beschrieben. Gerade in diesem Bereich bestehen daher für das INM, aufgrund seiner Expertisen sowohl auf dem Gebiet der chemischen Synthese molekularer Vorstufen als auch in der Dünnschichttechnologie, gute Chancen sich auf dem Markt der funktionellen Beschichtungen zu positionieren.

Zielsetzung

Mittels des plasmaunterstützten CVD-Verfahrens (PECVD) sollten unter Verwendung metall-organischer hafniumhaltiger Vorstufen Hafniumdioxid-Schichten (HfO_2) abgeschieden werden. Hafniumdioxid besitzt eine große technologische Bedeutung aufgrund seines hohen Bulkmoduls, den interessanten optischen Eigenschaften, seines extrem hohen Schmelzpunktes und seiner chemischen Stabilität. Zunächst einmal galt es, die bereits in der thermischen CVD erprobten Precursorcharakteristika auf den Prozess der PECVD zu übertragen, da die Zersetzungsprozesse in der LPCVD und

PECVD grundsätzlich Unterschiede zeigen. An erster Stelle standen dabei die Ermittlung und Abgrenzung des Prozessfensters, in welchem die Schichtabscheidung mit mess- und reproduzierbaren Ergebnissen erfolgt. Die Schichtabscheidung sollte dabei speziell auf den Substratmaterialien Glas und Kunststoff (Polycarbonat) realisiert werden.

Ergebnisse

Metallalkoxide werden bereits seit geraumer Zeit erfolgreich in der chemischen Gasphasenabscheidung verwendet. Ihr Einsatz bei der Abscheidung dünner Hafniumdioxid-Schichten ist jedoch teilweise eingeschränkt, da die $[\text{Hf}(\text{OR})_4]$ -Komplexe oligomer vorliegen und somit nur eine beschränkte Flüchtigkeit aufweisen. Um eine solche Oligomerisierung zu verhindern, benötigt man daher sterisch anspruchsvolle Liganden, wie etwa den tert.-Butoxid-Liganden. Auch Metallalkylamide $\text{M}(\text{NR}_2)_m$ sind geeignete Precursoren zur Metalloxidschichtabscheidung. Allerdings benötigen sie eine zusätzliche externe Sauerstoffquelle, um die Bildung des Oxides zu fördern.

Als Precursoren zur plasmaunterstützten Abscheidung von HfO_2 -Schichten wurden wegen den aufgeführten Auswahlkriterien der Verbindungen, Hafnium-tetrakis-dimethylamid ($\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$) **1** sowie das homoleptische Hafnium-tert-butoxid ($\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$) **2**, gewählt (Bild 1). Beide Precursoren wurden wegen ihres hohen Dampfdruckes und ihrer guten Gasphasenstabilität ausgesucht.

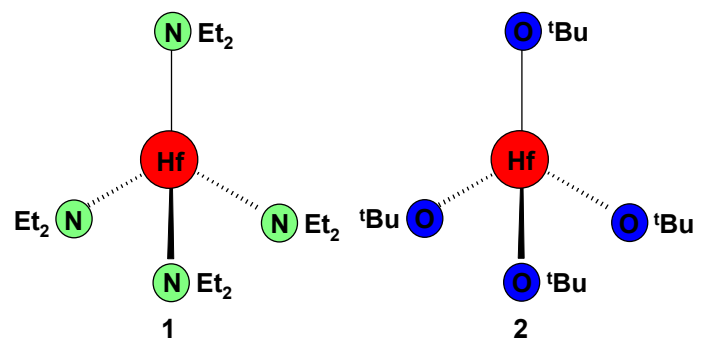


Bild 1: Precursoren Hafnium-tetrakis-dimethylamid $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ **1 und Hafnium-tert-butoxid $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **2**.**

Figure 1: Precursors Hafnium-tetrakis-dimethylamide $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ **1 and Hafnium-tert-butoxide $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **2**.**

Die ersten Abscheidungsversuche zeigten, dass es möglich ist, dünne Hafniumoxid-Schichten mit Hilfe des plasmagestützten CVD Verfahrens abzuschleiden. Nachteilig beim System $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ **1** hat sich die hohe Precursortemperatur ($< 125^\circ\text{C}$) und damit verbunden ein zu hoher Verbrauch der Vorstufe herausgestellt. Die

erhaltenen Schichten zeigten zudem inhomogene und poröse Beschaffenheit. Des Weiteren wurde ein hoher Sauerstoffanteil benötigt, um die Bildung von Hafniumoxid zu fördern. Dennoch belegten XPS-Analysen den Einbau von Stickstoff sowie eine hohe Kohlenstoffkontamination der Schichten.

Als gut geeigneten Precursor für die PECVD-Anwendung hat sich das Alkoxid $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **2** erwiesen. Da das Hafniumalkoxids bereits auf molekularer Ebene vorgeformte Hf-O-Strukturelemente aufweist, war es möglich, qualitativ gute und reproduzierbare Schichten abzuscheiden. Es konnte herausgearbeitet werden, dass die Prozessbedingungen (Plasmaleistung, Prozessgaszusammensetzung, Substrat) einen starken Einfluss sowohl auf die Schichtausprägung als auch auf die Schichteigenschaften haben. Neben guten Abscheideraten bei Plasmaleistungen zwischen 50 und 150 W (Wachstumsrate: 300 nm/h), konnten Schichten mit sehr guter Homogenität erzielt werden (Bild 2).

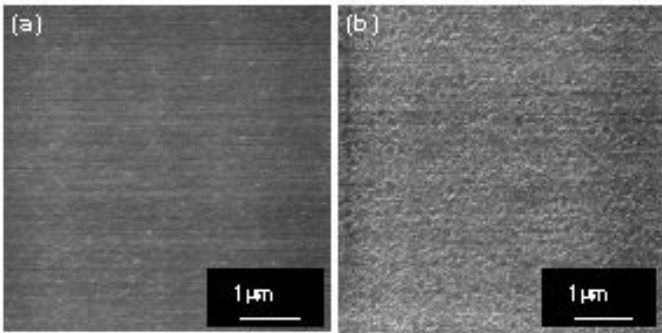


Bild 2: REM-Aufnahmen von HfO_2 Schichten abgeschieden unter Sauerstoffplasma bei (a) 50 Watt und (b) 150 Watt.

Figure 2: REM pictures of deposited HfO_2 films under oxygen plasma at (a) 50 W and (b) 150 W.

Die besten Schichtresultate wurden bei Prozessleistungen von 75-100 W und einer Gasgemischzusammensetzung von 200 sccm Sauerstoff und 100 sccm Ar erzielt. Elementaranalysen der abgeschiedenen Schichten zeigten zwar noch leichte Kohlenstoffverunreinigungen, diese konnten jedoch durch Argon-Sputterprozesse vollständig entfernt werden.

Hinsichtlich der Adhäsion sowie der Kratz- und Abrasionsbeständigkeit der Beschichtungen auf den jeweiligen Substraten Glas und Polycarbonat (Bild 3) war festzustellen, dass diese im Falle von Glas sehr gut waren. Hingegen konnten die guten mechanischen Ergebnisse auf PC-Substraten noch nicht umgesetzt werden. Untersuchungen bezüglich der Reflexionseigenschaften der Hafniumoxidschichten zeigten, dass das Material sehr gut als Antireflexionsschicht geeignet ist.

Die Ergebnisse der Hafniumoxidabscheidungen bekräftigen das Potential metallorganischer Precursoren zur Entwicklung von Funktionsschichten unter Einsatz der PECVD Technik. Sie belegen das Leistungsvermögen in Bezug auf optische und mechanisch widerstandsfähige Schichten.

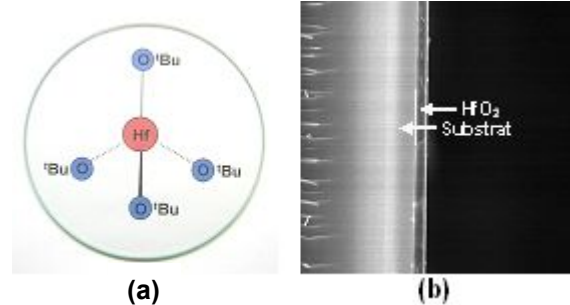


Bild 3: (a) Transparente, kratzfeste Schicht auf Kunststofflinse, (b) REM-Querschnitt einer HfO_2 -Schicht.

Figure 3: (a) Transparent, scratch-proof thin coating on plastic lens, (b) REM cross section of HfO_2 thin films.

In weiteren Arbeiten bezüglich PECVD Schichten sind ausführliche Studien an anderen Schichtsystemen, sowohl einphasige (HfO_2 , TiO_2 , ZrO_2 usw.) als auch mehrphasige (Multilayerschichtsysteme, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$), geplant. Wie gezeigt werden konnte, besteht durch eine geeignete Wahl der Prozessparameter (Plasmaleistung, Reaktionsgaszusammensetzung, Precursortemperatur) die Möglichkeit Schichteigenschaften gezielt zu variieren. Besonders auf dem Gebiet der industriellen Anwendungen bietet die Plasmatechnik somit vielseitige Lösungen zur Optimierung der Oberflächenvergütung, etwa im Bereich der Medizintechnik, der Kunststoffbearbeitung, der optischen Industrie oder im Fahrzeugbau.

Gerade aufgrund der großen Bandbreite der funktionellen Dünnschichtsysteme, die über das plasma-gestützte CVD Verfahren abgeschieden werden können, ist diese Technologie eine sehr gute Ergänzung zu den, im Hause bereits vorhandenen, nasschemischen Methoden.

Bearbeiter: N. Donia
T. Rügamer
S. Mathur

Förderung: Industrielle Förderung
Firma Plasma Electronic, Neuenburg

2.3.2 Entwicklung von nanokristallinen Kompositschichten durch Plasma CVD Verfahren

Durch die konsequente Verfolgung des wissenschaftlich-technologischen Ansatzes der Implementierung metall-organischer Vorstufen in den Plasma CVD Prozess (PECVD) wird das starke Innovationspotenzial zunehmend nutzbar. Erstmals wurden am INM nanokristalline Kompositschichten mittels Plasma CVD Verfahren bei Temperaturen unter 300 °C hergestellt, deren Schicht härten mit den industriell verfügbaren Titanitrid Hartstoffbeschichtungen konkurrieren können. Den großen Fortschritt hierin stellen die nun besonders niedrigen Prozesstemperaturen dar, die zum einen das Beschichten temperatursensibler Materialien ermöglichen, und zum anderen wirtschaftliche Aspekte durch kürzere Prozesszeiten und niedrigere Energiekosten erfüllen. Die wertvollen Erkenntnisse hinsichtlich der thermodynamischen Nichtgleichgewichtsprozesse im Plasma dienen als Grundlage für die weitere Ausschöpfung des Innovationspotenziales für weitere technologisch interessante Schichtsysteme in naher Zukunft.

Development of nanocrystalline composite films by plasma CVD Processes

Following the scientific and technological road-map, based on the idea of implementing metal-organic precursor into plasma CVD processes, the potential and applicability of this highly innovative approach becomes more and more obvious. Nanocrystalline composite films have been deposited for the first time at the INM in plasma CVD processes at temperatures below 300 °C. Hardness of these coatings is comparable with industrially produced titanium nitride films, which normally require surface temperatures of at least 500 °C. Beside a lower process temperature, which makes the coating attractive for temperature-sensitive materials, other benefits such as shorter processing times and lower energy costs are also achieved. The investigations revealed deeper understanding of the mostly unexplored non-equilibrium processes active in the plasma state, offering further technologically interesting opportunities for the future.

Einleitung

Hartstoffbeschichtungen and abrasionsbeständige Oberflächen werden seit langem in den unterschiedlichsten Industriebranchen verlangt und sind Gegenstand intensiver Entwicklungstätigkeit. Insbesondere besteht das starke Interesse, die Prozesstemperaturen in den Beschichtungsverfahren ständig zu reduzieren, um temperatursensible Materialien, wie Kunststoffe oder niedrig schmelzende Legierungen zu beschichten. Eine hohe thermische Belastung während der Beschichtung führt beispielsweise zu nachteiligen Gefügever-

änderungen in Werkzeugstählen, oder den in zunehmendem Maße eingesetzten Aluminiumlegierungen im Bereich Automotive und Luftfahrt, und erfordert eine kosten- und zeitintensive Gefügeneueinstellung. Durch die Implementierung metall-organischer Vorstufen in den Plasma CVD Prozess, der methodische Lösungsansatz dieser Arbeit, kann diese Problematik umgangen werden. Des Weiteren wird durch das bestehende Know how bezüglich der Precursorchemie das Spektrum an Schichtmaterialien deutlich erweitert, wodurch ein weiteres Innovationspotenzial geschaffen wird.

Zielsetzung

Die strategischen Ziele der Arbeit sind die Erforschung, Entwicklung und Herstellung nanokristalliner Kompositschichten für die industrielle Anwendung als Hartstoffbeschichtung und zur Verminderung von abrasivem Verschleiß an Oberflächen. Insbesondere sind folgende Punkte anvisiert: Senkung der Prozesstemperaturen, um die thermische Belastung der Werkstücke im Beschichtungsprozess zu reduzieren. Weiterhin sollen die Einflussfaktoren der Prozesse auf die Eigenschaften und die Leistung der Schichten, beispielsweise Härte und Adhäsion, gezielt erforscht und ausgenutzt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse wird der Prozess zum einen wissenschaftlich besser verstanden, und zum anderen kann auf applikationsspezifische Anforderungen seitens der Industrie, wie Substratmaterialien oder Einsatzbedingungen reagiert werden.

Ergebnisse

Basierend auf den Ergebnissen des Vorjahres, in welchem eine homogene Abscheidung von Titanoxid-Schichten im Plasma erstmals erfolgreich am INM gezeigt werden konnte, so wie den vergleichenden Parameterstudien von LPCVD und Plasma CVD Prozessen, wurde der Ansatz der Implementierung von metall-organischen Vorstufen in den Plasma CVD Prozess konsequent weitergeführt. Um eine industrielle Verwertung auch unter wirtschaftlichen Aspekten anzustreben, wurde aus Kostengründen weiterhin Titanisopropylat für titanbasierende Schichtsysteme verwendet. Die Prozessgestaltung hinsichtlich der Plasmaparameter, wie Biasspannung und Stromdichte, gestattet die Abscheidung von amorphen Titanoxidschichten bei Temperaturen unter 300 °C, wobei chemische Zusammensetzung und Oberflächenmorphologie durch die Parameter beeinflusst werden können. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass auch die Gaszusammensetzung einen Ein-

fluss auf die Schichtcharakteristik besitzt. So konnten mechanisch stabile Schichten nur in einer Wasserstoff-Argonatmosphäre abgeschieden werden, wenn ein Überschuss an Wasserstoff vorlag. Die abgeschiedenen amorphen Schichten wurden durch eine thermische Nachbehandlung bei 400 °C in die kristalline Anatas-Modifikation überführt, und zeigten deutlich eine photoinduzierte Hydrophilie. Ein Vergleich in Bild 1 mit Titanoxid aus thermisch aktivierten LPCVD Prozessen ergab, dass die Plasma CVD Schichten verbesserte Benetzungseigenschaften aufweisen, was aus den reduzierten Kontaktwinkeln gegen Wasser hervorgeht.

Eine sukzessive Erhöhung des Stickstoffanteils in der Gasatmosphäre führte in einem Prozessfenster von 6-11 Vol.-% Stickstoff zum Auftreten von Röntgenbeugungsreflexen in den Schichten, Bild 2, welche der Titanitrid Phase zugeordnet werden konnten. Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und Elektronenbeugungsaufnahmen, Bild 3, konnten die Kristallinität bestätigen. Die Größe der Kristallite konnte auf 6 nm abgeschätzt werden. Weiterhin liegt neben der kristallinen Phase auch eine amorphe Matrix in den Schichten vor, die die These eines nanokristallinen Komposites, bestehend aus nk-Titanitrid und amorphem Titanoxid, zulässt.

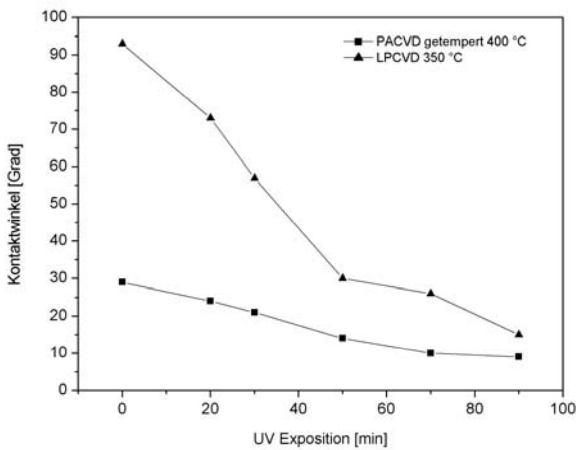


Bild 1: Kontaktwinkel gegen Wasser nach UV Exposition von Titanoxid-Schichten aus LPCVD und Plasma CVD Prozessen.

Figure 1: Contact angles of LPCVD and Plasma CVD deposited Titanium oxide films after UV irradiation.

Aus Analysen bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der vorliegenden Bindungszustände mittels Röntgen-Photo-Elektronen Spektroskopie (XPS) geht hervor, dass Titan sowohl in einer vierwertigen Bindung, als Titandioxid, als auch dreiwertig, in Titanitrid mit B1 (NaCl) Struktur, vorliegt. Die Ti-

tan-Stickstoffbindung wird durch die Lage des Stickstoffbindungszustandes zusätzlich belegt.

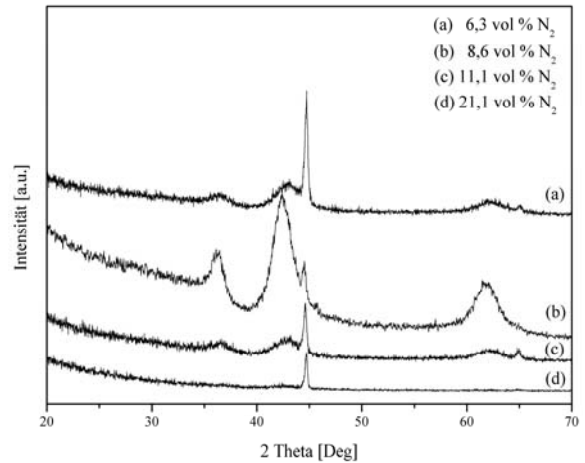


Bild 2: Röntgendiffraktogramme der Plasma CVD Schichten bei verschiedenen Stickstoffkonzentrationen.

Figure 2: X-ray diffraction pattern of Plasma CVD films at different nitrogen content.

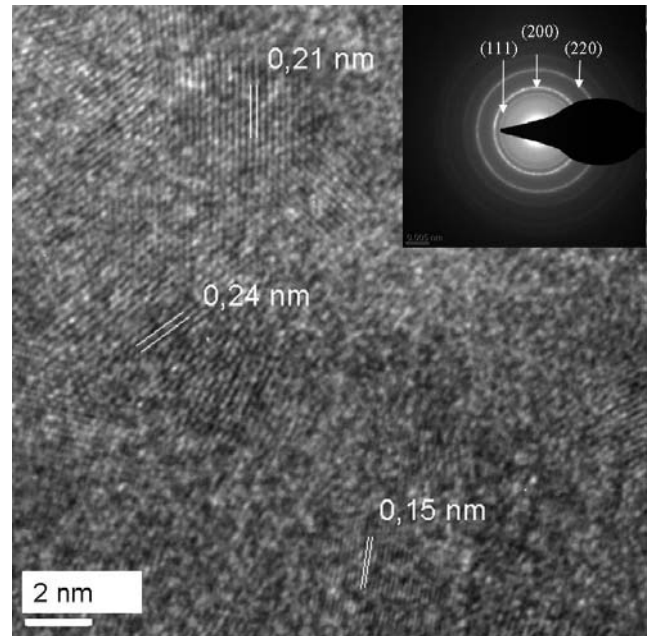


Bild 3: HR-TEM Aufnahme der nk-Titanitrid Kompositschicht mit Elektronenbeugungsbild.

Figure 3: HR-TEM showing nanocrystalline TiN in an amorphous Titanium oxide matrix, inset shows the electron diffraction pattern.

Die Anwesenheit der nk-Titanitrid Phase wird weiterhin in den Schichthärten besonders deutlich. So werden in kristallinen Komposit-Systemen Schichthärten über 22 GPa in Form der plastischen Härte gemessen. Vergleichende Messungen an industriell erhältlichen Titanitrid-Schichten ergaben, dass deren Härtewerte durch die Plasma CVD Beschichtungen ebenfalls erreicht werden, und dies bereits bei Prozesstemperaturen

unter 300 °C. Diese Tatsache unterstreicht das innovative Potenzial, welches durch den neuartigen Ansatz der Implementierung metall-organischer Vorstufen in den Plasma CVD Prozess geschaffen wird. Im Rahmen der Arbeit wurden wichtige Erkenntnisse auf diesem Neuland gewonnen, die für die weitere Erforschung und Materialentwicklung von großem Nutzen sind, und als Türöffner für weitere Schichtsysteme und Anwendungen dienen können.

Bearbeiter: P. Kuhn
S. Mathur

Förderung: Institutionelle Förderung

2.3.3 Biokompatible und photokatalytische TiO₂ Beschichtungen mittels chemischer Gasphasenabscheidung

Um die Auswirkungen des chemischen Designs einer Verbindung auf die resultierenden Materialeigenschaften zu untersuchen, wurden mittels CVD und unter Verwendung verschiedener homo- und heteroleptischer Precursoren, der allgemeinen Form [XTi(OⁱPr)₃] (X = -Cl, -NEt₂, -N(SiMe₃)₂, -Cp, -OⁱPr und -O^tBu) Titanoxid (TiO₂) Beschichtungen abgeschieden. Die Phasenzusammensetzungen, die Morphologien sowie die Wachstumsraten der entstandenen Filme korrelieren stark mit den jeweiligen Abscheidungstemperaturen und dem Precursorfluss. In diesem Zusammenhang wurden die auf Siliziumsubstraten befindlichen Schichten bezüglich ihrer Morphologie (SEM), Kristallinität (XRD) sowie chemischer Zusammensetzung (XPS) charakterisiert. Hierbei wird deutlich, dass schon eine geringe Modifizierung des Precursormoleküls einen sehr großen Einfluss auf die Struktur und somit die resultierenden Beschichtungseigenschaften ausübt. Weiterführend wurden an den Beschichtungen neben photokatalytischen Untersuchungen auch Tests hinsichtlich ihres biokompatiblen Verhaltens durchgeführt.

Biocompatible and photocatalytic TiO₂ coatings through chemical vapor deposition

Nanocrystalline titanium oxide (TiO₂) films were deposited by chemical vapor deposition (CVD) of different homo- and heteroleptic titanium precursors of general formula [XTi(OⁱPr)₃] (X = -Cl, -NEt₂, -N(SiMe₃)₂, -Cp, -OⁱPr and -O^tBu) to elaborate the influence of chemical design on material properties. Morphology, phase composition and growth rates of resulting films markedly depend on deposition temperatures and precursor flux. TiO₂ films deposited on silicon substrates were characterized and evaluated in terms of morphology (SEM), crystallinity (XRD) and chemical composition (XPS). The results of CVD experiments with these different precursors demonstrated that even a small change in the chemical configuration of the precursor molecule has a profound influence on the structure and properties of the

films. All these heteroleptic derivatives are liquids which allow a constant flux of source vapors. Secondly, they are monomeric species with high vapor pressures, an important requirement for CVD precursors. Furthermore investigations on the photocatalytic properties of TiO₂ films deposited with different precursors and biocompatibility studies were performed.

Einleitung

Aufgrund verschiedenster Eigenschaften wie beispielsweise einer hohen Dielektrizitätskonstante (Rutilphase; elektrische Anwendungen), diversen optischen Eigenschaften, der chemischen Stabilität oder photokatalytischen Eigenschaften bieten Titandioxidbeschichtungen ein breites Anwendungsspektrum. Da sich momentan ein deutlicher Trend hin zu biokompatiblen bzw. bioaktiven Materialien in Kombination mit einer gewissen Verschleißbeständigkeit (Implantateinsatz) entwickelt, sind solche Beschichtungsmaterialien, die zusätzlich zu bestimmten mechanischen Eigenschaften eine Geweberegeneration in der Implantat Umgebung unterstützen, sehr gefragt. Das Erreichen optimaler Schichteigenschaften wird in besonderem Maße mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) und unter Einsatz von metallorganischen Precursoren möglich.

Zielsetzung

Unter dem Aspekt der Entwicklung anwendungsorientierter Beschichtungen, die beispielsweise auf Implantatanteilen in der Medizintechnik Einsatz finden oder photokatalytische Eigenschaften besitzen, sollten mittels Metal-Organic-Chemical-Vapor-Deposition (MO-CVD) Titandioxidbeschichtungen auf Siliziumsubstraten abgeschieden werden. Hierbei war es notwendig verschiedene Titanprecursoren zu synthetisieren, die sich jeweils durch einen Liganden unterscheiden, um den Einfluss dieser Modifizierung auf die resultierenden Schichteigenschaften zu untersuchen. Somit sollten durch eine geringe Konstitutionsänderung des Precursormoleküls in Verbindung mit variierenden Prozessparametern wie beispielsweise Substrattemperatur, Precursorfluss und Abscheidezeiten TiO₂ Beschichtungen hergestellt werden, die nicht nur verschiedene Schichteigenschaften aufweisen, sondern durch die Parameterwahl gezielt und selektiv einstellbare Schichtzusammensetzungen und Morphologien besitzen. Anschließend sollte das Hauptaugenmerk darauf liegen, durch Zelltests mit Knochenzellen sowie Tests bezüglich der photokatalytischen

Aktivität Zusammenhänge zwischen Schichtbeschaffenheit und resultierenden Eigenschaften zu erschließen.

Ergebnisse

Bei den verwendeten Precursoren, die sich jeweils durch einen Liganden unterscheiden, (Bild 1) besteht eine starke Abhängigkeit zwischen verwendeter Abscheidetemperatur und resultierender Phasenzusammensetzung (Bild 2) sowie Schichtmorphologie (Bild 3).

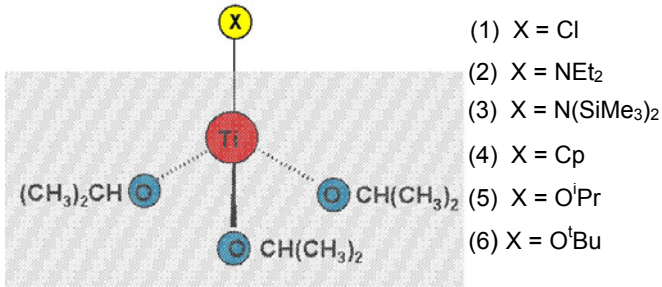


Bild 1: Chemische Struktur der verwendeten Precursoren.

Figure 1: Chemical structure of the used precursors.

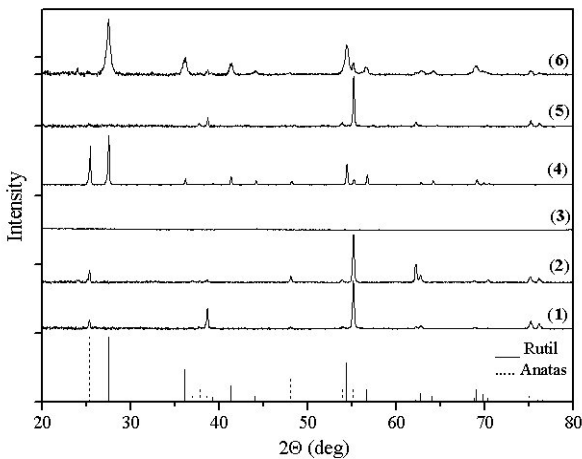


Bild 2: Diffraktogramme von TiO₂ Filmen, abgeschieden bei 550 °C unter Verwendung verschiedener Precursoren (1)-(6).

Figure 2: XRD patterns of TiO₂ films deposited at 550 °C by the use of different precursors (1)-(6).

Diffraktogramme der TiO₂ Beschichtungen, zeigten bei gleichen Substraten und Prozessparametern starke Unterschiede bezüglich Kristallinität und Phasenzusammensetzung. So führte beispielsweise die Abscheidung von ClTi(OⁱPr)₃ (1), Ti(OⁱPr)₄ (5) und Et₂NTi(OⁱPr)₃ (2) zur reinen Anatasphase, wohingegen bei Verwendung der Precursoren CpTi(OⁱPr)₃ (4) und Ti(O^tBu)₄ (6) jeweils ein Phasengemisch aus Rutil und Anatas entstand (Bild 2). Nur der Precursor N(SiMe₃)₂Ti(OⁱPr)₃ (3) lieferte bei allen verwendeten Abscheidetemperaturen lediglich

amorphe Filme (Bild 2) mit gleichbleibenden Morphologien

Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Verwendung von ClTi(OⁱPr)₃ im Temperaturbereich von 450 °C - 650 °C zwar reine Anatasfilme liefert, bei höheren Temperaturen die Phasenselektivität jedoch verloren geht. Das Et₂N- substituierte Titanalkoxid erzeugte bei 450 °C reine Anatas- und bei 850 °C Rutilphasen. Auch unter Verwendung des Precursors CpTi(OⁱPr)₃ konnten phasenselektive Abscheidungen von Anatas (450 °C) und Rutil (650 °C) durchgeführt werden. Als Beispiel sind in Bild 3 REM Aufnahmen der mit dem Precursor CpTi(OⁱPr)₃ bei 450 °C, 550 °C, 650 °C und 750 °C hergestellten Beschichtungen dargestellt. Hierbei ist es deutlich zu erkennen, dass neben unterschiedlichen Kristallitgrößen auch die Rauigkeit (und die Oberflächenenergie) der Beschichtungen stark variiert (Bild 3).

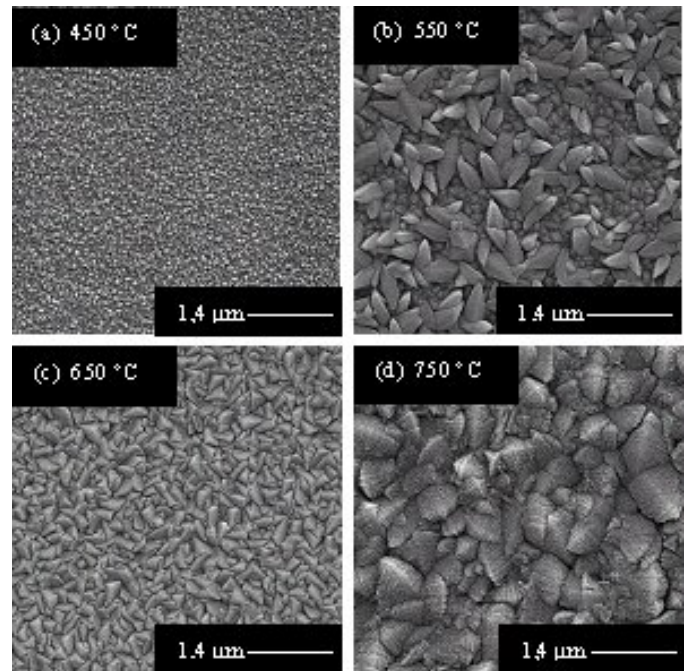
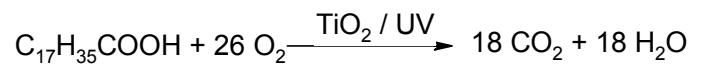


Bild 3: Morphologien der mit dem Precursor CpTi(OⁱPr)₃ bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen TiO₂ Beschichtungen.

Figure 3: Morphologies of TiO₂ films deposited at different temperatures by using precursor CpTi(OⁱPr)₃.

Die photokatalytischen Aktivitäten der Titanoxidfilme wurden anhand der Zersetzung von Stearinsäure durch UV Belichtung der jeweiligen Oberfläche miteinander verglichen. Hierzu wurde der Zersetzungsprozess, bei dem auf der TiO₂ Oberfläche CO₂ sowie H₂O entsteht, mittels Infrarotspektroskopie verfolgt.



Mittels ClTi(OⁱPr)₃ abgeschiedene reine Anatas- beschichtungen zeigten bei 30 min Bestrahlung erste An-

zeichen der Zersetzung der Stearinsäure, welche nach 210 min komplett umgewandelt war. Die Zersetzung der zum Vergleich untersuchten TiO_2 Schicht aus dem Precursor $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ verläuft aufgrund der vorhandenen Rutilphase wesentlich langsamer.

Um das Verhalten der erzeugten TiO_2 Beschichtungen im Hinblick auf Knochenzellen näher zu untersuchen, wurden *in vitro* Tests mit Osteoblasten (MC3T3-E1) durchgeführt und anschließend das Zellwachstum und -Haftung am Substrat untersucht. Die mittels $\text{CITi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ abgeschiedenen Filme zeigten negativen Einfluss auf die kultivierten Osteoblasten, was durch die sehr geringe Besiedlungsdichte sowie die runde Zellform zum Ausdruck kommt (Bild 4 (a) und (b)).

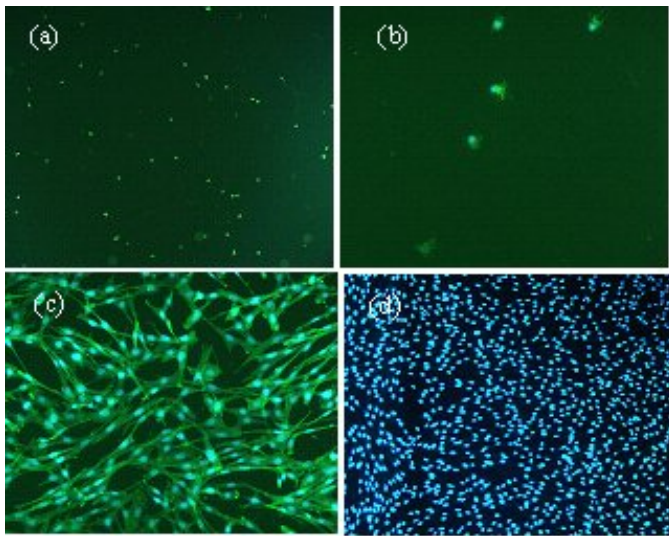


Bild 4: Mikroskopaufnahmen von Osteoblasten, kultiviert auf TiO_2 Schichten, hergestellt unter Verwendung des Precursors $\text{CITi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (a), (b) und $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (c), (d).

Figure 4: Microscopic images of cultivated osteoblasts on TiO_2 surfaces obtained by the use of precursor $\text{CITi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (a), (b) and $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (c), (d).

Die eindeutig besten Ergebnisse hinsichtlich eines biokompatiblen Verhaltens zeigten die Titanoxidbeschichtungen, die mit Hilfe von Cp substituiertem Titanalkoxid erzielt worden sind. Hierbei sind neben einem ausgeprägten Zellwachstum, zahlreichen Zell - Zell Interaktionen und Gewebestrukturen erkennbar (Bild 4 (c) und (d)).

Es hat sich gezeigt, dass es möglich ist bestimmte Schichteigenschaften schon im Vorfeld über das chemische Design der Ausgangsverbindung zu steuern und somit leicht an verschiedene Anwendungsbereiche selektiv angepasste Schichtsysteme herzustellen.

Weiterführend sind die Beschichtungen von beispielsweise in der Medizintechnik verwendeten Implantatanteilen (Schrauben, kleine Dentalimplantate) sowie Untersuchungen der resultierenden Verträglichkeit ge-

plant. Darüber hinaus wird die Abscheidung photokatalytisch aktiver Titandioxidfilme auf Glassubstraten durchgeführt.

Bearbeiter: J. Altmayer
S. Mathur

Förderung: Institutionelle Förderung

2.3.4 Eindimensionale Nanostrukturen als Bauteile von Gassensoren

Eindimensionale (1D) oxidische Strukturen sind vielversprechende potentielle Komponenten zur Herstellung von Geräten für elektronische oder optische Anwendungen. Hierbei können sie sowohl als funktionelle, oberflächenaktive Materialien (z.B. in Sensoren, FET) als auch zur Kontaktierung von unterschiedlichen Bauelementen genutzt werden. Dieses Projekt hat (i) die Entwicklung neuer Synthesestrategien für 1D Systeme und (ii) deren Charakterisierung im Bezug auf funktionelle Eigenschaften (elektrisch, optisch, thermisch, katalytisch) zum Ziel. Zur Synthese von Nanodrähten unterschiedlicher Zusammensetzung wurde chemische Gasphasenabscheidung eingesetzt, da durch Verwendung metallorganischer Vorstufen eine Vielzahl von Materialien bei moderaten Temperaturen synthetisiert werden kann. Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass durch CVD qualitativ hochwertige (einkristalline) Nanodrähte in großer Quantität hergestellt und zudem eine exzellente Durchmesserkontrolle erreicht werden kann. Weiterhin wurden Zinnoxidnanodrähte als Templat zur Synthese komplexerer Materialien verwendet. Darüber hinaus soll die Integration von Nanodrähten in reale Bauteile verwirklicht und Wege zur zerstörungsfreien Nanokontaktierung entwickelt werden. Durch Zersetzung der molekularen Vorstufe, $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, können Zinnoxidnanodrähte (SnO_2) mit variablem Durchmesser (30-1000 nm) hergestellt werden. Diese zeigen eine durchmesserabhängige Photoleitfähigkeit. Durch UV-Bestrahlung kann zwischen geringem und höherem Widerstand geschaltet werden. Die Verwendung der Drähte als Substrat erlaubte die Erzeugung von Vanadiumoxid/Zinnoxid-Heterostrukturen, welche die Eigenschaften der SnO_2 Wirtsstruktur beeinflussen. Untersuchungen der Nanodrahtschichten bezüglich der gassensorischen Eigenschaften gegenüber Alkohol zeigen ein schnelles Ansprechverhalten und darüber hinaus vielversprechende Sensitivitätswerte. Zur Detektion von bestimmten Ethanolkonzentrationen wurde ein Gerät entwickelt, welches mit SnO_2 Nanodrahtschichten betrieben wird. Sensorische Untersuchungen beinhalten ebenso Testreihen mit anderen Gasen (z.B. CO).

One-dimensional Nanostructures as Gas-sensitive Devices

One-dimensional (1D) oxide nanostructures are promising components for the production of electrical and optical devices. They could be used as functional surface-active materials (e.g. sensors, FET) and for the inter-

connection of different components. This project focuses (i) the development of new synthesis strategies for 1D systems and (ii) their characterization in terms of functional properties (electrical, optical, thermal, catalytic). Chemical vapor deposition (CVD) is used in this project for the nanowire synthesis of various compositions because its combinations with molecular precursors enables the production of different materials at moderate temperatures. Our investigations showed the potential of CVD technique to obtain high quality (single crystal) NWs in high quantity and to achieve diameter control. In addition, we showed that NWs can act as substrates for the synthesis of heterostructures. Another goal of this project is the integration of NWs in devices and bonding of nanostructures without any damage. Tin oxide nanowires of variable diameters (30-1000 nm) were synthesised by decomposition of a molecular source, $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$. The NWs showed a diameter-dependent photo-conductance, which can be switched between high and low conduction states by UV illumination. Vanadium oxide / tin oxide heterostructures were obtained by decomposition of a second molecular precursor, $[\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$, whereby tin oxide acted as a template. This modification of SnO_2 NWs affected their properties. Tin oxide NW films showed fast response for the detection of ethanol and promising sensitivity values. For the detection of different ethanol concentrations we created a device based on tin oxide NW films. In addition, sensing properties for other gases like CO are currently under investigation.

Einleitung

Der Widerstand von metalloxidbasierten Halbleitern (MOS = Metal Oxide Semiconductors) ist stark von der umgebenden Atmosphäre abhängig. Deshalb werden diese Materialien unter anderem als aktive Komponenten in der Sensorik verwendet. Eine Chemi- bzw. Physiosorption von Molekülen an der Oberfläche dieser Nanostrukturen verursacht eine Raumladungszone mit positiver Ladung (Verarmungszone). Als Signal zur Detektion gasförmiger Verbindungen verwendet man die Änderung der Oberflächen- bzw. Volumenleitfähigkeit während einer Gasadsorption an der Halbleiteroberfläche. Desorbiert diese Spezies, wird wieder der Ausgangswert des Widerstands erhalten, woraus sich der Einsatz in widerstandsbasierten Sensoren erklärt. Die Verwendung von eindimensionalen Metalloxidnanostrukturen bietet eine interessante Möglichkeit die Sensitivität (sub-ppm-Bereich) und Selektivität (Verminderung bzw. Unterdrückung von Querempfindlichkeiten) von Sensoren zu steigern. Die Herstellung oxidischer Nanodrähte bzw. Nanorods erfolgt meist durch Hochtemperatursublimation oder chemischen Transport des Materials in einem Gasstrom, wobei die Morphologie stark von der Kondensationstemperatur, dem Prozessdruck und der

Gaszusammensetzung abhängt. Die hier vorgestellte Syntheseroute verwendet flüchtige metallorganische Precursoren, die durch Zersetzung auf einer heißen Substratoberfläche die erwünschten Festphasen erzeugen. Dabei sind geringere Temperaturen notwendig, um einkristallin hochwertige Materialien in hoher Quantität herzustellen, welche als potentielle Bausteine zur Erstellung von Nanobauteilen genutzt werden können.

Zielsetzung

Durch chemische Gasphasenabscheidung sollen Metalloxidnanodrähte mittels Kombination von Katalysator unterstützter Gasphasensynthese und dem Einsatz von molekularen Vorstufen hergestellt werden. Die Auswahl des Materials erfolgte unter dem Gesichtspunkt der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von SnO_2 , welches durch Dotierungen auf spezielle Anforderungsprofile angepasst werden kann (z. B. Touchscreens, Sensoren). Die Synthese einkristalliner Nanodrähte soll erweitert und die Einsatzmöglichkeiten als sensorisch aktives Material in einem Alkoholsensor gezeigt werden. Des Weiteren wird angestrebt Kombinationen von Heterostrukturen herzustellen, z. B. Zinnoxid-Vanadiumoxid-Nanodrähte, welche zur gezielten Modulation der Grenz- bzw. Oberflächeneigenschaften dienen sollen.

Ergebnisse

Zur Erzeugung von Zinnoxid-Nanostrukturen wurde eine molekulare Verbindung, $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, verwendet welche durch CVD in tetragonales SnO_2 überführt wird. Die Verwendung von Gold als Katalysator bewirkt ein Wachstum von Zinnoxidnanodrähten nach dem VLS-Mechanismus. Hierbei ist es möglich den Durchmesser der entstehenden Drähte kontrolliert zu variieren wobei lediglich moderate Synthesetemperaturen benötigt werden. Diese Kontrolle der radialen Dimensionen erfolgt durch Verwendung geeigneter Katalysatorpartikel vorgegebener Größe. Hierbei gelang die Synthese von Nanodrähten im Bereich von durchschnittlich 30 nm bis 1 μm . Durch TEM-Untersuchungen konnte die Präsenz einer amorphen Hülle ausgeschlossen werden und scharfe SAED-Diagramme zeigten den defektfreien einkristallinen Aufbau des Materials. Die regioselektive Synthese von Nanodrähten konnte durch das gezielte Aufbringen des Katalysators gesteuert werden. Diese so hergestellten Zinnoxiddrähte können wiederum als Templat für die Herstellung von Heterostrukturen verwendet werden. Durch Zersetzung einer zweiten metall-

organischen Vorstufe, $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, konnten unter spezifischen Parameterkombinationen entweder VO_x -Nanokristalle oder VO_x -Nanodrähte erzeugt werden (Bild 1a + b). Die VO_x -Nanodrähte sind einkristallin und sind entweder parallel zur Zinnoxid-Wirtsstruktur oder senkrecht dazu orientiert. Durch Nachbehandlung unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken sollte sich die Phase des Vanadiumoxids spezifisch einstellen lassen, woraus Einflüsse auf die elektronische Struktur an den Grenzflächen resultieren [Metall-Halbleiter- (VO_2/SnO_2) bzw. Halbleiter-Halbleiter-Heterostruktur ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$)]. Die Auswirkungen solcher Heterostrukturen auf die Photoleitfähigkeit zeigen, dass im Vergleich zu reinen SnO_2 -Nanodrähten SnO_2 - VO_x -Systeme eine Blauverschiebung erhalten wird (Bild 1c). Hierbei könnte das Vanadiumoxid als potentieller Elektronendonator dienen und damit die Bandstruktur des Zinnoxids beeinflussen, was die Auswirkungen auf die Leitfähigkeit widerspiegelt.

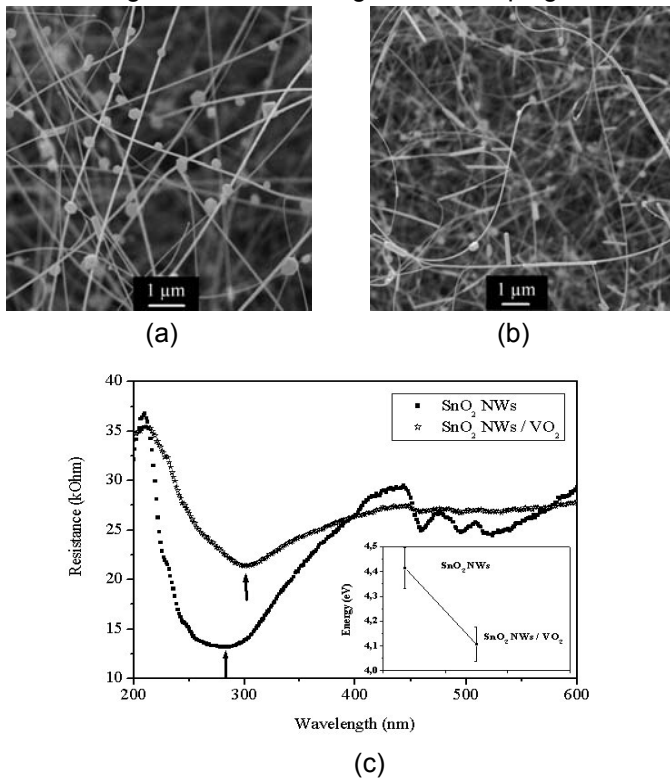


Bild 1: SnO_2 -Nanodrähte mit a) VO_x Nanokristallen sowie b) VO_x -Nanodrähten und c) unterschiedliche Photoleitfähigkeit von SnO_2 und SnO_2/VO_x Nanodraht-Heterostrukturen.

Figure 1: SnO_2 nanowires decorated with a) VO_x nanocrystals and b) VO_x NWs as well as c) different photo-response of SnO_2 and SnO_2/VO_x NW heterostructures.

Es wurde vorab gezeigt, dass einzelne nanodrahtbasierte Mikrobauteile, SnO_2 -Nanodrähte auf vorgefertigten Goldelektroden, durch ultraviolettes Licht (UV) als Photoschalter verwendet werden können (Small, 1, 713, 2005; MRS Fall Meeting 05 Proceedings, akzeptiert). Dieser Effekt beruht auf (i) der Entfernung oberflächlich

gebundener Sauerstoffspezies (O^{2-} , O_2^- und O_2) sowie (ii) der Anregung von Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband. Beide Effekte erhöhen hierbei die Leitfähigkeit des halbleitenden Materials. Durch An- und Ausschalten der UV-Quelle kann zwischen Zuständen hoher und niedriger Leitfähigkeit geschaltet werden. Darüber hinaus wurde das sensorische Verhalten der hergestellten Zinnoxid-Nanodraht-Beschichtungen untersucht. Das Ansprechverhalten gegenüber Ethanol liegt bei wenigen Sekunden und eine Sensitivität ($S = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$) von bis zu $S = 7$ wurde erhalten. Auf dieser Grundlage entwickelten wir einen Alkoholsensor, welcher so eingestellt werden kann, dass durch die Leitfähigkeitsunterschiede der sensorisch aktiven SnO_2 -Nanodrähte unterschiedliche Alkoholkonzentrationen detektiert werden können (Bild 2). Analoge Versuchsreihen werden momentan mit unterschiedlichen Gasen (z.B. CO) durchgeführt und diese Versuche werden zudem eine Optimierung der Selektivität und Sensitivität beinhalten. Darüber hinaus werden Anstrengungen unternommen, mit Hilfe von Einzeldrähten einen Sensor aufzubauen, was es ermöglichen sollte die Sensitivität und Selektivität enorm zu steigern. Hierfür müssen einzelne Drähte kontaktiert und im Anschluss elektrisch charakterisiert werden. Diese Arbeiten werden in Zusammenarbeit mit einer Gruppe der Universität Barcelona durchgeführt.

Der Prototyp eines nanodrahtbasierten Alkoholsensors (Bild 2) wurde auf der Hannover-Messe 2006 präsentiert, womit ein grundlegender Teil des Forschungsziels demonstriert werden konnte. Die Weiterentwicklung der Sensoren wird auch in Zukunft im Focus dieser Forschungsaktivitäten stehen.

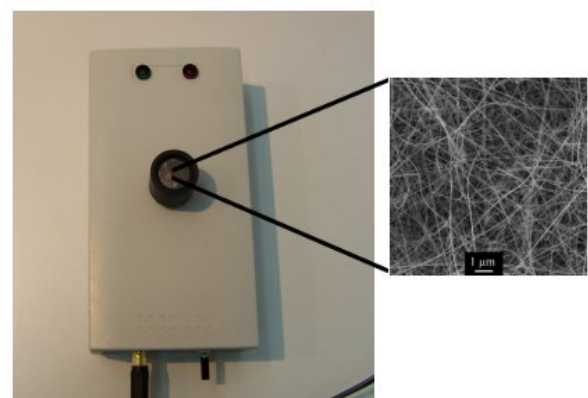


Bild 2: SnO_2 nanodraht-basierter Alkoholsensor.

Figure 2: SnO_2 NW based alcohol sensor.

Bearbeiter: S. Barth
H. Shen
S. Mathur

Förderung: DFG, Sonderforschungsbereich 277, Grenzflächenbestimmte Materialien

2.3.5 Magnetische Kolloide durch thermische Zersetzung molekularer Alkoxide

Der Sol-Gel-Prozess ist eine häufig genutzte Methode zur Herstellung verschiedener Metalloxide. Allerdings sind die erhaltenen Produkte meist amorph und müssen bei hohen Temperaturen calciniert werden. Solvothermal- und Hydrothermalmethoden liefern dagegen überwiegend kristalline Produkte. Der Einsatz von Alkoxiden als Ausgangsverbindungen ist hierfür häufig dokumentiert. Erste Versuche zur Herstellung magnetischer nanoskaliger Oxide der allgemeinen Formel $M'Fe_2O_4$ ($M' = Mg^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$) wurden im Januar 2005 unternommen. Es wurden hierzu heterobimetallische Alkoxide der Zusammensetzung $M'Fe_2(O^tBu)_8$ hergestellt. Die Alkoxide wurden dabei zunächst in einer Mikroemulsion ausgefällt und zur Herstellung kristalliner Partikel hydrothermal nachbehandelt. Alternativ erfolgte die thermische Zersetzung der Precursorverbindungen in einem geeigneten hochsiedenden Lösemittel bei Temperaturen $> 250^\circ C$. Die mittels beider Methoden erhaltenen Pulver wurden mittels TEM und XRD untersucht.

Magnetic Colloids by Thermal Decomposition of molecular Alkoxides

The sol gel process is a widely used method for the preparation of different metal oxides, however the obtained powders are generally amorphous and require calcinations at elevated temperatures to induce crystallisation. On the other hand, solvothermal and hydrothermal methods allow producing very crystalline powders. Metal alkoxides are commonly used for this purpose. First attempts to synthesize nanoscaled magnetic oxides with the general composition $M'Fe_2O_4$ ($M' = Mg^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$) were started in January 2005. For this purpose hetero-bimetallic alkoxides $M'Fe_2(O^tBu)_8$ were hydrolyzed via microemulsion method and crystallized by hydrothermal treatment. In an alternative approach we decomposed the precursor component at elevated temperatures ($>250^\circ C$) in a suitable high boiling solvent. Powders obtained by both methods were analyzed by TEM and XRD-analysis.

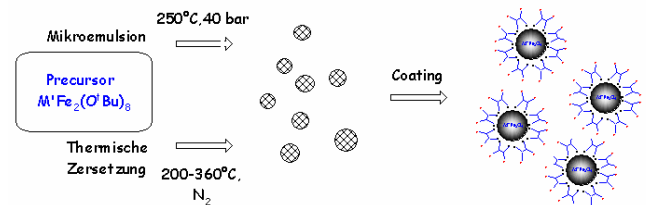
Einleitung

Magnetische Flüssigkeiten oder Ferrofluide sind kolloidale Suspensionen, die magnetische nanoskalige Teilchen (meist Magnetit Fe_3O_4) enthalten, welche durch Anbindung eines geeigneten Oberflächenmodifikators in einer Trägerflüssigkeit dispergiert sind. Durch starke Magnetfelder können Ferrofluide bewegt oder auch räumlich fixiert werden. In der Praxis werden Ferrofluide zur Lagerung rotierender Wellen oder als magnetische Druckertinten eingesetzt. Neuere Einsatzmöglichkeiten liegen vor allem im Feld der Biotechnologie bzw. der

Biomedizin. Sie spielen dabei, mit einer hydrophilen Hülle versehen, eine Rolle in der Krebstherapie (Hyperthermie) als auch in der medizinischen Diagnostik (MRI). Die Qualitätsanforderung an diese Kolloide (Bioverträglichkeit, magnetische Eigenschaften, Beständigkeit) sind aus diesem Grund sehr hoch. Superparamagnetische Magnetit-Kolloide können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Im Allgemeinen werden dazu lösungsbasierte Methoden wie Fällung im wässrigen Lösemittel oder mechanische Verfahren wie Kugelmahlen verwendet. Alternative Verfahren gehen von metallorganischen Verbindungen, wie $Fe(CO)_5$ oder $Fe(AcAc)_3$ ($AcAc = Acetylacetonat$) aus, welche in einem hochsiedenden Lösemittel zersetzt werden. Diese Methode erlaubt die Herstellung hochkristalliner monodisperser Systeme. Allerdings ist die Darstellung bimetallischer Systeme schwierig, da die Reaktivität bzw. unterschiedliche thermische Stabilität der einzelnen Komponenten beachtet werden muß, da sie meist zu Mischphasen und unerwünschten Nebenprodukten führt. Aus diesem Grund bietet sich die Verwendung einer einzigen reaktiven Precursorkomponente an, welche alle Elemente in definierter Zusammensetzung enthält.

Zielsetzung

Ziel unserer Untersuchungen war zunächst die Entwicklung eines allgemein anwendbaren Prozesses, der es möglich macht möglichst viele der in der CVD-Abteilung entwickelten mehrkernigen Alkoxidverbindungen als Precursoren zur Partikelherstellung zu verwenden. Zwei Methoden standen dafür zur Auswahl. Zunächst die Fällung der Alkoxide in einer Wasser in Öl Mikroemulsion mit AOT bzw. Brij30 als Surfactant und die thermische Nachbehandlung unter Hydrothermalbedingungen, sowie die direkte thermische Zersetzung in einem hochsiedenden Lösemittel (Schema 1).



Schema 1: Methoden zur Partikelsynthese mittels Alkoxiden
Scheme 1: Methods for particle synthesis by use of alkoxides

Da zur thermischen Zersetzung bimetallischer Alkoxide ($M'Fe_2(O^tBu)_8$ $M' = Mg^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$) noch keine

Untersuchungen angestellt wurden, sollte zunächst ein Screening der zur Verfügung stehenden Lösemittel (Tri-octylamin, Trioctylphosphin, Trioctylphosphinoxid, Dodecylamin, Docosan, Benzylether) im Hinblick auf Precursorlöslichkeit, Preis und Giftigkeit erfolgen. Ziel der durchgeführten Arbeiten war es magnetische Nanopartikel mit enger Partikelgrößenverteilung und bestimmter Oberflächenfunktionalität zu erzeugen.

Ergebnisse

Vielversprechende Ergebnisse liessen sich bisher für die Systeme Fe_3O_4 , sowie CoFe_2O_4 erzielen. Die über thermische Zersetzung hergestellten Partikel zeigten eine hohe Kristallinität bei einer durch statistische Auswertung von TEM-Aufnahmen ermittelten durchschnittlichen Partikelgröße von 8 nm. Durch Variation von Lösemitteltemperatur im Bereich von 250-360 °C und Zeit 30 min bis 12 h konnte die Partikelgröße im Bereich von 8-20 nm variiert werden. Höhere Temperaturen über einen längeren Zeitraum (> 12 h) resultieren in einer erhöhten Polydispersität der erhaltenen Teilchen. Durch die hohe Löslichkeit der Precursoren im unpolaren, aprotischen Lösemittel war es möglich auch größere Mengen kostengünstig herzustellen, wobei der

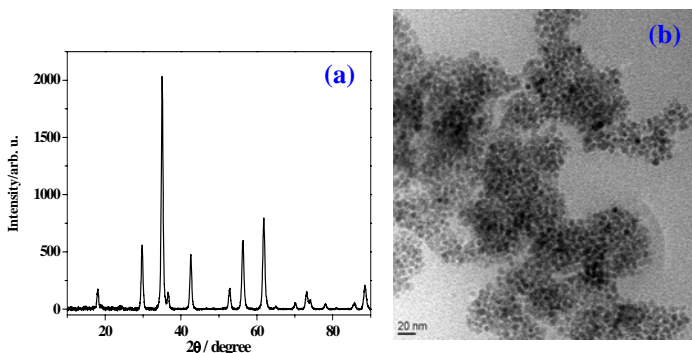


Bild 1: (a) Röntgendiffraktogramm und (b) TEM Aufnahme der hergestellten Fe_3O_4 - Partikel

Figure 1: (a) XRD pattern and (b) TEM micrograph of the Fe_3O_4 particles

limitierende Faktor in der Herstellung der Precusorkomponente liegt. Mittels Mikroemulsionsverfahren gelang ebenfalls die Herstellung kristalliner Eisenoxidpartikel, allerdings trat hier eine breitere Partikelgrößenverteilung auf. Zudem konnten von sphärischen Partikeln abweichende Geometrien (hexagonale Strukturen) erhalten werden (Bild 2). War es in der vorliegenden Arbeit das Ziel möglichst kristalline magnetische Partikel herzustellen, ist zukünftig geplant die verwendeten Precursoren so zu modifizieren, dass sie sowohl die phasenbilden

den Komponenten, als auch den zur Stabilisierung der Partikel notwendigen Liganden enthalten (Schema 2). Hauptaugenmerk soll hierbei auf der gezielten Modifizierung der Oberfläche mit funktionellen Gruppen liegen.

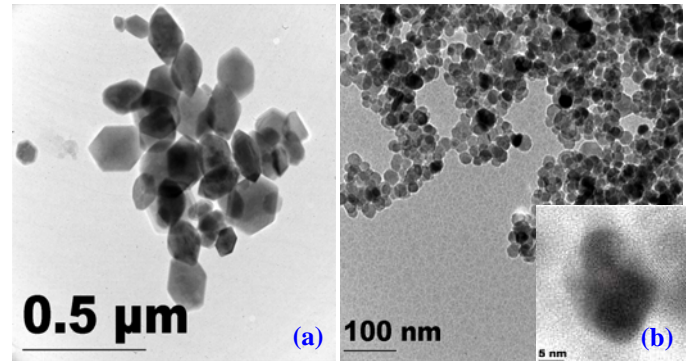
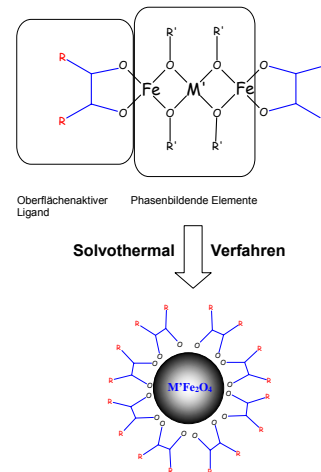


Bild 2: TEM Aufnahme der über Mikroemulsion hergestellten Fe_3O_4 - Partikel (a) mit Brij30 als surfactant (b) nach Zugabe von N_2H_4

Figure 2: TEM micrograph of Fe_3O_4 particles prepared via microemulsion technique (a) with Brij30 surfactant (b) after addition of N_2H_4



Schema 2: Precursormodifikation zur Partikelstabilisierung

Scheme 2: Precursor modification for particle stabilization

Bearbeiter: C. Cavelius
S. Mathur

Förderung: Volkswagen Stiftung (I/79 332)

2.3.6 Funktionalisierung von Keramikmembranen mittels chemischer Gasphasenabscheidung für den Einsatz in Gasseparationsprozessen

Herstellung und Charakterisierung von $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ Keramikmembransystemen

Rissfreie ZrO_2 Membranen konnten unter Einsatz der metallorganischen Vorstufe $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ im Liquid-

Injection-CVD-Prozess hergestellt werden. Dabei führte die thermische Zersetzung des Precursors im CVD-Prozess zu der Abscheidung nanoporöser Zirkondioxid-Schichten auf makroporösen Aluminiumoxid-Trägermembranen. Erste Tests mittels Permporometrie machen deutlich, dass die zusätzliche Zirkoniumdioxid-Schicht in Abhängigkeit der Wahl der Prozessparameter einerseits Einfluss auf die Gasdurchlässigkeit der Membranen zeigt, andererseits eine gezielte Einstellung der Porengröße in dem Membransystem erlaubt.

Fabrication and Characterization of Al₂O₃ / ZrO₂ Ceramic Membrane Systems

Crack free ZrO₂ membranes have been synthesized by gas phase deposition using Zr(O^tBu)₄ as precursor. Its thermal decomposition in the liquid-injection CVD led to a nanoporous ZrO₂ layer on the surface of macroporous Al₂O₃ supports. Permporometry tests showed that the additional zirconia layer influenced the gas flux through the membrane in dependence of the CVD process parameters and resulted in a reduction of the total pore volume.

Einleitung

Anorganische, mikroporöse Membranen sind aufgrund ihrer Selektivität bezüglich der Permeabilität unterschiedlicher Gase für Anwendungen in der Separationstechnik von großer Bedeutung, insbesondere bei hohen Temperaturen oder in chemisch aggressiver Umgebung. Allerdings beschränkt gerade die Forderung nach Anwendbarkeit der Membranen unter extremen Bedingungen die Auswahl an geeigneten Materialien. Hier zeichnet sich nun Zirkoniumdioxid, ZrO₂, aufgrund seiner guten mechanischen Belastbarkeit, thermischen Stabilität und chemischen Beständigkeit als geeignete Keramik für mesoporöse und mikroporöse Membranen aus. Die Herstellung keramischer Membranen erfolgt zurzeit bevorzugt über Sol-Gel-Prozesse ausgehend von suspendierten kolloidalen Partikeln. Die chemische Gasphasenabscheidung erlaubt es, ausgehend von metallorganischen Molekülen die Porengröße durch Materialabscheidung in den Poren sowie auf der Oberfläche der Membran zu reduzieren und somit die Porengrößenverteilung gezielt einzustellen.

Zielsetzung

Ziel dieses, in Zusammenarbeit mit SINTEF Technologies (Oslo, Norwegen) durchgeführten, Projektes ist die gezielte Einstellung der Porengröße in Membransystemen durch Kombination dreier Komponenten unterschiedlicher Porosität. Trägermaterial ist eine makroporöse α -Aluminiumoxid-Membran, die über Slip-Casting-

Verfahren von SINTEF Technologies hergestellt wird und im Anschluss über Dip-Coating mit einer feinporigeren γ -Al₂O₃-Schicht überzogen wird. Mittels Liquid-Injection-CVD wird schließlich eine ZrO₂-Schicht aufgebracht, die eine deutlich geringere Porengröße als die Trägermembran aufweist und somit zu einer Verringerung der Porengröße im Membransystem beiträgt. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Permporometrie sowie die Untersuchung der Membransysteme bezüglich ihrer Separations-eigenschaften erfolgt dabei in Kooperation mit SINTEF Technologies.

Ergebnisse

Zur Abscheidung der ZrO₂-Schichten auf den Al₂O₃-Trägern wurde die metallorganische Verbindung Zr(O^tBu)₄ gewählt, welche sich durch einen ausreichenden Gasdruck, Stabilität in der Gasphase und die von Beginn an vorhandene Zr-O-Bindung, die eine Bildung von Zirkoniumdioxid schon bei niedriger Temperatur begünstigt, auszeichnet. Die thermische Zersetzung des Precursors und das damit verbundene Schichtwachstum wurden in Abhängigkeit der Substrattemperatur sowie der Einspritzfrequenz des Precursors untersucht.

Die Dicke der ZrO₂-Schichten und die Mikrostruktur des kompletten Membransystems wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Bild 1 zeigt einen Membranquerschnitt, der deutlich die unterschiedlichen Porengrößen der drei Komponenten erkennen lässt: die makroporöse α -Al₂O₃-Trägermembran, die mesoporöse γ -Al₂O₃-Zwischenschicht sowie die nanostrukturierte ZrO₂-Deckschicht. Die Einstellung der Prozessparameter ermöglichte die gezielte Steuerung der Schichtdicke. Die Dicke der mittels CVD abgeschiedenen ZrO₂-Schichten ist über die gesamte beschichtete Oberfläche konstant, wobei die Wachstumsrate 3 nm / min bei 1 Hz Einspritzfrequenz bzw. 12 nm / min im Fall von 2 Hz beträgt.

Untersuchungen im REM zeigten des Weiteren bei niedriger Frequenz eine sehr glatte und dichte Oberflächenstruktur der ZrO₂-Schicht ohne sichtbare Defekte wie Risse oder Hohlräume, während eine höhere Frequenz zu einer homogenen Mikrostruktur bestehend aus facettierten Körnern führt. AFM Untersuchungen zur Rauigkeit der Schichten bestätigten dies. Außerdem erlaubte die Variation der Substrattemperatur im Liquid-Injection-CVD-Prozess die Einstellung der abgeschiedenen Phase. Röntgenanalysen zeigten dass in allen Fällen ein Gemisch aus tetragonalem (*t*-Phase) und mo-

monoklinem (*m*-Phase) ZrO_2 vorliegt, wobei bei erhöhter Temperatur der Anteil der *m*-Phase zunimmt (Bild 2).

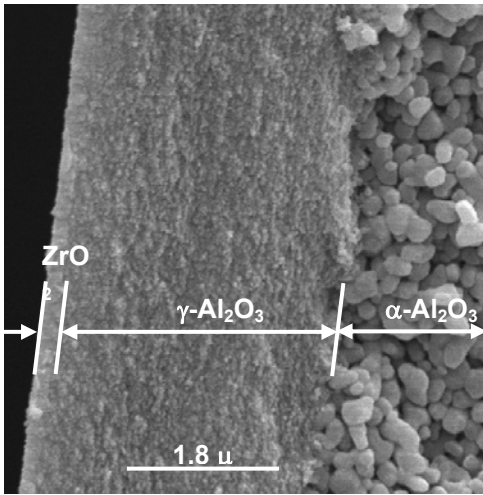


Bild 1: REM-Aufnahme eines Querschnittes durch das Membransystem.

Figure 1: SEM micrograph of a cross-section of the membrane system.

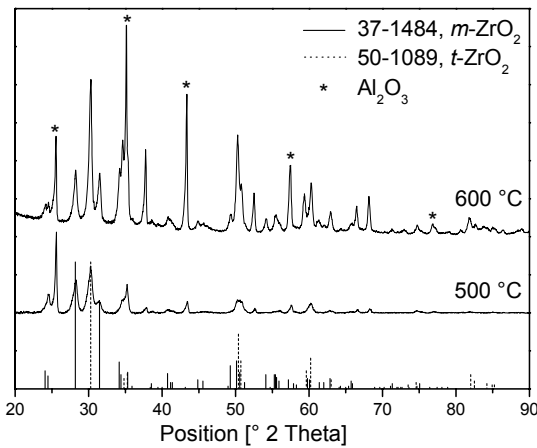


Bild 2: Röntgendiffraktogramme von ZrO_2 -Schichten in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur im CVD-Prozess.

Figure 2: XRD profiles of ZrO_2 layers deposited at different substrate temperatures.

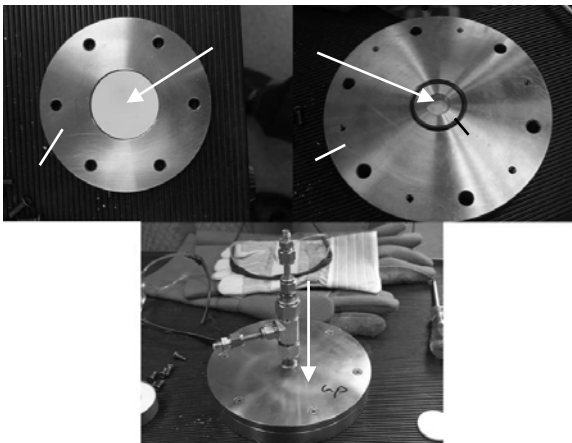


Bild 3: Versuchsanordnung zur Permporometrie.

Figure 3: Permporometry experimental set-up.

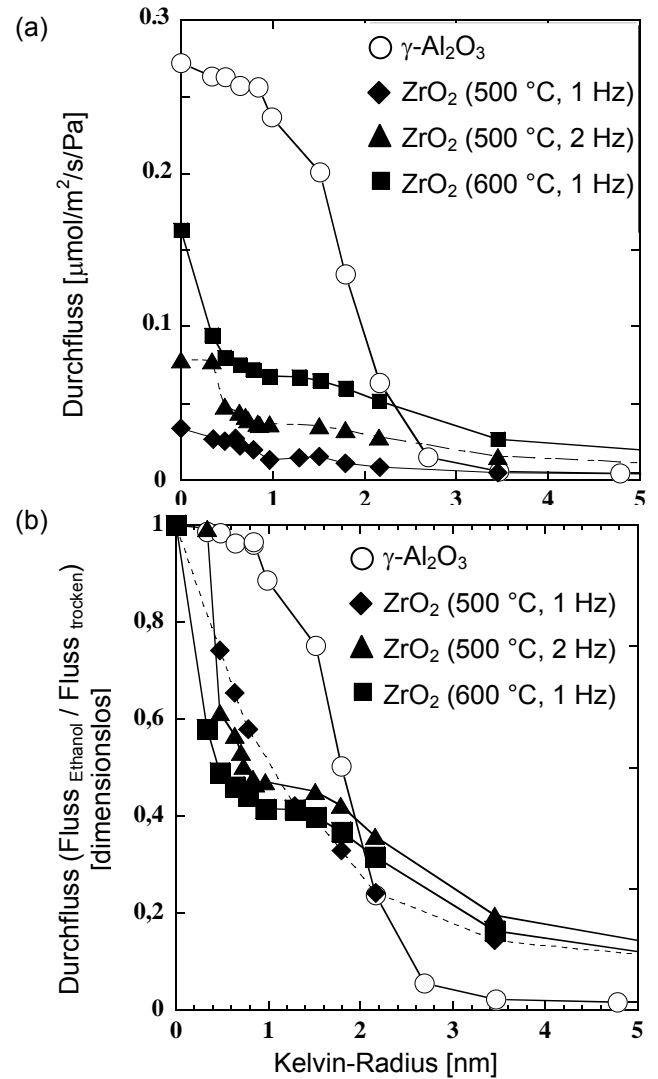


Bild 4: Porengrößenverteilung in mittels CVD abgeschiedenen ZrO_2 -Membranen im Vergleich zu einem unbeschichteten Al_2O_3 -Träger: (a) Durchfluss und (b) Durchflussverhältnis $Fluss_{Ethanol} / Fluss_{trocken}$ als Funktion des Kelvin Radius.

Figure 4: Pore size distribution of coated membranes (ZrO_2) as well as an uncoated Al_2O_3 -support: (a) permeance and (b) permeance ratio wet flux / dry flux as a function of Kelvin radius.

Bild 4 zeigt den gemessenen Stickstoffdurchfluss durch die Membranen mit steigendem Ethanolgasdruck. Der Fluss durch unbeschichtete Aluminiumoxid-Träger lag im Bereich von $3 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$. Die mittels Liquid-Injection-CVD aufgetragene ZrO_2 -Schicht bewirkte eine Verminderung des Durchflusses auf 10-50 % des Wertes für den unbeschichteten Aluminiumoxid-Träger. Dabei konnte eine Korrelation zwischen Abfall des Gasflusses und der Dicke sowie der Dichte der Schicht und somit der Parameterwahl im CVD-Prozess beobachtet werden (Bild 4a). Wie aus Bild 4b ersichtlich ist, lagen die meisten Poren des unbeschichteten Al_2O_3 -Trägers im Bereich von 1,0–2,7 nm. Es ist allerdings zu beachten, dass es sich bei den hier

genannten Porengrößen um Kelvin Radien handelt, die kleiner als die tatsächlichen Porenradien sind, da die Dicke der adsorbierten Schicht nicht berücksichtigt wurde. Permporometrie-Messungen an den mittels chemischer Gasphasenabscheidung modifizierten Membransystemen ergaben des Weiteren, dass etwa 50 % des Stickstoffflusses durch Poren mit einem Kelvin Durchmesser von $< 1 \text{ nm}$ erfolgte. Es wurde demnach gezeigt, dass durch die Beschichtung mit nanoskaligen Zirkoniumdioxid-Filmen mittels Liquid-Injection-CVD eine Verringerung des Porendurchmessers der Aluminiumoxid-Träger erreicht werden konnte.

Bearbeiter: E. Hemmer
S.Mathur

Förderung: NATO-CLG Programm (No. 979756)
DAAD 313-PPP-N4-IK

2.3.7 Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA, XPS): Beispiele für Elementare und chemische Bindungsanalyse

In diesem Abschnitt sollen beispielhaft die speziellen Besonderheiten und Vorteile der ESCA im Vergleich zur herkömmlich eingesetzten Elementanalyse EDX, dargestellt werden. In den beschriebenen Beispielen wird anhand von durchgeführten Messungen das Potential der Methode durch die strategische Kombination mit der elektronenmikroskopischen Analyse aufgezeigt. Die oberflächen-sensitive Methode spielt dabei eine entscheidende Rolle in der Entwicklung und Charakterisierung von neuen, funktionellen Materialien.

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA, XPS): Examples of Elemental and Chemical State Analyses

In this section, we intend to introduce the special features of ESCA in comparison to EDX, which is commonly used in the elemental analysis of materials. Examples described here demonstrate the potential of this analytical tool. Combination of the ESCA analysis with electron microscopy provides a deeper insight in the material composition. This surface-sensitive method plays an important role in the development of new functional materials.

Einleitung

Die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA) benutzt, wie das XRD-Verfahren, einen Röntgenstrahl für die Charakterisierung der Probe. Für die Untersuchung werden dabei die von der Probe emittierten Photoelektronen analysiert

(Bild 1). Die X-Ray Photoelektronenspektroskopie erlaubt die Identifizierung der chemischen Zusammensetzung und des Oxidationszustandes der untersuchten Materialien. Obwohl die Eindringtiefe der Strahlung mehr als $1 \mu\text{m}$ beträgt und in diesem Wechselwirkungsvolumen alle Elektronen aktiviert werden, gelangen elastisch gestreute Photoelektronen nur aus dem oberflächennahen Bereich ($\sim 10 \text{ nm}$) ohne Energieverlust in den Detektor (Bild 1), wodurch die Oberflächen-sensitivität dieser Methode bestimmt wird. Durch den Einsatz von Ionensputtern ist es möglich, in Tiefenprofilen die Elementverteilung und den Oxidationszustand der Proben zu charakterisieren.

Die Vorteile der XPS gegenüber anderer Untersuchungsmethoden sind:

- Identifikation von chemischen Elementen (ausgenommen H und He)
- Quantitative Aussagen über Zusammensetzung
- Bestimmung von chemischen Zuständen: Bindungen, Oxidationsstufen
- Tiefenprofile der Elementverteilung

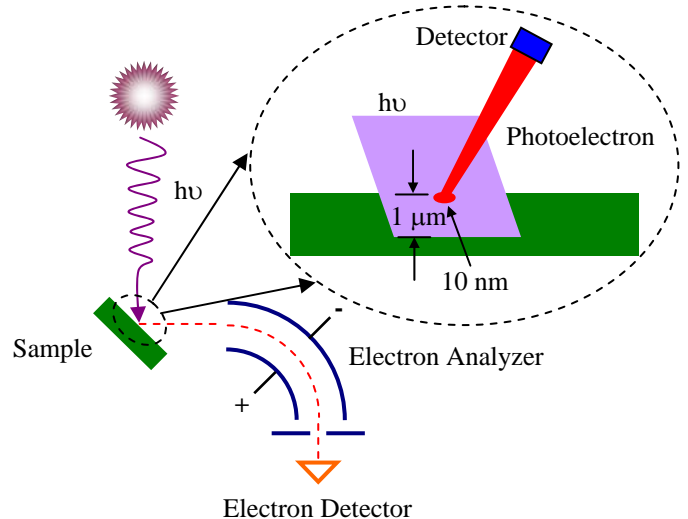


Bild 1: Funktionsschema und Oberflächencharakteristik der XPS-Methode.

Figure 1: Scheme of principle and surface characteristic features of XPS method.

Zielsetzung

Anhand von zwei Beispielen aus aktuellen Forschungsprojekten soll im Folgenden belegt werden, wie die XPS-Methode bei F&E Aktivitäten des INM unterstützend eingesetzt werden kann. Zum einen konnte dabei von neuartigen Nanostrukturen die Zusammensetzung und Phase identifiziert werden und zum anderen das funktionelle bzw. katalytische Verhalten von

Easy-to-Clean-Schichten charakterisiert werden. Die erzielten Ergebnisse zeigen auf, dass XPS eine wichtige analytische Methode und eine wertvolle Ergänzung zu den am Institut vorhandenen analytischen Möglichkeiten darstellt.

Ergebnisse

Untersuchung der Mikrostruktur von Ge/Si-C-N Nanodrähten

Eindimensionale Heterostrukturen, z.B. Kern-Schale oder Superlattice-Strukturen, sind sehr wichtige Bauelemente für Anwendungen in nanoskaliger Elektronik oder optischer Kommunikation. Für Halbleiterwerkstoffe, wie etwa Si oder Ge, ist die räumliche Ausdehnung des gebundenen Elektronen/Loch-Paares (Exziton) normalerweise begrenzt auf 5 bis 25 nm, wodurch deren technische Herstellung eine besondere Herausforderung wird. Des Weiteren ist die Oberflächenpassivierung und -modifizierung der Si und Ge Nanodrähte von Notwendigkeit, da die reinen Verbindungen in normaler Umgebung sehr leicht angegriffen werden und deren Leitfähigkeit durch Oxidationseffekte und Photonenwechselwirkung sehr stark beeinflusst werden. Daher ist es notwendig, chemisch und mechanisch stabile Schutz- bzw. Isolationsmaterialien für die Nanowires zu entwickeln.

Die Mikrostruktur von Ge/Si-C-N (GS) Nanowires, welche über den CVD-Prozess hergestellt wurden, ist mittels XRD, REM und TEM-Analyse systematisch untersucht worden. Durch XRD Phasenanalyse war jedoch nur kristallines Germanium nachzuweisen. Mittels der analytischen Möglichkeiten der XPS-Untersuchung konnte nicht nur die exakte Elementverteilung (Ge, Si, C und N) sondern auch die chemische Zusammensetzung, sowie die Bindungsverhältnisse bestimmt werden.

Nanodrähte der Zusammensetzung Ge/Si-C-N werden durch Abscheidungen der chemischen Vorstufe $[\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ im Temperaturbereich 750-900 °C erhalten. Die XRD-Analyse ergab Reflexe, die zur kristallinen Phase des Ge und des Al_2O_3 Substrates zugeordnet werden konnten. Die erzeugten Drähte (Bild 2a) zeigten nur geringe Abweichung in der Größenverteilung und wiesen jeweils eine Kern-Schale-Struktur auf, wobei das Kernmaterial einkristallin und die Hülle aus einer amorphen Phase aufgebaut war. EDX-Untersuchungen wurden entlang des Durchmesser durchgeführt (Bild 2b). Die entsprechende Elementverteilung von Ge und Si

(Bild 2c) zeigt einen hohen Anteil an Ge im Kernbereich und eine Konzentration des Si in der Schale.

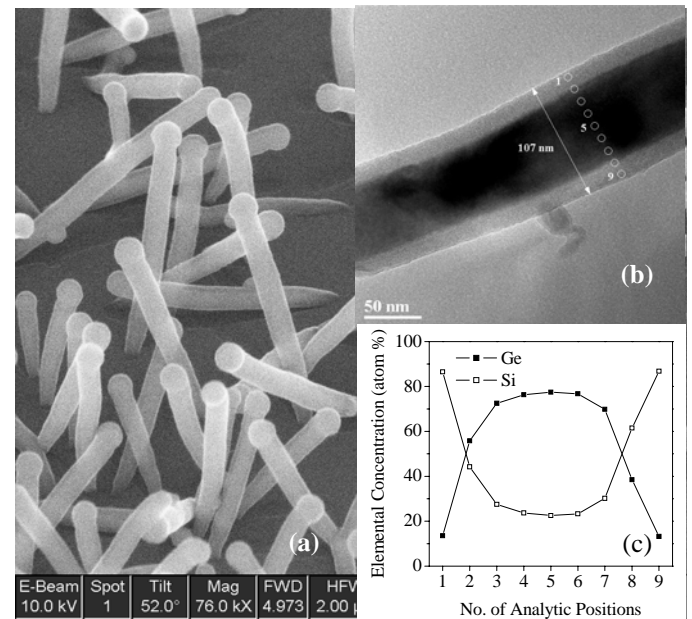


Bild 2: SEM- und TEM-Aufnahmen (a & b) von Ge/Si-C-N-Nanodrähten und (c) die zugehörige Verteilung der Elemente Ge und Si (EDX-Analyse).

Figure 2: SEM and TEM images (a & b) of Ge/Si-C-N nanowires and (c) the corresponding elemental distribution of Ge and Si (EDX analysis).

Durch XPS-Übersichtsmessungen, die an verschiedenen Stellen durchgeführt wurden, konnten die Elemente Ge, Si, N und C nachgewiesen werden. Es wurde eine hoch aufgelöste Untersuchung der Linien Ge 3d, Si 2p und N 1s durchgeführt, um die chemischen Bindungszustände der Elemente genauer darzustellen (Bild 3). Bezüglich der Untersuchung des Si-Anteils im Material ist die Auswertung wegen der hohen Peakbreite schwierig. Der Si 2p-Peak kann einer Si-X Phase mit amorpher Natur zugeordnet werden, da sich der Peak von dem eines SiO_x -Standards unterscheidet und nicht direkt identifiziert werden kann. Der vorhandene Stickstoff wird durch das N 1s Spektrum als einphasig klassifiziert. Der Kohlenstoffanteil kann in zwei Phasen gegliedert werden, zum einen Graphit (durch Verunreinigung organischer Bestandteile) und zum anderen einer carbidischen Phase.

Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, dass sich die amorphe Umhüllung aus der Verbindung Si-C-N zusammensetzt und das Kernmaterial aus einer reinen Ge-Phase besteht. Die ausgeprägte Verschiebung des Ge 3d-Peaks wird hervorgerufen durch die isolierende Wirkung der amorphen Hülle, die auch das Artefakt im Ge 3d-Spektrum bewirkt.

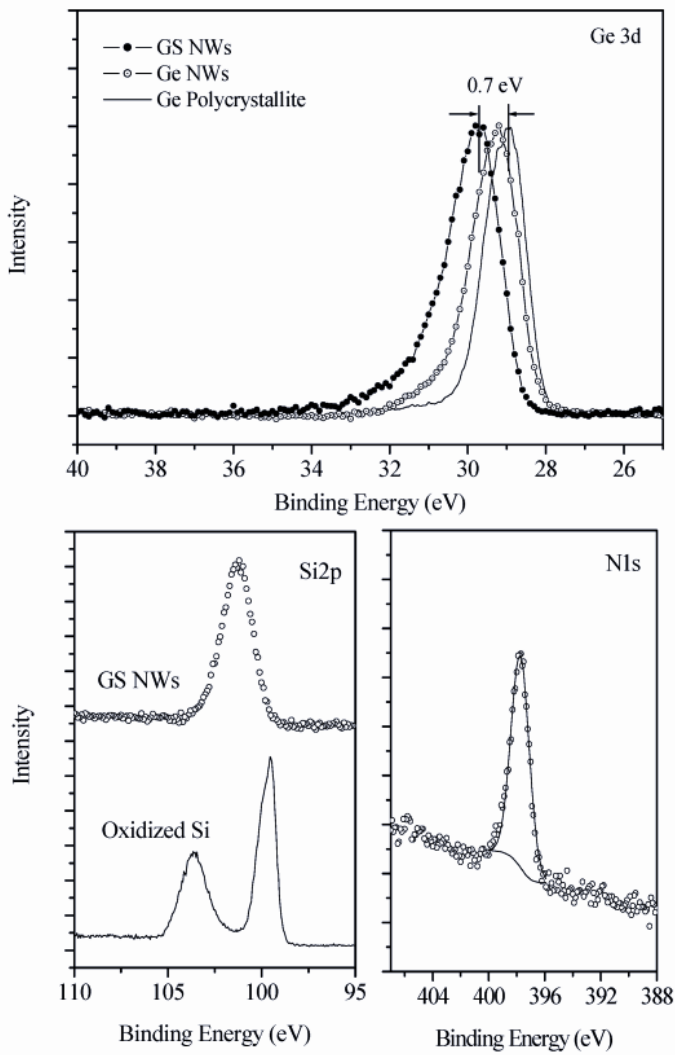


Bild 3: Hochoaufgelöste XPS-Spektren von Ge 3d, Si 2p und N 1s Linien.

Figure 3: High-resolution XPS spectra of Ge 3d, Si 2p and N 1s lines.

Untersuchung von Fluor-basierten Easy-to-Clean Materialien

Nanokomposite, die in lamellaren Dünnschichtstrukturen aus fluorierten Polymeren (CF₃) und multifunktionellen Nanopartikeln aufgebaut sind, erzeugen an ihrer Oberfläche selbstreinigende und superhydrophobe Effekte. Für den praktischen Einsatz solcher harten, fluorierten Schichten ist die exzellente Oberflächenwirkung eine Voraussetzung, jedoch besitzen solche Systeme aufgrund ihrer instabilen mechanischen und chemischen Eigenschaften immer noch erheblichen Entwicklungsbedarf.

Aus diesem Grund ist eine Optimierung durch Synthese-Analytik-Prozeduren erforderlich, die eine Anpassung und Verbesserung der Prozessparameter erlaubt. In diesem Zusammenhang hat das EDX-Verfahren den

Nachteil, dass es aufgrund der geringen energetischen Auflösung (~ 100 eV) schwierig ist zwischen den Elementen O und F zu unterscheiden. Wenn Stahl als Substrat eingesetzt wird, kommt es zu Überlappungen der Signale von F und Fe. Zudem sind die untersuchten Schichten meist sehr dünn, so dass das EDX-Spektrum durch Reflexe vom Substrat dominiert wird und nur geringe Information über die Beschichtung selbst erhalten wird.

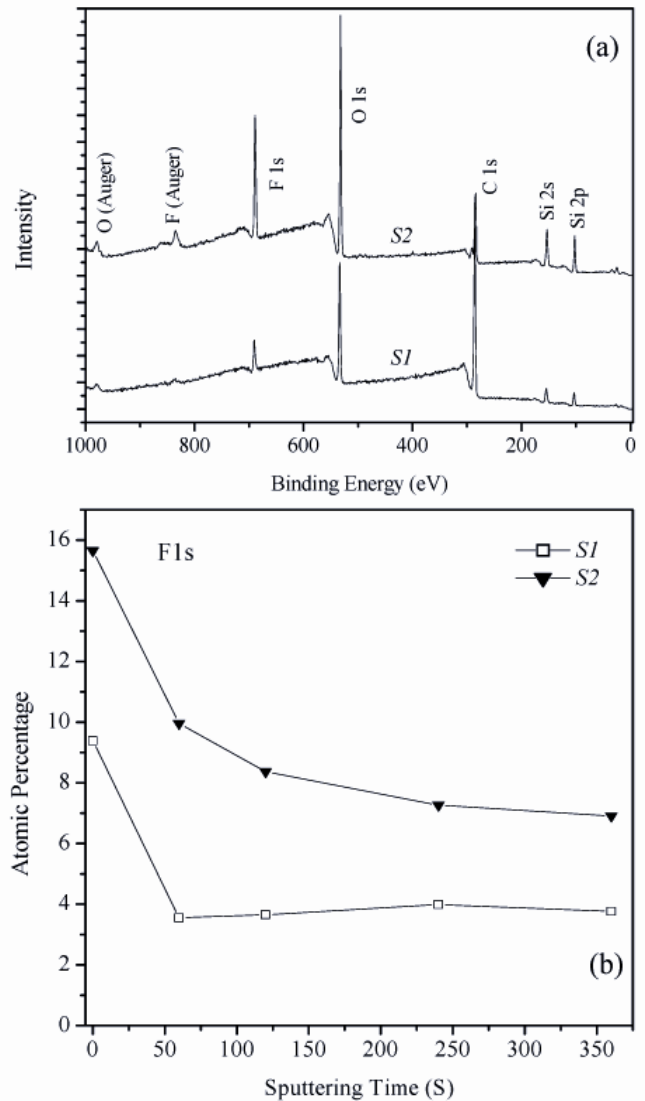


Bild 4: (a) Überblickspektrum und (b) Tiefenprofil von XPS-Analysen der Proben S1 und S2.

Figure 4: (a) Overview and (b) depth profile of XPS analysis on the S1 and S2 samples.

Durch die aufgeführten Beispiele soll gezeigt werden, dass XPS eine sehr nützliche und effektive Analysemethode für die Charakterisierung von neuartigen, nanostrukturierten Materialien sowie funktionellen Schichten, im Bereich der Grundlagenforschung und auch im

anwendungsorientierten Bereich, darstellt. Da die Entwicklung neuer Funktionsmaterialien eine Schlüsselrolle in der strategischen Ausrichtung des INM einnimmt, wird die Methode einen bedeutenden Beitrag, in der Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Struktur und Eigenschaften, für die Werkstoffentwicklung des INM leisten.

In den XPS-Überblickspektren zweier fluorierter Proben (Bild 4a) sind die Elemente C, O und F, aufgrund der erheblich besseren Energieauflösung des XPS (~ 0.8 eV) im Vergleich zum EDX, eindeutig voneinander getrennt zu erkennen. Des Weiteren können die Fluor-Signale auch in der Tiefenauflösung dargestellt werden, wodurch der hohe Fluoranteil an der Oberfläche deutlich wird. Dabei zeigt die Probe S2 einen höheren Gesamtanteil an F, womit die experimentelle Erkenntnis der höheren Katalysatoraktivität der Probe S2 im Vergleich zu S1 untermauert werden konnte (Bild 4b).

Bearbeiter: H. Shen
T. Rügamer
S. Mathur

Förderung: Institutionelle Förderung

2.3.8 Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material

Laufende Doktorarbeit

Alkoxide der Lanthanoide

Zur Herstellung von lanthanoidhaltigen Materialien, deren Bedeutung auf dem Gebiet der Materialwissenschaften aufgrund ihrer optischen und magnetischen Eigenschaften stetig an Bedeutung gewinnt, wurden neuartige Lanthanoidverbindungen synthetisiert und charakterisiert. Die erhaltenen Alkoxide des Typs $[\{Ln(O^tBu)_3\}_3 \cdot 2HO^tBu]$ ($Ln = Tb, Er, Pr$) wurden im Anschluss im CVD-Prozess sowie im Hydrothermalverfahren eingesetzt und die erhaltenen funktionellen Schichten beziehungsweise Nanopartikel hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Kristallinität und Morphologie charakterisiert. Die erhaltenen Lanthanoidmaterialien sind besonders hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften (Photolumineszenz) von Interesse, weshalb vor allem die gezielte Einstellung der lanthanoidhaltigen Phasen durch thermische Kristallisation sowie durch Laserstrukturierung näher untersucht wurde.

Lanthanide Containing Alkoxides

Current thesis

Lanthanide containing materials are gaining increasing interest in material science due to their outstanding optical and magnetic properties. Under this aspect new lan-

thanide compounds were synthesized and characterized. The alkoxides of general formula $[\{Ln(O^tBu)_3\}_3 \cdot 2HO^tBu]$ ($Ln = Tb, Er$ and Pr) were used in gas phase and in hydrothermal processes to produce functional thin films and nanoparticles, respectively that were analyzed with regard to composition, crystallinity and morphology. Due to the highly interesting optical properties (photoluminescence) of the lanthanide containing materials we focused on phase control by thermal crystallization and laser interference structuring.

Einleitung

Die Bedeutung lanthanoidhaltiger Phasen hat aufgrund ihres großen Anwendungspotentials in den Materialwissenschaften stetig zugenommen. So reicht das Einsatzgebiet lanthanoidhaltiger Materialien von der Medizintechnik, wo sie als viel versprechende Fluoreszenzmarker gelten, über optische Applikationen in Laser und Beleuchtungstechnologie bis hin zu Anwendungen, welche auf ihrem hohen magnetischen Moment basieren, wie beispielsweise dem Magneto-Resonance-Imaging (MRI). In Analogie zu der gesteigerten Nachfrage an Lanthanoidmaterialien steigt nun das Interesse an der Entwicklung neuer lanthanoidhaltiger Verbindung, die zur Herstellung verschiedener funktioneller Materialien eingesetzt werden können.

Zielsetzung

Ziel dieses Projektes ist die Synthese lanthanoidhaltiger metallorganischer Precursoren, die zur Herstellung funktioneller Schichten sowie nanoskaliger Partikel geeignet sind. Dazu sollen in einem ersten Schritt sowohl monometallische lanthanoidhaltige Verbindungen, $Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3$ sowie $[\{Ln(O^tBu)_3\}_3 \cdot 2HO^tBu]$, zur Herstellung von reinen Lanthanoidoxiden als auch heterometallische Verbindungen der Art Ln_xAl_yR ($R = OPr^t$) mit unterschiedlichen Lanthanoid-Aluminium-Verhältnissen synthetisiert werden. Letztere erweisen sich vor allem zur Herstellung von Kompositmaterialien bestehend aus einer Aluminiumoxidmatrix mit Lanthanoid-Dotierung als viel versprechend für optische Anwendungen. In einem weiteren Schritt sollen diese neuartigen lanthanoidhaltigen Precursoren zum einen zur Partikelsynthese über Hydrothermalsynthese eingesetzt werden und die entstanden Oxide bezüglich ihrer Materialeigenschaften und Funktionalität charakterisiert werden. Zum anderen sollen mit ihnen dünne, funktionelle Schichten im CVD-Verfahren hergestellt werden. Hierbei soll auch auf mögliche Auswirkungen von nachträglicher thermischer Behandlung und / oder Laserstrukturierung auf die Schichteigenschaften näher eingegangen werden.

Ergebnisse

Im Rahmen dieses Projektes konnten bisher verschiedene mono- und heterometallische sowie homo- und heteroleptische Lanthanoidverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden.

So konnte ausgehend von Terbiumsilylamid, $Tb\{N(SiMe_3)_2\}_3$, das Alkoxid Terbium-*tert*-Butoxid, $[Tb(O^tBu)_3]_3 \cdot 2HO^tBu$ synthetisiert und die Kristallstruktur der Verbindung aufgeklärt werden (Bild 1a). Außerdem wurden heterometallische Precursoren mit Terbium-Aluminium-Verhältnissen von 1:1 sowie 1:3 synthetisiert und charakterisiert (Bild 1b und c).

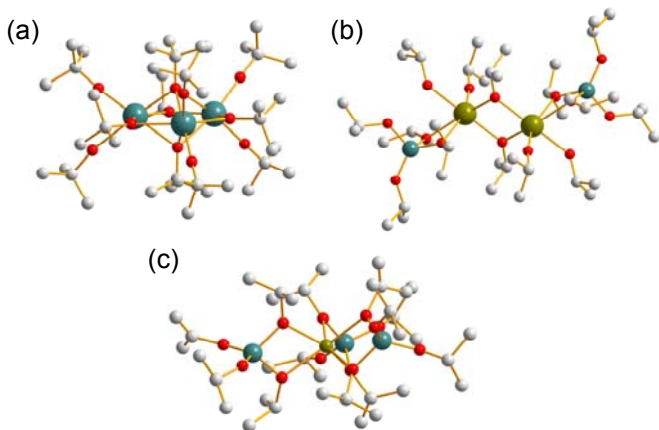


Bild 1: Kristallstrukturen von (a) $[Tb(O^tBu)_3]_3 \cdot 2HO^tBu$, (b) $[TbAl(OPr^i)_6] \cdot HOPr^i_2$ und (c) $[TbAl_3(OPr^i)_12] \cdot HOPr^i_2$.

Figure 1: Crystal structures of (a) $[Tb(O^tBu)_3]_3 \cdot 2HO^tBu$, (b) $[TbAl(OPr^i)_6] \cdot HOPr^i_2$ and (c) $[TbAl_3(OPr^i)_12] \cdot HOPr^i_2$.

Erste Versuche zur Herstellung nanoskaliger Partikel über Hydrothermalsynthese wurden mit der monometallischen Lanthanoid-Verbindung $Ln(O^tBu)_3$ ($Ln = Tb$ und Er) durchgeführt. Wie Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigten, führte die hydrothermale Behandlung von $Tb(O^tBu)_3$ in Benzylalkohol unter Zugabe von Triäthylphosphinoxid (TOPO) bei 250 °C während 48 h zur Ausbildung schwach kristalliner Partikel, die allerdings zu starker Agglomeration neigen (Bild 2a).

Bild 2b zeigt das Pulverdiffraktogramm der aus der entsprechenden Erbium-Verbindung gewonnenen Partikel mit den für Erbiumoxid, Er_2O_3 , charakteristischen Reflexen.

Der Einsatz der Trissilylamide $Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3$ ($Ln = Tb, Er, Pr$) im thermischen CVD-Prozess ergab bisher nur amorphe Schichten, die gemäß EDX-Analyse eine Schichtzusammensetzung von $LnSi_xO_y$ besitzen. Um die Kristallzentren gezielt erzeugen zu können, wurden die abgeschiedenen $PrSi_xO_y$ -Schichten nachträglich mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers strukturiert (Laserinterfe-

renzmethode). Bild 3 zeigt die REM-Aufnahme einer strukturierten Schicht. Dabei wird deutlich, dass die ursprünglich homogene und dichte Mikrostruktur mit gleichmäßiger Topographie im Mikrometermaßstab in eine nanostrukturierte, poröse Oberfläche aus Partikeln im Bereich weniger nm umgewandelt wird.

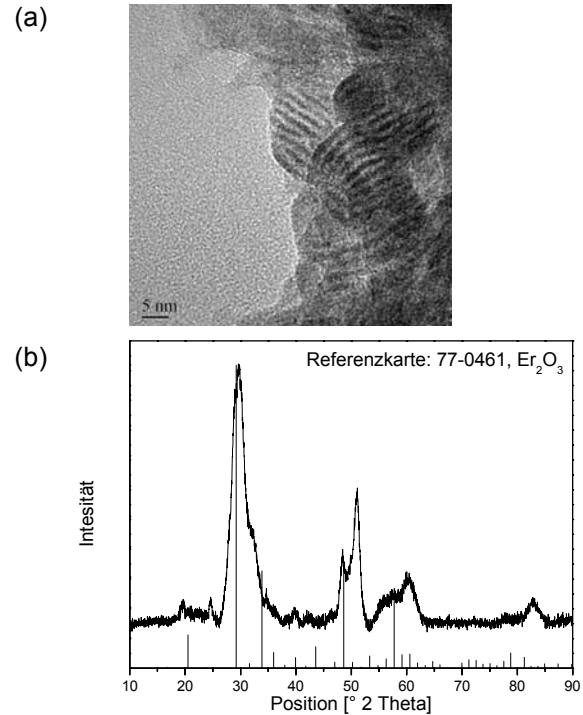


Bild 2: TEM-Aufnahme von Terbiumoxidpartikeln (a) sowie Pulverdiffraktogramm von Er_2O_3 -Partikeln (b).

Figure 2: TEM-image of terbium oxide particles (a) and XRD pattern of Er_2O_3 particles (b).

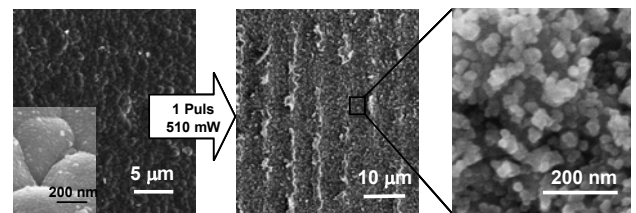


Bild 3: Morphologiewandlung in einer $PrSi_xO_y$ -Schicht mittels Laserinterferenzstrukturierung.

Figure 3: Morphology transformation in a $PrSi_xO_y$ thin film by laser interference structuring.

Im weiteren Verlauf des Projektes sollen nun zum einen die Precursorsysteme und die Prozessparameter wie Temperatur, Lösemittel und die Wahl von Additiven im Hydrothermalverfahren variiert werden, so dass eine gezielte Einstellung von kristallinen, monodispersen Nanopartikeln ermöglicht wird, zum anderen die thermische Zersetzung der lanthanoidhaltigen Precursoren in hochsiedenden Lösemitteln näher untersucht werden. Hierbei sollen neben den monometallischen Precursoren in verstärktem Maße die heterometallischen Vorstufen

zur Herstellung von Kompositmaterialien eingesetzt werden. Außerdem sind weitere Versuche zur Herstellung kristalliner Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung geplant, wobei neben der thermischen MOCVD auch die Liquid-Injection-CVD eingesetzt werden soll. Geplant ist hier die Abscheidung von Neodymoxid-Schichten auf YAG-Einkristall-Substraten, die im Vorfeld mittels Laserstrukturierung behandelt wurden. Die Laserbehandlung erlaubt es dabei, gezielt Defekte (lokale Phasenänderungen, Polykristallinität, Poren) in den YAG-Einkristall einzubauen, deren Einfluss auf das Schichtwachstum und die resultierenden Schichteigenschaften wie Kristallinität und Nanostruktur eingehend untersucht werden sollen.

Bearbeiter: E. Hemmer

Doktovorater: Sanjay Mathur

Förderung: Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material, DFG, Vertragsnr. VE 72/12-1 (SPP-1166 der DFG)

2.3.9 Phasenselektive Abscheidung von Vanadiumoxid-Verbindungen

Laufende Doktorarbeit

Mit dem Einsatz von Vanadium-tri-isopropoxid $[\text{VO}(\text{OPr}^i)_3]$ als Precursor im CVD-Prozess konnte eine phasen-selektive Abscheidung von kristallinen Vanadiumoxid-Verbindungen erreicht werden. Die chemische Struktur des Precursors mit vorgeprägten V-O-Bindungen wirkte dabei unterstützend auf die Bildung der jeweiligen Phase. In Abhängigkeit von der Prozess-temperatur (400-700 °C) wurden in kontrollierter und reproduzierbarer Weise Vanadiumoxid-Verbindungen verschiedener Morphologie und Stöchiometrie (V_2O_5 , V_7O_{13} , VO_2) abgeschieden und auf ihre strukturellen und elektrischen Eigenschaften hin untersucht.

Phase selective Deposition of Vanadium Oxide Compounds

Current thesis

Phase-selective synthesis of crystalline vanadium oxides was achieved by chemical vapour deposition of vanadium oxo-tri-isopropoxide $[\text{VO}(\text{OPr}^i)_3]$. The chemical structure of the precursor with pre-defined V-O units enabled precise modulation of the vanadium : oxygen stoichiometry in the CVD deposits. Subject to different deposition temperature (400-700 °C), different morphologies and phase compositions (V_2O_5 , V_7O_{13} , VO_2) were directly obtained and investigated regarding structural and electrical properties.

Einleitung

Das Interesse an Vanadiumoxid-Verbindungen (VO_x) als funktionelles Material erschließt sich durch die große Anzahl möglicher Valenzzustände des Vanadiumatoms. Den verschiedenen Bindungsvarianten der Vanadiumoxide (z.B. V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , V_6O_{13} , V_7O_{13}) können dabei spezifische elektrische oder katalytische Eigenschaften zugeschrieben werden, die es für den potentiellen Einsatz in technischen Applikationen qualifiziert. Vanadiumoxid findet beispielsweise Anwendung als Elektrodenmaterial in lithiumbasierten Batterien, thermochromischer Verglasung, IR-Detektoren oder als Katalysatormaterial für die Reduktion von Stickoxiden bzw. der Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffverbindungen. Große Bedeutung hat dabei die Herstellung von elektrochromen VO_x -Schichten auf Glassubstraten über thermische oder plasma-unterstützte CVD-Verfahren.

Zielsetzung

Neben den etablierten Techniken zur Herstellung von Vanadiumoxid-Verbindungen, wie etwa das Sol-Gel-Verfahren, Pulsed Laser Deposition, Sputter oder Physical Vapour Deposition, soll das Potential der Synthese von VO_x -Verbindungen über das bisher nur wenig eingesetzte CVD-Verfahren untersucht werden. Dabei soll die molekulare Vorstufe $[\text{VO}(\text{OPr}^i)_3]$ zum Einsatz kommen und eine Bewertung der Vorteile der Gasphasenabscheidung hinsichtlich der Herstellung von stöchiometrischen Vanadiumoxid-Schichten und der Kontrolle der Morphologie erfolgen.

Ergebnisse

In den CVD-Versuchen hat sich der Einsatz des Precursors $[\text{VO}(\text{OPr}^i)_3]$, hinsichtlich seines Dampfdruckes und seiner Fragmentierung in der Gasphase, als sehr geeignet für die Abscheidung von VO_x -Schichten gezeigt. Die Prozesse wurden auf Silizium- und Aluminiumsubstraten bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C durchgeführt. Mittels on-line Massenspektroskopie konnte anhand der Detektion von flüchtigen, organischen Fragmenten ein kontinuierliches Zersetzungsverhalten des Precursor über der Substratoberfläche nachgewiesen werden. In der Phasenanalyse der CVD-Schichten durch die XRD-Methode wurde deutlich, dass die Prozess-temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der VO_x -Verbindung hat. So konnten, abhängig von der Substrattemperatur, die Verbindungen

$V_2O_5+V_3O_7$ (400 °C), V_2O_5 (500 °C), V_7O_{13} (600 °C) und VO_2 (700 °C) erhalten werden (Bild 1).

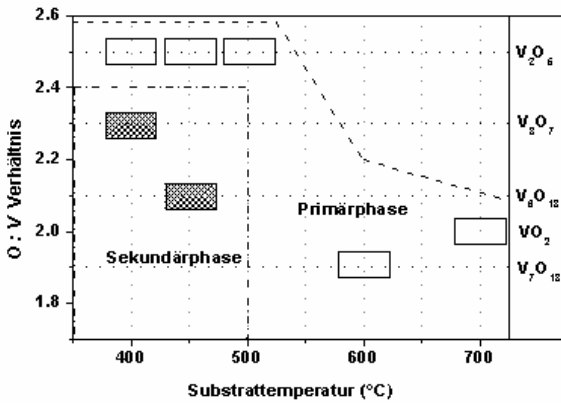


Bild 1: Entwicklung der VO_x -Phasenzusammensetzung und des Verhältnisses Sauerstoff : Vanadium bei verschiedenen Abscheidetemperaturen.

Figure 1: Variation of oxygen : vanadium content and phase composition assigned to film deposition temperature.

Interessant an diesen Resultaten ist, dass mit dem Einsatz des Precursors $[VO(OPr^i)_3]$ alleine durch geeignete Variation der Prozessparameter unterschiedliche Verbindungen des Vanadiumoxids erhalten werden konnten und dabei u.a. die beiden technologisch und funktionell interessantesten Formen des Vanadiumoxids – V_2O_5 und VO_2 – in reiner Form synthetisiert werden konnten. In der weiteren Betrachtung der Ergebnisse aus Bild 1 wird deutlich, dass unterhalb einer Schwellentemperatur von 500 °C mehrphasig zusammengesetzte Schichten gebildet wurden und sich in Prozessen mit höherer Temperatur reines, einphasiges Vanadiumoxid abgeschieden hat. Der Grund für die Ausbildung der verschiedenen Vanadiumphasen ist die zunehmende Reduktion der VO_x -Schichten mit steigender Prozess-temperatur, die sich sowohl in den Primär- als auch in den Sekundärphasen manifestierte.

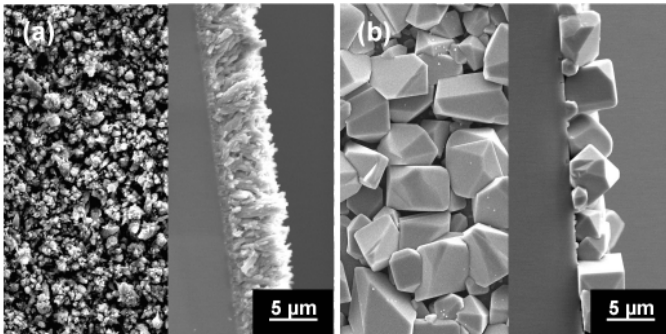


Bild 2: REM-Aufnahmen und -Querschnitte von Vanadiumoxid-Schichten abgeschieden bei (a) 400 °C und (b) 700 °C.

Figure 2: SEM images and cross sectional views of vanadium oxide films deposited on silicon at (a) 400 °C and (b) 700 °C.

Untersuchungen im REM ergaben einen ebenso deutlichen Einfluss der Temperatur auf die Ausprägung der Schichtmorphologie. Bild 2a zeigt in Aufsicht und Querschnitt eine Abscheidung bei 400 °C. Die Schicht ist porös entwickelt und aus feinen, zusammen gelagerten Kristalliten aufgebaut. Es konnte beobachtet werden, dass mit steigender Abscheidetemperatur das Kornwachstum zunahm, und in der Konsequenz bei hohen Temperaturen (700 °C) Schichten erzeugt wurden, die sich aus dicht aneinander gelagerten, mikroskopischen Kristalliten zusammensetzten (Bild 2b). Im Querschnitt dieser Schicht ist die kubische und facettierte Ausprägung der Einkristalle zu erkennen, deren geometrische Ausmaße der gesamten Schichtdicke entsprachen. Die in den Prozessen durchschnittlich erreichte Wachstumsrate lag bei 0,3 µm/min.

Weiterhin wurden in Hall-Messungen die elektrischen Eigenschaften (Flächenwiderstand, Ladungsträgerdichte) der Schichten bei experimentellen Temperaturen von 30-130 °C untersucht. Dabei konnte mit ansteigenden Herstellungstemperaturen der VO_x -Abscheidungen (400-700 °C) eine Zunahme der Ladungsträgerdichte (von 10^{18} cm^{-3} auf 10^{22} cm^{-3}) und eine deutliche Abnahme des Flächenwiderstandes (von $191,20 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ auf $0,03 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, bei 30 °C) festgestellt werden (Tabelle 1). Bei den VO_2 -Schichten trat in den Messungen zudem die materialtypische Hysteresekurve der Halbleiter-Metall-Transformation (68 °C) auf, die jedoch durch den polykristallinen Charakter der VO_2 -Schicht eine geringere Ausprägung aufwies, als in der Literatur beschrieben.

Abscheidetemperatur (°C)	400	500	600	700
Flächenwiderstand bei 30 °C ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	191.20	3.50	0.12	0.03
Flächenwiderstand bei 130 °C ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	64.25	1.20	0.80	0.01
Ladungsträgerdichte (cm^{-3})	10^{18}	10^{19-20}	10^{20}	10^{21-22}

Tabelle 1: Elektrische Kenngrößen der unterschiedlichen Vanadiumoxidschichten.

Table 1: Electrical properties of different vanadium oxide samples.

In den durchgeführten Arbeiten zum Einsatz der molekularen Vorstufe $[\text{VO}(\text{OPr}^i)_3]$ für die Abscheidung von Vanadiumoxidschichten im CVD-Prozess konnte ein sehr gutes Gasphasenverhalten des Precursors verbunden mit einer phasenselektiven Schichtbildung festgestellt werden. Die Studien stellen eine sehr gute Grundlage für weiterführende Arbeiten hinsichtlich einer anwendungsorientierten Entwicklung von VO_x -Verbindungen als katalytische Materialien (z.B. Umsetzung von NO_x) dar.

Bearbeiter: T. Rügamer

Doktorvater: S. Mathur

Förderung: Institutionelle Förderung

2.3.10 Nanostrukturierte MOCVD-Schichten des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ sowie Laserinterferenzstrukturierung solcher Schichten für den Einsatz als „Nanoscapes“ zur Zelldifferenzierung

Laufende Doktorarbeit

Die Oberflächenchemie, die Morphologie und die Topographie von Oberflächen haben einen Einfluss auf die Differenzierung von Zellen. Im Rahmen des von der EU geförderten Integrated Projects (IP) „CellPROM“ werden entsprechende Wechselwirkungen untersucht. Im hier vorgestellten Projektteil werden verschiedene Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) des Precursors Bis(tert.-Butoxyaluminium-Dihydrid) ($[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$) erzeugt, charakterisiert und biologisch getestet. Mit Hilfe des Precursors ist es möglich, eindimensionale, kompositäre ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$) Nanostrukturen zu erzeugen. Solche Nanostrukturen können mittels CVD auch auf Glasoberflächen aufgebracht und durch Silanisierung biofunktionalisiert werden. Im EU IP „CellPROM“ werden sie von Projektpartnern auf ihrer Biokompatibilität hin überprüft. Des Weiteren können metastabile HAIO-Schichten, die ebenfalls durch CVD des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugt werden, mittels interferierender Nd:YAG Laserstrahlen mikrostrukturiert werden. Dabei entstehen periodische Muster von $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und verbleibendem HAIO. Auch die so strukturierten Oberflächen sollen im weiteren Verlauf des „CellPROM“-Projekts biologischen Test unterzogen werden.

Nanostructured MOCVD films of the precursor $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ and Laser interference structuring of such films for the use as “Nanoscapes” for cell-differentiation

Current thesis

The chemical state, the morphology and the topography of surfaces may influence the differentiation of cells. In

the EU Integrated Project “CellPROM” such interactions are investigated. In this work different films are produced by chemical vapor deposition of the precursor Bis(tert.-butoxyaluminum-dihydride) $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$. They are subsequently characterized and then biologically tested. Defined deposition conditions of $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ lead to the formation of one-dimensional composite nanostructures ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Such nanostructures can be produced on glass surfaces and may be subsequently biofunctionalized. In the IP “CellPROM” these surfaces are tested for their biocompatibility by partner institutes. Furthermore, metastable HAIO films, which are also produced by chemical vapor deposition of $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$, may be microstructured by means of interfering Nd:YAG laser beams. This structuring leads to a periodic pattern of $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lines on the HAIO layer. These structures shall also be tested for biocompatibility in the future.

Einleitung

Oberflächen haben aufgrund ihrer Eigenschaften und Morphologien einen sehr unterschiedlichen Einfluss auf Zellen. Im von der EU geförderten Integrated Project “CellPROM” soll diese Tatsache ausgenutzt werden, um Zellen durch gezieltes In-Kontakt-Bringen mit nanostrukturierten Oberflächen zur gesteuerten Zelldifferenzierung anzuregen.

Mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) lassen sich unterschiedlichste Metalloxide oder Metall/Metalloxid-Komposite abscheiden. Materialien aus Aluminium und Sauerstoff werden für viele biologische Anwendungen eingesetzt, daher sind einige ihrer Wechselwirkungen mit lebenden Zellen aus der Literatur bekannt. Aus diesem Grund werden CVD Schichten dieser Materialklasse für biologische Anwendungen erforscht. Durch gezielte Wahl der Prozessbedingungen lassen sich dabei eindimensionale, kompositäre Nanostrukturen erzeugen. Werden während der chemischen Gasphasenabscheidung metastabile Schichten der Zusammensetzung H-Al-O erzeugt, so lassen sich diese mittels Lasertechniken, wie z.B. der Laserinterferenz, topographisch und chemisch mikrostrukturieren.

Die entwickelten CVD-Schichten sollen im Rahmen des Integrated Projects „CellPROM“ als Substrate für die Zellkultur und Zelldifferenzierung eingesetzt werden.

Zielsetzung

Ausgangspunkt für die Schichtherstellung bildet der Precursor Bis(tert.-Butoxyaluminium-Dihydrid) $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$.

Abhängig von den gewählten Prozessbedingungen entstehen aus diesem Precursor während der chemischen Gasphasenabscheidung entweder metastabile

HAIO Schichten oder Al/Al₂O₃-Komposit- Schichten. Letztere können über gezielte Wahl der Substrattemperatur als eindimensionale Nanostrukturen, sog. „Nanowires“ entstehen. Zielsetzung hierbei war es das Verfahren zur Erzeugung der „Nanowires“ zu etablieren und für die in „CellPROM“ geforderten Anforderungen zu optimieren. Nach einer eingehenden Charakterisierung werden die erzeugten Oberflächen von anderen Mitgliedern des CellPROM-Konsortiums auf ihren Einfluss auf Zellen hin untersucht.

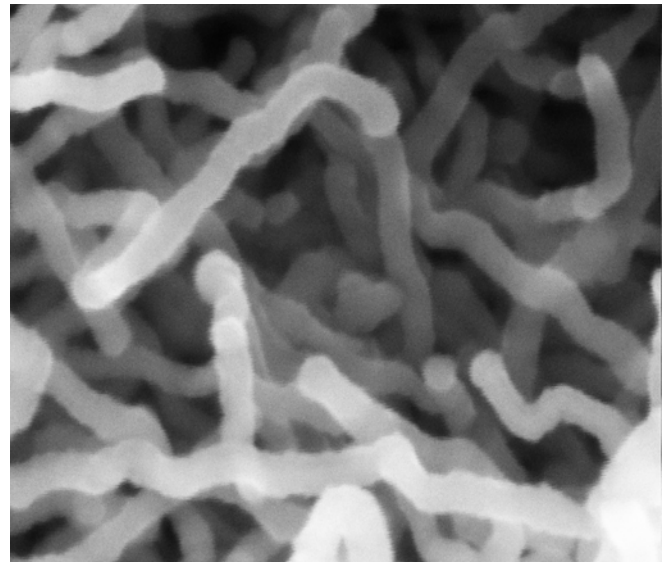
Weiterhin sollte die in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl von Prof. F. Mücklich an der Universität des Saarlandes eingesetzte Laserinterferenzstrukturierung von metastabilen Oxoaluminiumhydrid-Schichten (HAIO) vorangetrieben werden, um diese mikrostrukturierten Oberflächen zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls für biologische Anwendungen einsetzen zu können.

Ergebnisse

Wie sich durch eine Kombination aus Röntgen-diffraktometrie und EDX-Untersuchungen nachweisen lässt, entstehen bei Substrattemperaturen von über 450 °C unter Einsatz des Precursors [H₂AlOⁱBu]₂ Schichten, die aus einem Aluminium-Aluminiumoxid-Komposit bestehen,. Verwendet man Temperaturen, die deutlich höher als 450 °C liegen, so kommt es zu einem Wechsel der Morphologie von zweidimensionalen Schichten zu eindimensionalen Nanostrukturen, die ebenfalls aus Aluminium und Aluminiumoxid bestehen. Dieses Verfahren wurde zum Patent angemeldet. Bild 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer entsprechenden Morphologie.

Je nach Wahl der Prozessparameter lassen sich dabei sowohl unverzweigte als auch verzweigte Nanostrukturen wie sie in Bild 2 dargestellt sind erzeugen.

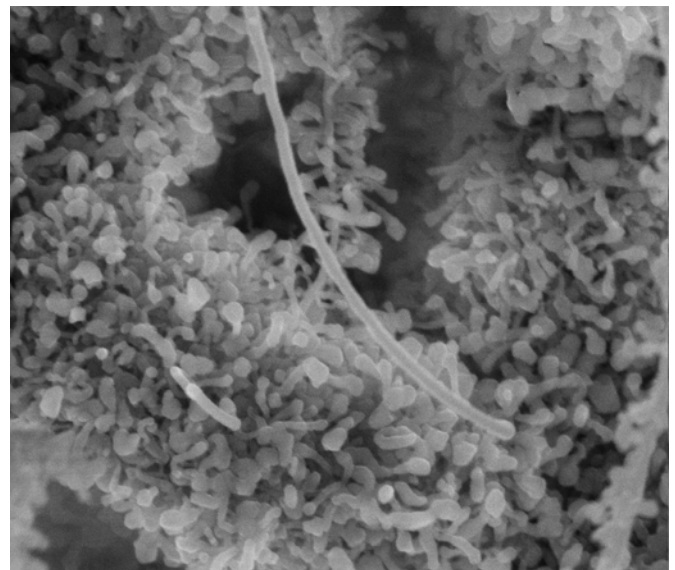
In einem weiteren Schritt erfolgte die Übertragung des Beschichtungsprozesses von metallischen Substraten auf Glassubstrate, wie sie im EU-Projekt von den Projektpartnern gefordert werden. Durch Variation der Beschichtungsdauer konnte dabei eine weitgehende Transparenz der Schicht unter Beibehaltung der Nanostruktur erreicht werden.



E-Beam	Spot	Tilt	Mag	FWD	HFV	Det	
5.00 kV	2	0.0°	350 kX	4.955	0.43 µm	TLD-C	100 nm

Bild 1: Eindimensionale, kompositäre Al/Al₂O₃ Nanostrukturen, erzeugt durch chemische Gasphasenabscheidung des Precursors [H₂AlOⁱBu]₂.

Figure 1: One-dimensional composite nanostructures Al/Al₂O₃ by chemical vapor deposition of the precursor [H₂AlOⁱBu]₂.



E-Beam	Spot	Tilt	Mag	FWD	HFV	Det	
5.00 kV	2	52.0°	80.0 kX	4.904	1.90 µm	TLD-S	200 nm

Bild 2: Verzweigte eindimensionale, kompositäre Al/Al₂O₃ Nanostrukturen durch chemische Gasphasenabscheidung des Precursors [H₂AlOⁱBu]₂.

Figure 2: Branched onedimensional composite nanostructures (Al/Al₂O₃) by chemical vapor deposition of the precursor [H₂AlOⁱBu]₂.

Neben der Überprüfung der Biokompatibilität der Al-O-Nanostrukturen sollen die erzeugten Nanostrukturen im weiteren Projektverlauf auch biofunktionalisiert, d.h. beispielsweise mit Wachstumsfaktoren wie TGF-β belegt werden. Als erster Schritt in diese Richtung wurden die mittels CVD erzeugten Al-O-Nanostrukturen mit 3-Amino-propyltrimethoxysilan (APTMS) belegt. Mittels

Rasterelektronenmikroskopie konnte dabei gezeigt werden, dass die Nanostrukturen auch nach dieser Silanbeschichtung Bestand haben. Auch die so veränderten Oberflächen sollen von Projektpartnern auf ihre Biokompatibilität überprüft werden.

Neben der Entwicklung dieser Nanostrukturen liegt ein weiterer Schwerpunkt auf der Anwendung der Laserinterferenzstrukturierung auf metastabile HAIO-Schichten wie sie mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ bei Temperaturen unterhalb $400\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden können. Diese Schichten besitzen eine sehr geringe Rauigkeit, sind transparent und können durch Tempern bei Temperaturen über $600\text{ }^\circ\text{C}$ in Al/Al_2O_3 -Komposit überführt werden. Die Experimente zur Laserinterferenz Strukturierung wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl von Prof. F. Mücklich an der Universität des Saarlandes durchgeführt.

Werden kohärente Laserstrahlen eines Nd:YAG Lasers auf der Materialoberfläche zur Interferenz gebracht, so ergibt sich hieraus die Möglichkeit, das Material einer lokalen, periodischen Wärmebehandlung zu unterwerfen. Davon ausgehend, dass sich die metastabile Phase HAIO bei Temperaturen über $600\text{ }^\circ\text{C}$ unter Wasserstofffreisetzung in einen Al/Al_2O_3 -Komposit umwandelt, scheint das Verfahren der Laserinterferenzstrukturierung geeignet, eine solche Umwandlung für eine periodische Mikrostrukturierung der CVD-Schichten zu nutzen.

Bei Verwendung von Laserfluenzen (Energie/Fläche) über 200 mJ/cm^2 konnten auf HAIO-Schichten periodische Linienstrukturen, wie sie in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Bild 3 gezeigt sind, erhalten werden.

Das Verschwinden des hydridischen Wasserstoffes in den Bereichen hoher Laserintensität konnte mittels Infrarotmikroskopie nachgewiesen werden. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass in der Probe kristallines γ -Aluminiumoxid vorliegt. Um den Nachweis kristallinen, metallischen Aluminiums zu erbringen, wie es aus der thermischen Umwandlung von HAIO zu Al/Al_2O_3 bekannt ist, war eine transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung notwendig. Bild 4 zeigt ein Elektronenbeugungsbild, das im Bereich eines Interferenzmaximums auf der laserstrukturierten HAIO Schicht aufgenommen wurde.

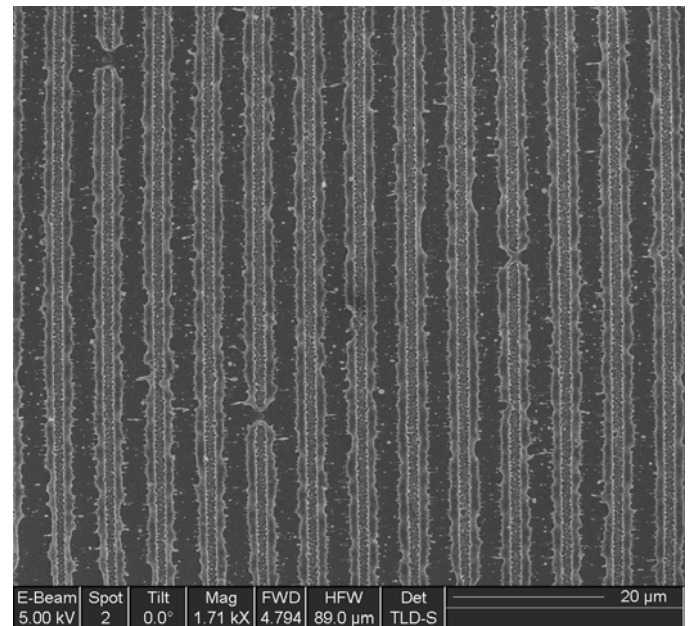


Bild 3: Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierte HAIO-Schicht.

Figure 3: HAIO film laser interference structured by Nd:YAG laser.

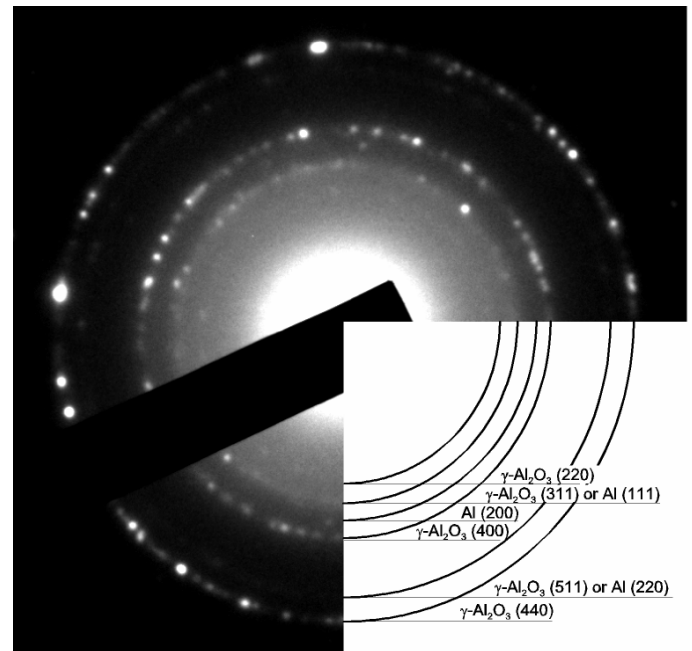


Bild 4: Elektronenbeugungsbild im Bereich eines Laserinterferenzmaximums auf einer laserstrukturierten HAIO-Schicht.

Figure 4: Electron diffraction in the region of a laser interference maximum on a laserstructured HAIO film.

Durch die Kombination der verschiedenen Analysemethoden ist es möglich nachzuweisen, dass es, wie erwartet, im Bereich konstruktiver Interferenz der Laserstrahlen zu einer Umwandlung der metastabilen HAIO Schicht in einen Al/Al_2O_3 -Komposit kommt. Die entsprechenden Ergebnisse wurden in Veith et al., Adv. Eng. Mater, 7 (1-2), 2005, 27-29 veröffentlicht. Bevor die laserstrukturierten HAIO-Schichten auf ihre Biokompatibilität überprüft werden, soll in einer nächsten, bereits begonnen Untersuchung die Abhängigkeit der entstehen-

den Oberflächenmorphologie von der eingesetzten Laserfluenz untersucht werden.

In einem nächsten Schritt soll, ebenso wie bei den Al/Al₂O₃ Schichten, die Biokompatibilität der erzeugten Oberflächen überprüft werden. Hierbei soll ein besonderer Schwerpunkt auf der Untersuchung des Einflusses von periodischen Linienstrukturen unterschiedlicher Periodizität auf die Entwicklung von Zellen liegen.

Bearbeiter: C. Petersen

Doktorvater: M. Veith

Förderung: CellPROM, (Vertragsnr. NMP4-CT-2004-500039, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.3.11 Reaktivität von Dithiolen-Ligand gegenüber Metallionen, insbesondere Lanthanoide

Laufende Doktorarbeit

Komplexe von Quecksilber und Cadmium mit 4,5-Bis(2-hydroxyethylthio)-1,3-dithiol-2-thione (LH₂) werden dargestellt. Im Falle des Quecksilbers konnte das Addukt HgI₂·LH₂ in kristalliner Form isoliert und seine Struktur mit Röntgenbeugungstechniken gelöst werden. Im Falle von Neodym gelang es, die polymere Verbindung Nd₂(L)₃ zu isolieren, die im Lumineszenz-Spektrum durch schwache Intensitäten auffällt.

Reactivity of dithiolene ligands towards metal and lanthanide ions

Current thesis

Complexes of mercury and neodymium with 4,5-bis(2-hydroxyethylthio)-1,3-dithiole-2-thione (LH₂) have been obtained. In the case of mercury the adduct HgI₂·LH₂ has been isolated and its structure has been determined by X-ray techniques. In the case of neodymium the polymeric complex Nd₂(L)₃ has been isolated which shows low intensities in the luminescence spectrum.

Einleitung

Dithiolene ligands are very versatile for coordination chemistry. These sulphur rich ligands offer a lot of possibilities for coordinating metal ions. Intramolecular and intermolecular interaction, through sulphur atoms, in complexes containing these ligands make these components useful for the application in electrical, magnetical and optical materials (P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark and A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.*, 110, **1991**, 115-160). Another field of interest concerns their use in supramolecular and macromolecular chemistry (J. L. Segura, N. Martin,

Angew. Chem. Int. Ed., 40, **2001**, 1372-1406). Although the chemistry of dithiolene is vast and widespread, only a few examples are known where lanthanides are bonding partners (M. Roger, T. Arliguie, P. Thuery, M. Fourmigue, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.*, 44, **2005**, 584-593).

Zielsetzung

On the other side, lanthanides are known especially for their luminescence and their optical/magnetical properties. Therefore, a combination of these sulphur ligands with lanthanides is attempted for building new materials. Here we present the reactivity of one dithiolene ligand (4, 5-bis-(2-Hydroxyethylthio)-1, 3-dithiole-2-thione) (LH₂) towards the mercury and the neodymium ion.

Ergebnisse

1) Reactivity of 4, 5-bis-(2-Hydroxyethylthio)-1, 3-dithiole-2-thione with HgI₂

When a hot toluene solution of HgI₂ was added to a THF solution of ligand LH₂, yellow crystals could be obtained. X-ray diffraction of these crystals reveal the compound to be an adduct of HgI₂ with LH₂ through coordination of the thione sulphur to mercury (figure 1).

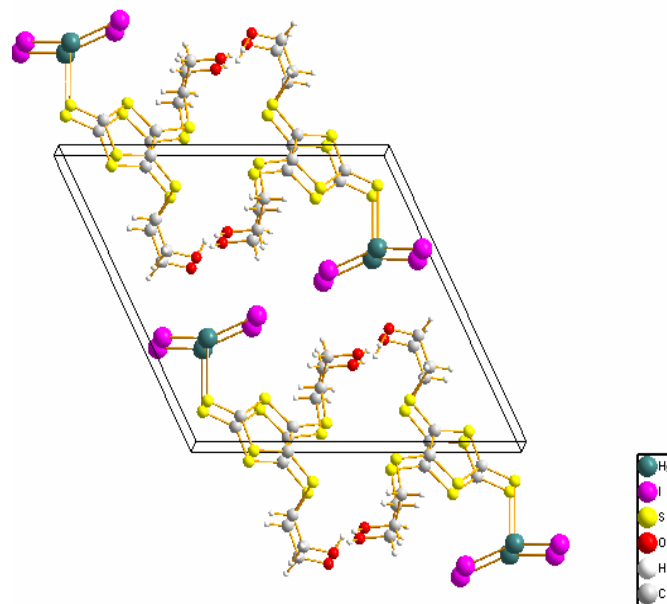


Figure 1. Crystal structure of a complex formed through the reaction between L and HgI₂.

This way of complexation is surprising and has parallels in some other dithiolene ligands (H. J. Nam, H. J. Lee, and D. J. Noh, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, vol: 20, No.11, **2004**, 115-123 and A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, M. Enescu and C. Strohmann, *Monatshefte für*

Chemie 137, **2006**, 545–555). In the $\text{HgI}_2 \cdot \text{LH}_2$ crystal besides the Hg-S bonding also hydrogen bridges between the hydroxyl groups are observed.

Furthermore, there is a stacking of the dithiolene ligands assuming $\pi - \pi$ interactions. Hg–Hg distances of ca. 4 Å are too big for considering that mercuriophilic interactions are present. The C=S bond of about 1.668(6) Å is 0.024 Å longer compared to the free ligand; this is due to the complexation through the thione function. This was also confirmed by IR analysis showing the C=S wave number at 1055 cm^{-1} being smaller in $\text{HgI}_2 \cdot \text{LH}_2$ than 1074 cm^{-1} for the free ligand.

2°) Reactivity of 4, 5-bis-(2-Hydroxyethylthio)-1, 3-dithiole-2-thione) with Neodymium

A THF solution of neodymium tris-silyl-amide was reacted with LH_2 . A rapid change of coloration from blue to yellow was followed by a formation of a precipitate. The product is unfortunately insoluble in usual solvents. IR spectroscopy and elemental analysis seem to indicate a compound of the general formula Nd_2L_3 . The ability of sulphur atom to coordinate different metal centres and the high coordination number of the lanthanides is probably at the origin of the polymeric and insoluble product. This assumption was also confirmed by the decrease in intensity observed in the IR spectrum and the shift of 10 cm^{-1} for the C=S band. Luminescence measurements of the complex reveal three bands (figure 2) around 880, 1060 and 1330 nm.

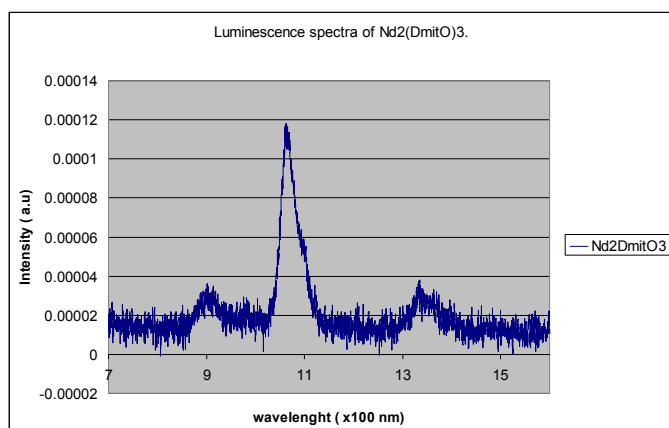


Figure 2. Luminescence spectrum of Nd_2L (excitation at 575 nm at RT).

These three emissions bands correspond to ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ and ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ transitions respectively. The intensities are very small which may be due to quenching phenomena through the complexation of S atoms to the neodymium centres (figure 3).

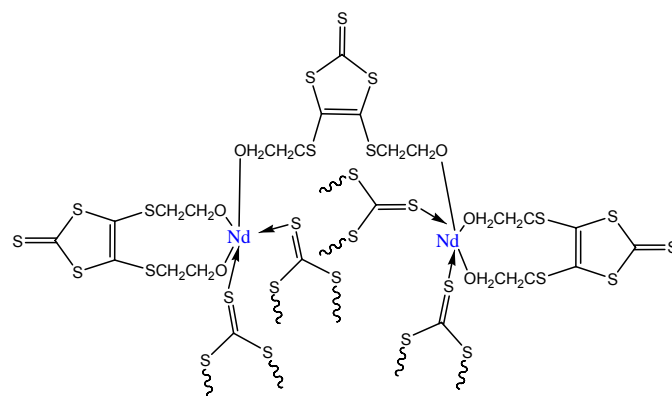


Figure 3. Proposed scheme showing the possible coordination of S atoms through the Nd.

Bearbeiter: A. Ndiaye

Doktorvater: M. Veith

Förderung: Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material, DFG, Vertragsnr. VE 72/12-1 (SPP-1166 der DFG)

2.4 Methodische Bereiche

2.4.1 Chemische Analytik

Leitung: C. Fink-Straube

Die Arbeitsgruppe Chemische Analytik befasst sich mit der Charakterisierung von Reaktionsabläufen bei der Werkstoffsynthese sowie der Ermittlung der Zusammensetzung und des Aufbaus von im INM hergestellten Materialien. Schwerpunkt bildeten auch im Jahr 2005 analytische Untersuchungen zu den von der Industrie geförderten Projektarbeiten des Instituts als auch die Anpassung und Optimierung der Messbedingungen an die zu untersuchenden Sol-Gel-Systeme. Der Strukturaufbau der synthetisierten Materialien und die Kontrolle von Reaktionsabläufen, wie zum Beispiel Kondensation, werden mit Hilfe der Multikern-Flüssig- und Festkörper-NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) durchgeführt. Dazu werden vom INM derzeit ein Flüssig-NMR-Spektrometer AC 200 mit Breitbandprobenkopf, QNP-Sonde und Si-selektiven Probenkopf sowie ein Festkörper-NMR-Spektrometer MSL 200 von Bruker genutzt.

Zur Bestimmung und Charakterisierung organischer Verbindungen, zur Wareneingangs- und Prozesskontrolle werden 2 Gaschromatographen gekoppelt mit Massenspektrometer (GC-MS) QP5050A von Shimadzu in Kombination mit Headspace-, Thermodesorptions- und Pyrolyseverfahren eingesetzt. Des Weiteren steht eine HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) 1100 B von Agilent mit DAD (Diodenarraydetektor), RID (Brechungsindexdetektor) und MSD SL (Massenspektrometerdetektor) zur Verfügung.

Die Quantifizierung der Elementzusammensetzungen der Materialien erfolgt mit atomspektrometrischen Verfahren der Atomabsorption (AAS) und Atomemission (AES). Das Atomabsorptionsspektrometer AAS 6 Vario von Analytik Jena ist ein Kombigerät für die Anregung in der Flamme und im Graphitrohrföfen mit der zusätzlichen Option der direkten Feststoffzufuhr. Das sequentielle Atomemissionsspektrometer Ultima 2 mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) von Horiba Jobin Yvon bietet zusätzlich die Möglichkeit zur semi-quantitativen Analyse innerhalb weniger Minuten. Außerdem wird zur Ermittlung der Gesamtgehalte an organischen Komponenten ein CHN-Analysator vario EL III von Elementar genutzt.

2.4.1.1 Untersuchung zur Polymerisation von MPTS und Analyse von Reaktionsprodukten der Hydrolyse von MTEOS mittels NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde das Ausmaß der radikalisch gestarteten Polymerisation von 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan (MPTS) untersucht. Durch Integration charakteristischer Signale der Substanz im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich der Fortschritt der Reaktion zwischen 0 % und 100 % Polymerisationsgrad beobachten. Hierzu wurden die ^{13}C -

Spektren Protonen-entkoppelt mit einer inverse gated Pulssequenz aufgenommen. Des Weiteren konnte durch Aufnahme von ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren gezeigt werden, dass bei der Hydrolyse von Methyltriethoxysilan (MTEOS) ein Teil des Silans als Octasilsesquioxan ausfällt.

Examination of the polymerization of MPTS and analysis of the reaction products of the hydrolysis of MTEOS by NMR-spectroscopy

As a matter of particular interest, NMR-spectroscopy is used to calculate inorganic degrees of condensation or to follow the progress of organic reactions. The polymerisation of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) was investigated by ^{13}C -NMR-spectroscopy. The ^{13}C -NMR-spectra were recorded proton decoupled using an inverse gated pulse sequence. Comparing the integral areas of characteristic signals of the substance found in the ^{13}C -NMR-spectra, it is possible to observe the progress of the reaction starting at 0 % up to 100 % degree of polymerisation. Figure 1 shows two spectra of MPTS before and after the reaction. The signals 4 and 4 which represent the polyacrylic ester carbon atom are used to determine the degree of polymerisation. In this case it was calculated to 94 %. Further examinations using ^{29}Si -solid-state-NMR-spectroscopy showed that the occurring precipitation during the hydrolysis of methyltriethoxysilane (MTEOS) consists of the corresponding octasilsesquioxane (see figure 2).*

Einleitung

Die hochauflösende Multikern-NMR-Spektroskopie ist eine unverzichtbare Methode zur Untersuchung von Strukturbaueinheiten chemischer Verbindungen und Reaktionsabläufen bei der Materialherstellung. Die NMR ist für die Untersuchung sowohl flüssiger, als auch fester Proben geeignet, so dass ausgehend von molekularen Hydrolysaten über hochmolekulare, nanoskalige Sole und Gele bis hin zu den Festkörpern Informationen über die jeweiligen Strukturbaueinheiten zu erhalten sind. Kenntnis des Ablaufs von Sol-Gel-Reaktionen und des strukturellen Aufbaus der Reaktionsprodukte ist Grundlage für ein besseres Verständnis der Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften der Materialien.

Dem INM steht derzeit ein Flüssig-NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker mit einem Silicium-selektiven Probenkopf, einer QNP-Sonde zur Untersuchung fluorhaltiger Materialien und einem Breitband-Probenkopf, der sämtliche gängigen NMR-aktiven Kerne abdeckt, zur Verfügung. Geplant ist die zusätzliche Anschaffung eines 300 MHz-Gerätes, mit dem eine schnellere Bearbeitung der Proben und ein besseres Auflösungsvermögen der Spektren erreicht werden kann. Zur

Strukturaufklärung von Pulvern kann ein Festkörper-NMR-Spektrometer MSL 200 der Firma Bruker eingesetzt werden, mit dem Kerne mit einem Kernspin ungleich Null und einer Resonanzfrequenz zwischen 12 und 81 MHz, bezogen auf eine Protonenfrequenz von 200 MHz, erfassbar sind. In diesem Frequenzbereich sind für die Sol-Gel-Chemie bedeutende Kerne wie ^{13}C , ^{29}Si , ^{27}Al , ^{31}P und ^{15}N nachzuweisen.

Die Schwerpunkte der NMR-analytischen Untersuchungen sind abteilungsübergreifend die Berechnung von anorganischen Kondensationsgraden verschiedener Sole mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, die auf der Grundlage der Signalintegration eine Bestimmung der prozentualen Baugruppenverteilung und hieraus die Ableitung des Kondensationsgrades ermöglicht.

Zielsetzung

Im beschriebenen Fall sollte die Polymerisationsreaktion von MPTS quantitativ verfolgt werden. Außerdem sollten die Niederschläge, die bei der Hydrolyse von MTEOS auftreten, mit Festkörper-NMR analysiert werden.

Ergebnisse

Mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie können die Reaktionen funktioneller organischer Gruppen, wie Polymerisationen, Polyadditionen oder Ringöffnungsreaktionen, nachgewiesen und in den meisten Fällen auch quantitativ verfolgt werden. Hierzu werden charakteristische Signale der zu untersuchenden Substanz, die möglichst keine Überlagerungen mit benachbarten Signalen aufweisen und die eine signifikante Verschiebung aufgrund der Reaktion erfahren, herangezogen. Durch Integration dieser Signale können Aussagen über das Ausmaß der ablaufenden Reaktionen getroffen werden.

Mit dieser Methode wurde beispielsweise der Polymerisationsgrad eines Hydrolysats von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) nach radikalischem Reaktionsstart untersucht. Bild 1 zeigt in der oberen Hälfte eine ^{13}C -NMR-Aufnahme eines Vorhydrolysats von MPTS, das untere Spektrum zeigt ein Festkörper-Spektrum der gleichen Substanz nach der Polymerisation. Die Signale der polymeren Verbindung sind mit einem zusätzlichen „*“ gekennzeichnet.

Die Polymerisation lässt sich sehr gut über das äußere linke Signal 4 verfolgen, das dem veresterten Kohlenstoffatom zugeordnet wird. Die Signale 5 und 6 der ursprünglichen Doppelbindungen werden durch die Polymerisation zwar stärker verschoben, sind jedoch in

diesem Bereich aufgrund der größeren Linienbreite im Festkörperspektrum verglichen mit Spektren flüssiger Proben nicht mehr eindeutig quantitativ zu erfassen. Aus der Integration der beiden Signale 4 und 4* lässt sich ein Polymerisationsgrad von 94 % berechnen.

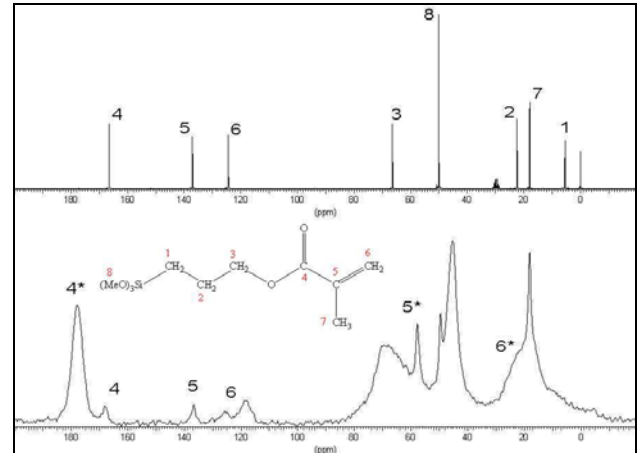


Bild 1: ^{13}C -NMR-Spektren eines MPTS-Vorhydrolysats vor der Polymerisation (oberes Spektrum) und nach der Polymerisation (unteres Spektrum).

Figure 1: ^{13}C -NMR-spectra of hydrolysed MPTS before polymerisation (upper spectra) and after polymerisation (spectra below).

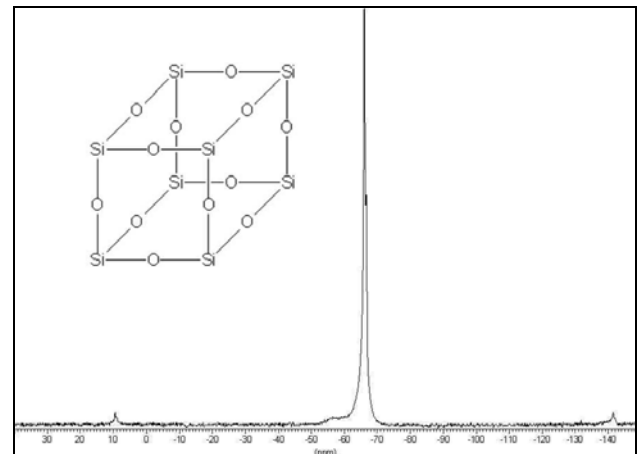


Bild 2: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum des bei der Hydrolyse von MTEOS auftretenden Niederschlags.

Figure 2: ^{29}Si -solid-state-NMR-spectra of the resulting precipitate during the hydrolysis of MTEOS.

Eine weitere Untersuchung im Bereich der Festkörper-NMR-Spektroskopie beschäftigte sich mit dem bei der Hydrolyse von Silanen häufig auftretenden Niederschlag, wie er insbesondere bei der Verwendung von Methyltriethoxysilan (MTEOS) beobachtet werden kann. Bild 2 zeigt ein ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum des abzentrifugierten und gewaschenen Niederschlags, der bei der Hydrolyse von MTEOS auftritt.

Das beobachtete scharfe Signal bei $\delta = -66,07$ ppm im Si-Spektrum kann dem in Bild 2 gezeigten Octasilsesquioxan zugeordnet werden, das an den Ecken je-

weils eine Methyl-Gruppe trägt. Da es sich um ein Festkörperspektrum handelt, kann aufgrund der geringen Linienbreite von einer hohen Kristallinität der Verbindung ausgegangen werden. Daneben kann lediglich noch ein geringer Anteil an polymerem MTEOS identifiziert werden, der durch das breite Signal zwischen $\delta = -50$ ppm und $\delta = -60$ ppm dargestellt wird. Vergleichbare Spektren werden auch bei der Untersuchung der Hydrolyse von MTEOS/TEOS- bzw. MTEOS/PTEOS-Gemischen beobachtet, so dass von einer Verschiebung der molaren Verhältnisse der Silane während der Synthese auszugehen ist.

Bearbeiter: A. Lauer

Förderung: Industrielle Förderung

2.4.1.2 Quantitative Analyse von Chlor mit ICP-AES

Durch den Einsatz eines speziellen Detektors mit CaF_2 -Fenster ist es jetzt möglich, Chlor mit seinen empfindlichsten Emissionswellenlängen bei 133 nm und 134 nm durch ICP-AES (Atomemission mit induktiv gekoppeltem Plasma) zu bestimmen. Dadurch können alle Elemente einschließlich Chlor aus einer einzigen Messlösung analysiert werden, und die sonst zusätzliche Chlorbestimmung durch potentiometrische Messung mit einer ionenselektiven Elektrode entfällt. Am Beispiel einer Meerwasserprobe (Adria) werden die entsprechenden Geräteparameter optimiert und die Cl-Konzentration bestimmt.

Quantitative analysis of chlorine with ICP-AES

Atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-AES) is a multi-element technique that allows the determination of 75 elements from the periodic table. The analysis of chlorine was usually not done by ICP-AES so far, because halogens are difficult to excite in a plasma source. In addition, the emission wavelengths below 200 nm are not transmitted through conventional quartz windows. Chlorine wavelengths with good sensitivity at 133 nm or 134 nm could not be measured with conventional photomultiplier tubes. It is desirable to analyze the chlorine together with other elements in one sample. The Ultima 2 of Horiba Jobin Yvon allows the detection of very low wavelengths by a special photo multiplier with CaF_2 window, which has good efficiency below 200 nm. The special CaF_2 optics transmits low UV light, so that the spectral range of this equipment is 120–800 nm. The report describes the adaptation of the appropriate instrument parameters, e.g. RF generator power (1000 W), flow rate of plasma gas (12 L/min), sheath gas (0.2 L/min), nebulizer gas (1.06 L/min), type of nebulizer (Meinhard) and spray chamber (cyclonic), argon humidifier (yes), injector tube diameter (3 mm), slit (20 x 80 μm), analysis mode (direct

peaking) and integration time (10 s), for the measurement of a sea water sample from Adria (see table 1). It is necessary to cool the optics over night and during the measurement with nitrogen in order to avoid humidity, which would lead to UV absorption. Figure 1 shows the calibration curve of aqueous Cl standards of 10 mg/L, 50 mg/L and 100 mg/L, which leads to an excellent calibration coefficient of 0,99996. The sea water sample was diluted 1:1000 with deionised water and the dilution was determined to contain 21.67 ± 0.87 mg Cl / L.

Einleitung

Die Atomemission mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) ist eine Multi-Element-Technik, welche die Bestimmung von 75 Elementen des Periodensystems erlaubt. Bisher war die Analyse von Chlor aufgrund der ungenügenden Anregung im Plasma nicht möglich. Außerdem waren die entsprechenden Emissionswellenlängen bei 133 nm und 134 nm, die eine ausreichende Empfindlichkeit besitzen, mit konventionellen Detektoren nicht messbar. Das neue ICP-Spektrometer Ultima 2 von Horiba Jobin Yvon besitzt einen speziellen Photomultiplier mit CaF_2 -Fenster für die Transmission kurzwelliger UV-Lichts und weist zudem eine gute Effizienz bei Wellenlängen unter 200 nm auf. Mit dieser speziellen Optik kann der spektrale Messbereich von 120 nm bis 800 nm erfasst werden.

Es ist vorteilhaft, alle Elemente einer Probe aus nur einer Messlösung analysieren zu können. Durch die direkte Messung von Chlor neben den anderen Elementen der Probe entfällt die übliche potentiometrische Messung von Cl mit der ionenselektiven Elektrode.

Zielsetzung

Die Zielsetzung bestand in der Anpassung der entsprechenden Methoden- und Geräteparameter des neuen ICP-Spektrometers Ultima 2 von Horiba Jobin Yvon an die Anforderungen einer quantitativen Bestimmung von Chlor in wässrigen Lösungen.

Ergebnisse

Zur Messung von Emissionslinien im Wellenlängenbereich < 200 nm ist es erforderlich, die gesamte Optik 4 h vor und während der Messung mit Stickstoff zu spülen. Dadurch wird vermieden, dass die Feuchtigkeit UV-Licht kleiner 190 nm absorbiert. Tabelle 1 zeigt die optimierten Messparameter am ICP-Spektrometer Ultima 2 von Horiba Jobin Yvon zur quantitativen Analyse von Chlor in wässrigen Lösungen.

2.4.2 Mikroskopie und Röntgenanalytik

Leitung: U. Werner

Parameter	Einstellung
Leistung RF Generator	1000 W
Fluß Plasmagas	12 L / min
Fluß Schutzgas	0,2 L / min
Zerstäuberfluß	1,06 L / min
Zerstäuberdruck	2,99 bar
Zerstäuber	Meinhard
Zerstäuberkammer	Zyklon
Argonbefeuchter	Ja
Durchmesser Injektorrohr	3,0 mm
Spalt	20 x 80 µm
Analysenmodus	Maximum
Integrationszeit	10 s

Tabelle 1: Optimierte Messparameter am ICP-Spektrometer Ultima 2 von Horiba Jobin Yvon für die quantitative Analyse von Chlor in wässrigen Lösungen

Table 1: Optimized operating parameters at ICP spectrometer Ultima 2 from Horiba Jobin Yvon for the quantitative analysis of chlorine

Bild 1 zeigt die Kalibrationskurve, die aus wässrigen Chlor-Standards der Konzentrationen 10 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L mit einem Kalibrationskoeffizient von 0,99996 ermittelt wurde.

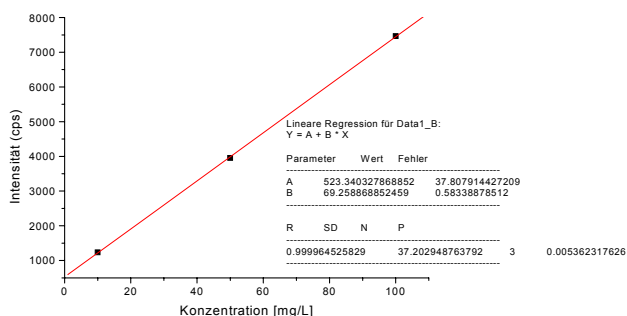


Bild 1: Chlor-Kalibrationskurve aus den wässrigen Standards von 10 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L die bei einer Wellenlänge von 134 nm am Ultima 2 gemessen wurde

Figure 1: chlorine calibration curve measured with the aqueous standards of 10 mg/L, 50 mg/L and 100 mg/L at a wavelength of 134 nm by Ultima 2

Als Realprobe diente Mittelmeerwasser aus der Adria. Die Probe wurde 1000-fach mit deionisiertem Wasser verdünnt und in der Verdünnung ein Chlor-Gehalt von $21,67 \pm 0,87$ mg/L bestimmt. In weiteren Arbeiten sollen die Messparameter zur quantitativen Analyse von Brom und Jod aus wässrigen Lösungen mit ICP-AES optimiert werden.

Bearbeiter: A. Jung
C. Fink-Straube

Förderung: Institutionelle Förderung

Die Synthese neuer Materialien beruht in wachsendem Maße auf deren definierten chemischen, morphologischen und strukturellen Aufbau in nanoskaligen Dimensionen. Zur Charakterisierung der synthetisierten Materialien sind daher Methoden einzusetzen, die Struktur-relevante Informationen aus mikroskopischen Regionen gewinnen. Methoden wie die Elektronen- und Rastersonden-Mikroskopie sowie die Röntgen-Diffraktometrie erfüllen diese Forderung, indem sie der Wechselwirkung zwischen Welle bzw. Kraftfeld und Target Informationen über individuelle mikroskopische Strukturen (z.B. Aufbau einzelner Nanopartikel) oder statistische Aussagen über Materialparameter (z.B. Größenverteilung von Nanopartikeln) auf nanoskaligem Niveau entnehmen. Der Informationsgehalt der Untersuchungen wird jedoch nicht nur von den eingesetzten Sonden und generierten Informations-Trägern, sondern auch vom apparativen Aufbau der Strahlerzeugungs-, Objektmanipulations- und Detektor-Systeme beeinflusst. Um eine detaillierte und erschöpfende Charakterisierung der Materialien zu gewährleisten, ist es daher wichtig, dass eine relativ breite und ausgewogene Palette an Untersuchungs-Methoden zur Verfügung steht. Die Aufgabe der Abteilung Mikroskopie und Röntgenanalytik erschöpft sich jedoch nicht in der Anwendung vorhandener und erprobter Methoden, sondern schließt den Test neuer aussagekräftiger Methoden, deren Anpassung an die speziellen Erfordernisse des Instituts und deren Nutzung zur Klärung materialwissenschaftlicher Fragestellungen mit ein.

Zur mikroskopischen Untersuchung von Materialoberflächen verfügt das Institut über die Raster-Elektronen-(SEM), die Raster-Kraft- (SFM) und die konfokale Laser-Raster- Mikroskopie (CLSM). Diese drei Methoden ergänzen sich vor allem hinsichtlich der Charakterisierung der Topographie von Oberflächen. Benötigt das SEM eine starke Oberflächen-Strukturierung, damit der Strom der Informations-Träger (Sekundär- oder rückgestreute Elektronen) ausreichend moduliert wird, so detektiert die Spitze des SFM kleinste Oberflächen-Unebenheiten. Eine metrologische Erfassung von Oberflächen-Strukturen in allen drei Dimensionen ist sowohl mit dem SFM als auch dem CLSM möglich, wobei das SFM seine Stärken auf der Nanometer-Skala, das CLSM auf der Mikrometer-Skala zeigt. Die mikroskopische Untersuchung der inneren Materialstruktur bleibt vor allem dem im Institut eingesetzten hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskop (HR-TEM) vorbehalten. Die exzellente räumliche und zeitliche Kohärenz des von der Feldemissions-Kathode dieses Mikroskops erzeugten Elektronenstrahls erlaubt die Abbildung von Raumschwingungen weit unterhalb der Punktauflösung des Mikroskops (0,24 nm). Die Registrierung derart kleiner Raumschwingungen ermöglicht die Abbildung von Netzebenen relativ hoher Indizierung und liefert kontrastreiche und brillante Bilder atomarer Strukturen. Die bei der Wechselwirkung der Elektronenstrahlen mit der Materie

ausgelösten charakteristischen Röntgenstrahlen liefern mittels der energiedispersiven Analyse sowohl in der Raster- als auch der Transmissions-Elektronenmikroskopie Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Materialien in mikroskopischen Bereichen.

Seit Mai 2005 steht dem Institut ein mit einer Feldemissions-Kathode ausgestattetes Raster-Elektronenmikroskop (Quanta 400) zur Verfügung, dessen besondere Stärke durch zwei Vakuum-Moden gegeben ist, die eine Untersuchung bei höheren Drücken erlauben (Low Vacuum Mode: bis 1,5 torr und ESEM-Mode: bis 20 torr). Das Gerät erschließt damit die Möglichkeit sowohl stark gasende als auch feuchte Proben zu untersuchen. Da das in der Probenkammer durch die Elektronen ionisierte Gas sich aufladende isolierende Proben neutralisiert, können diese ohne die Oberflächenstruktur verfälschende, leitfähige Sputter-Schichten abgebildet werden.

Ein weiteres Gerät zur Oberflächen-Abbildung, das Raster-Sonden-Mikroskop JSPM-5200, ist seit November 2005 im Einsatz und erlaubt mit seinen diversen Moden eine umfassende Charakterisierung der Strukturen und Eigenschaften von Oberflächen. Die verschiedenen Arbeitsweisen des Gerätes, wie der Kontakt-, Nichtkontakt-, Tapping-, Leitfähigkeits-, Elastizitäts- und Reibungs-Mode sowie die Moden der Tunnelmikroskopie sind insbesondere auf eine Artefakt-freie Oberflächenabbildung ausgelegt. Es eignet sich daher vor allem zur Untersuchung von weichen Oberflächen und biologischen Objekten.

Zur globalen Charakterisierung der Kristallstruktur der im Institut entwickelten Materialien werden drei Röntgen-Diffraktometer eingesetzt. Diese gestatten eine qualitative wie auch quantitative Phasenanalyse. Darauf aufbauend kann mittels Rietveldanalyse eine Kristallstruktur-Verfeinerung vorgenommen werden. Spezielle Zusatzeinrichtungen ermöglichen die Diffraktometrie im streifenden Einfall, die Texturanalyse an polykristallinen Materialien, die Spannungsanalyse an Keramiken und Schichtsystemen sowie über die Reflektometrie Aussagen zur Struktur und Morphologie von Oberflächen und oberflächennahen Schichten.

2.4.2.1 Separation quasiperiodischer Netzebenen-Strukturen aus HR-TEM-Bildern

Infolge des partiell quasiperiodischen Aufbaus nanokristalliner Materialien liefert die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HR-TEM) oft schwache und teilweise verdeckte Kontraste. Um die sich hinter diesen Kontrasten verbergenden Strukturen zu charakterisieren, wurde ein Weg der Bildbearbeitung beschritten, der auf einer modifizierten Fourier-Filterung beruht: Im vorliegenden Fall einer ‚Core-Shell‘-Struktur werden mittels Segmentierung des Ortsbildes, auf empirisch ermittelten Filter-Parametern basierender Reflex-selektiver Fourier-Filterung und Superposition der gefilterten Bildsegmente die quasiperiodischen Netzebenen-

Scharen der Hülle separiert. Die Überlagerung von Originalbild und separierten Netzebenen legt offen, dass die Hülle aus einer ‚gebogenen‘ Netzebenen-Schar aufgebaut ist, die in eine Vielzahl von Kristalliten mit hoher Defektdichte zerfällt.

Separation of Quasiperiodic Lattice Fringe Structures from HR-TEM Images

In principle, the High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) develops the atomic pattern of nanostructured crystalline materials. However frequently, due to the small number of lattice planes per structure unit and due to lattice deformations caused by defects it arises a slight constructive interference resulting in weak structure contrasts. Therefore, the image processing is confronted with the challenge to separate the low-contrasted and partly covered quasiperiodic lattice structures in order to allow their detailed characterization. In the present case of the examination of a core-shell structure the quasiperiodic lattice fringes imaged in the shell are separated by segmentation of the HR-TEM micrograph, a reflex-selective Fourier filtering and a superposition of the filtered image segments (see Fig. 1). Since the low-contrasted lattice fringes do not produce visible reflexes in the frequency domain, the position and diameter of the filter mask was varied until the overlay of the original image with the separated lattice fringes yielded a convincing consistency. In some special cases, the empirically found parameters could be confirmed by using the windowed Fourier transformation and a sensitive determination of the reflex maxima. Finally, the superposition of the original image (see Fig. 2a) and the separated lattice fringes reveals in Fig. 2b the crystalline construction of the shell: Relatively low-indexed lattice planes of the Al oxide shell are adjusted parallel to the core-shell boundary. The arising bent lattice disintegrates in a multitude of crystallites with dimensions in the order of 3 nm. A high defect density especially between the crystallites diminishes the periodicity of the shell lattice additionally.

Einleitung

Kontraste, die in einem HR-TEM-Bild den Gitteraufbau komplex nanostrukturierter Materie enthüllen sollen, können durch diverse Einflüsse beträchtlich geschwächt werden: Zu hohe Objektdicke wird die Kohärenzfähigkeit der Elektronen reduzieren. Niedrige Ordnungszahlen werden einen schwachen Strukturkontrast verursachen, der durch Gitterdefekte und amorphes Umgebungsmaterial zusätzlich vermindert wird. Elektrische Aufladung, Objektdrift, sich überlagernde Objektbereiche und mikroskopische Abbildungsfehler werden eine Identifizierung des untersuchten Objekts außerdem erschweren. In der vorliegenden Untersuchung waren alle diese Einflußfaktoren präsent.

Auf drei Ebenen kann die Methodik optimiert werden, um die erwähnten negativen Einflüsse zu minimieren: bei der Präparation des Objekts, der Wahl der mikroskopischen Methodik und dem Einsatz geeigneter Bildbearbeitungs-Prozeduren. Gestattet es die Natur des Objekts nicht, dass durch Optimierung von Präparation und Abbildungstechnik sich die Objektstruktur befriedigend erschließen lässt, so kann die Bildbearbeitung Abbildungs-Schwächen in vielen Fällen kompensieren. Dies trifft insbesondere für die hochauflösende Abbildung kristallin nanostrukturierter Materials zu. Hier erlauben die periodischen Bildstrukturen des Kristallgitters den effektiven Einsatz der Fourier-Transformation. Je umfassender Eigenschaften und Aufbau nanostrukturierter Materie jedoch charakterisiert werden sollen, um so kleiner und komplexer werden die zu untersuchenden Strukturen. Mit den fallenden Abmessungen fallen oft auch Anzahl und Qualität der Perioden in den Gitterstrukturen und damit Intensität und Schärfe der Interferenzen der Raumwellen im Power-Spektrum der Bilder. Mit den definierten Reflexen im Spektrum verliert jedoch die gängige sehr effektive Technik der Fourier-Filterung ihre Basis. Es müssen daher Techniken entwickelt werden, um trotz fehlender ausgeprägter Periodizität schwache und verdeckte Bildstrukturen mittels Separation offenzulegen. Dieses Ziel wird hier durch Modifizierung der Fourier-Filterung angestrebt.

Spezielle Ausgangssituation und Problematik

Im vorliegenden Fall ist der Aufbau einer ‚Core-Shell-Struktur‘ zu charakterisieren. Im gewonnenen hochaufgelösten TEM-Bild erscheinen jedoch lediglich die Netzebenen des Kerns in ausreichendem Kontrast. In der Hülle ist hingegen nur eine schwache periodische Struktur angedeutet, die zudem noch teilweise durch einen das Bild kreuzenden Nanodraht ‚überlagert‘ ist (im Bild 2a von unten nach oben verlaufend). Da ähnliche periodische Kontraste von Fresnelschen Beugungssäumen verursacht werden können, ist vor einem zeitintensiven Einsatz der Bildbearbeitung zu klären, ob tatsächlich eine innere Materialstruktur oder lediglich ein Beugungseffekt vorliegt. Gegen einen Beugungseffekt sprechen die Periodizität und der Verlauf der Intensität des Kontrastes sowie vor allem die als Atomsäulen zu identifizierenden Punktstrukturen im Bild 2a.

Um die Hüllenstruktur detailliert erfassen zu können, ist eine Separation der die Gitterstruktur repräsentierenden Raumfrequenzen notwendig. Hierzu muss eine Reflex-selektive Fourier-Filterung vorgenommen

werden. Voraussetzung dafür ist eine Maskierung der Reflexe, die die Gitterstruktur der Hülle im Powerspektrum verursacht. Entsprechende Reflexe sind jedoch nicht auffindbar. Die Ursachen hierfür sind vielfältig: So bedeckt die auszuwertende Gitterstruktur bei schwachem Kontrast nur einen relativ kleinen Teilbereich des Bildes. Weiterhin wird die geringe Anzahl von schätzungsweise 5 Netzebenen, die sich über die Hüllenwand erstrecken und diverse Gitterdefekte beherbergen, kaum einen starken Superpositions-Effekt der Raumwellen bewirken. Vor allem aber wird das ‚gebogene‘ Gitter der Hülle keinen räumlich punktförmigen Reflex verursachen, sondern einen weiträumig im Powerspektrum verteilten.

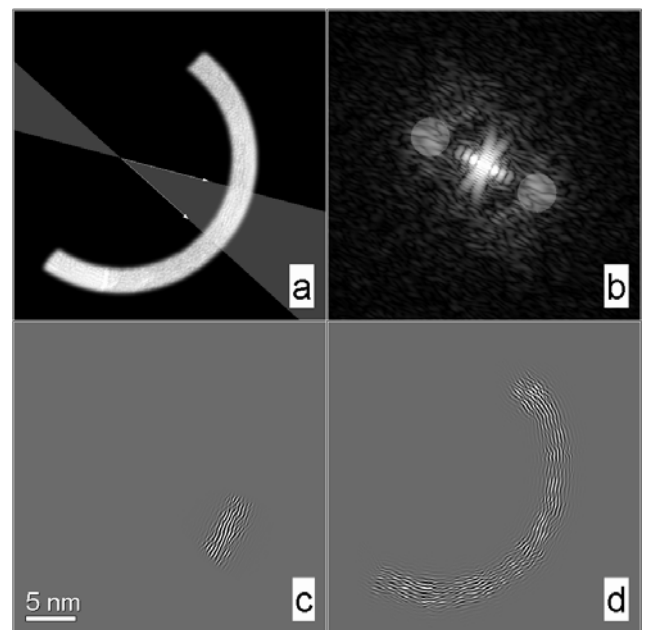


Bild 1: Prozedur der Maskierung und Fourier-Filterung einer gebogenen, quasiperiodischen Gitterstruktur: a) Maskierte gebogene Gitterstruktur mit Sektorblende. b) Power-Spektrum mit Kreisblende. c) Fourier-gefilterter Sektor der Gitterstruktur. d) Aus 7 Sektoren zusammengesetztes Bild der gefilterten Gitterstruktur.

Figure 1: Procedure of masking and Fourier-filtering of a bent quasiperiodic lattice structure: a) Masked bent lattice structure with sector mask. b) Power spectrum with circular mask. c) Fourier-filtered sector of the lattice structure. d) Image of the filtered lattice structure composed of 7 lattice sectors.

Filterung quasiperiodischer Strukturen

Um trotz der ungünstigen Ausgangssituation über Fourier-Filterung eine Separation der Hüllen-Netzebenen zu erlangen, wird der interessierende Bereich der Partikelhülle mittels einer Kreisring- und Sektormaske separiert (Bild 1a). Dadurch werden ‚Quellen‘ von Raumwellen ausgeblendet, die sich außerhalb der interessierenden Struktur befinden und Artefakte verursachen können. Weiterhin wird die Gitterstruktur der Hülle ein stärkeres Gewicht im Power-Spektrum erlan-

gen. Da allerdings auch die Fourier-Transformation des erzeugten Bildausschnitts keine definierten, den Netzebenen zuzuordnenden Reflexe zeigt, wird ein Weg beschritten, der auf dem Prinzip von ‚Versuch und Irrtum‘ basiert: Hierzu werden diverse Fourier-Filterungen mit variierendem Durchmesser und variierender radialer Position der Filtermaske im Power-Spektrum ausgeführt (Bild 1b), bis die resultierende Gitterstruktur (Bild 1c) mit der im Original sichtbaren Gitterstruktur eine ausreichende Übereinstimmung zeigt.

Bei der Maskierung im Power-Spektrum ist zu beachten, dass zum Aufbau einer realitätsnahen separierten Bildstruktur eine Vielzahl von Raumfrequenzen aus der Nachbarschaft der Grundschwingung der jeweiligen quasiperiodischen Struktur notwendig sind: Wird die Anzahl der erfassten Frequenzen zu stark reduziert, so werden die Netzebenen und ihre Begrenzung im wachsenden Maße idealisiert durch die Grundschwingung der Struktur dominiert. Wird der maskierte Raumfrequenzbereich hingegen zu stark ausgedehnt, so werden fremde auszublenkende Strukturen erfasst. Es müssen daher im Bild 1b sowohl Lage als auch Durchmesser des maskierten Bereichs optimiert werden, um im Bild 1c die gewünschte Separation zu erhalten.

Um den Grad der Übereinstimmung der separierten Struktur mit dem Original zu bewerten, wurde ein Script geschrieben, das eine kontinuierlich anwachsende Überblendung des Originals mit dem Fourier-gefilterten Bild erlaubt. Auf diese Weise gelingt es, die Filterparameter zu optimieren und die Netzebenen-Struktur der Hülle exakt zu erfassen, allerdings lediglich in einem Winkelbereich von $\pm 15^\circ$ um die Reflexposition (siehe Bild 1b-c). Um den Hüllenbereich, in dem schwach ausgeprägte Netzebenen erkennbar sind, zu erfassen, muss dieser in 7 sich teilweise überdeckende Segmente zerlegt und die geschilderte Prozedur entsprechend oft wiederholt werden. Hierbei können die gewonnenen optimalen Parameter (Durchmesser und radialer Abstand der Filtermaske) eingesetzt werden. Durch Überlagerung der resultierenden gefilterten Segmente wird schließlich das Gesamtbild der offenzulegenden Netzebenenstruktur erhalten (siehe Bild 1d). Abschließend wird die Überblendungs-Prozedur nochmals herangezogen, um die Qualität der gewonnenen Filterung zu bewerten. Hierbei ist insbesondere darauf zu achten, ob auch schwächste im Original nur angedeutete Strukturen sowie Bereiche der Segment-Überlappung exakt dargestellt werden. Durch Einsatz der gefensterten Fourier-Transformation und einer Routine, die im resultierenden Power-Spektrum das Maximum, d.h. die Reflex-

position ermittelt, wurden die empirischen Filterparameter verifiziert. Dies ist möglich, da schon extrem schwach ausgeprägte Periodizitäten in einem eng begrenzten Ortsbereich (dem Fenster der Transformation) im Power-Spektrum ein – allerdings äußerst schwach ausgeprägtes unscharfes und nur mit Hilfe des Computers exakt zu ermittelndes – Maximum liefern.

Auswertung des gefilterten Bildes

Dem gewonnenen Strukturbild (siehe Bild 2b) kann entnommen werden, dass sich das Gitter der Hülle derart um den Kern legt, dass sich niedrigindizierte Netzebenen parallel zur Korngrenze zum Kern anordnen. Dies bewirkt eine Minimierung der Korngrenzen-Energie. Diese Struktur kann jedoch nur existieren, falls gleichzeitig das Gitter infolge der bogenförmigen Hüllenstruktur in zahlreiche Kristallite zerfällt, was wiederum die Gitterenergie erhöht. Die Existenz der vorliegenden Struktur spricht jedoch dafür, dass der Energiegewinn infolge der niedrigen Korngrenzen-Energie höher sein muss als der Energieverlust infolge Kristallit-Bildung.

Infolge der Variation der Orientierung der Kristallite ist als ‚Beugungsfigur‘ eine ringförmige Anordnung der Reflexe zu erwarten. Jedoch aufgrund der geringen Anzahl der Netzebenen pro Kristallit und deren Deformation durch Gitterdefekte kann sich pro Kristallit keine nennenswerte konstruktive Interferenz der Raumwellen ausbilden. Eine beachtliche Verbreiterung der Reflexe verbunden mit einer starken Verminderung ihrer Intensität ist die Folge, so dass die Reflexe im Power-Spektrum vom Untergrund ‚verschluckt‘ werden.

Interessant ist die Tatsache, dass die von der Gitterstruktur verursachte drastische Reduzierung der konstruktiven Interferenz sowohl im Falle des berechneten Powerspektrums als auch mit hoher Wahrscheinlichkeit im Falle der Elektronenbeugung dazu führt, dass sowohl im Powerspektrum als auch im Elektronen-Beugungsbild keine Reflexe beobachtet werden können.

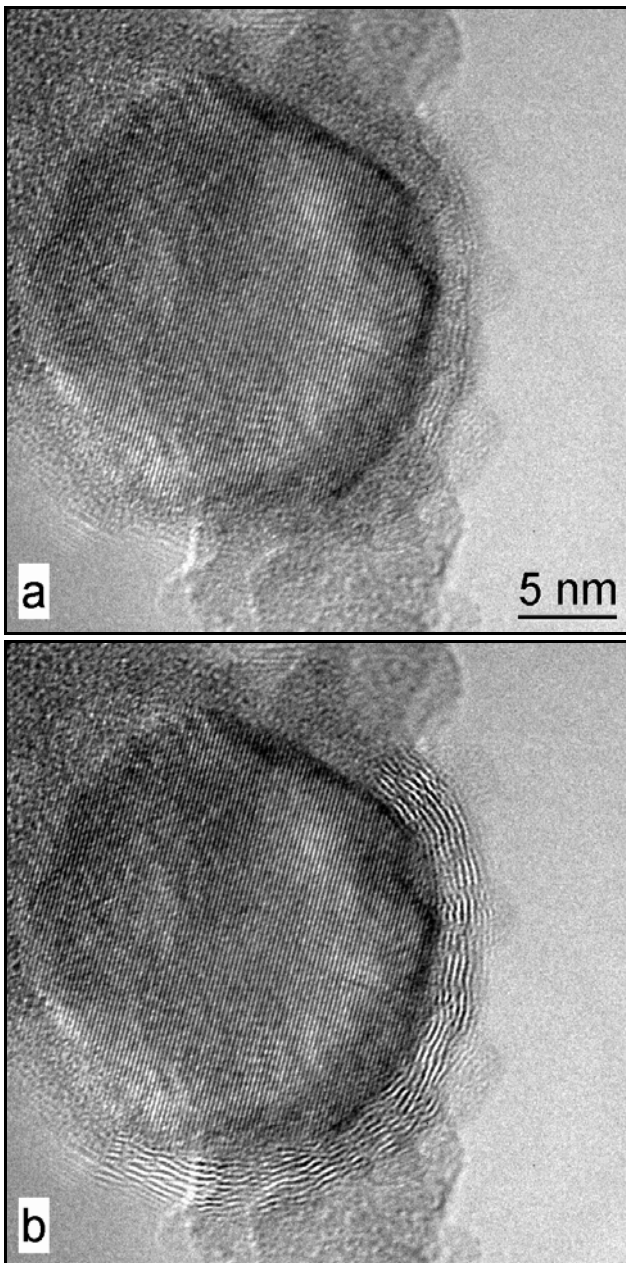


Bild 2: Hochauflösende TEM-Abbildung einer Al / Al-Oxid-Core-Shell-Struktur (a). Die schwach kontrastierte und teilweise verdeckte Netzebenen-Struktur der Hülle wird mittels segmentierter, Reflex-selektiver Fourier-Filterung offengelegt (b): Niedrig indizierte Netzebenen verlaufen parallel zur Grenze zw. Kern und Hülle. Die Hülle zerfällt in eine Vielzahl von Kristalliten (\varnothing ca. 3 nm) mit einer hohen Defektdichte dazwischen.

Figure 2: High-resolution TEM image of an Al / Al-oxide core-shell structure (a). The low-contrasted and partly covered lattice fringes of the shell are disclosed by means of segmented reflex selective Fourier filtering (b): Low-indexed lattice planes are arranged parallel to the core-shell-boundary and the shell decays in various crystallites (\varnothing ca. 3 nm) with a high defect density between them.

Resümee

Es zeigt sich, dass die vorgestellte Filterung erfolgreich ist, da quasiperiodische Strukturen durch dicht benachbarte Grundschwingungen aufgebaut werden und somit zusammenhängend maskiert werden können. Für die Mikroskopie ergibt sich die herausfordernde

Frage: Bis zu welcher Abweichung von der exakten Periodizität ist eine realitätsbezogene Fourier-Filterung und damit Verstärkung bzw. Enthüllung verborgener Kontraste quasiperiodischer Strukturen möglich?

Bearbeiter: U. Werner
E. Sow
C. Petersen
M. Veith

Förderung: Institutionelle Förderung

2.4.2.2 Neue Möglichkeiten der Oberflächenabbildung in der Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächenabbildung von Strukturen im Nanometerbereich kann mit einer Vielzahl von Methoden erfolgen. Ein bekanntermaßen gutes und universell einsetzbares Gerät ist das Rasterelektronenmikroskop (REM), das eine sehr gute laterale Auflösung in Verbindung mit einer hohen Tiefenschärfe besitzt. Die untersuchten Proben müssen jedoch vakuumstabil und leitfähig sein. Mit zwei neuartigen Messmethoden (LowVacuum, ESEM®) ist es jedoch möglich, auch nichtleitfähige, vakuuminstabile und feuchte Proben zu untersuchen. Dies erweitert die Möglichkeiten, vor allem in Hinblick auf die elektronenoptische Untersuchung biologischer Proben.

New possibilities in surface analysis by Scanning Electron Microscopy

Surface analysis of nanometer scaled structures can be obtained by different methods. Scanning Electron Microscopy (SEM) is a well known and universal tool, which combines very good lateral resolution with a high depth of field. For conventional investigation the samples have to be both, stable under vacuum and conductive. Using two new ways of measurement (LowVacuum, ESEM®), it is possible to examine non-conductive, vacuum sensitive as well as moist samples. This leads to an extension of the available methods in electron optical analysis, particularly for biological specimens.

Einleitung und Zielsetzung

Die Rasterelektronenmikroskopie ist für den Fall von nichtleitenden und vakuumsensitiven Proben mit einem hohen präparativen Aufwand versehen. Dies trifft vor allem auf biologische Proben zu, die wegen ihres schwachen Kontrastes im Elektronenmikroskop häufig zusätzlich vorbehandelt werden müssen (z.B. Schwermetallkontrastierung). Seit kurzem gibt es die Möglichkeit Proben unter schwachem Vakuum (LowVacuum bis etwa 1,5 torr) bzw. feuchter Atmosphäre (ESEM® bis etwa 20 torr) im Elektronenmikroskop zu untersuchen. Hierbei wird das Gas in der Probenkammer ionisiert

(Plasma) und sorgt so für die Entladung nichtleitender Proben. Dadurch können biologische Präparate z.T. ohne Vorbehandlung elektronenoptisch untersucht werden und erweitern so den Vergrößerungsbereich im Vergleich zu lichtmikroskopischen Geräten.

Vordringliches Ziel ist die artefaktfreie elektronenmikroskopische Abbildung typischer Mikroorganismen, die am besten im ESEM-Modus (bei feuchter Atmosphäre) ohne aufwendige Präparation gelingt.

Ergebnisse

Für die rasterelektronische Untersuchung am FEI Quanta 400 ESEM FEG wurden drei biologische Objekte verwendet: Gießkannenschimmel (*Aspergillus niger*), Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) sowie Grampositive, sporenbildende Bakterien (*Bacillus subtilis*). Die Untersuchungen erfolgten bei geringen Beschleunigungsspannungen ($E \leq 10$ kV), um oberflächensensitiv und zellschonend abzubilden. Die Proben wurden, wie im Folgenden beschrieben, präpariert:

Ein mit Kohletape beklebter Probenhalter wurde leicht auf die Schimmelkultur gedrückt. Anhaftende Zellen und Konidienträger mit den Sporen (Konidien) konnten ohne weitere Vorbehandlung im ESEM-Modus untersucht werden. Die Hefezellen wurden in Cacodylatpuffer fixiert und anschließend mit Alkohol, in mehreren Stufen aufsteigender Konzentration, entwässert. Durch diese Behandlung werden Zellwände und Zellmembranen stabilisiert. Ein Schrumpfen oder Abflachen der Zellen, selbst unter schwachem Vakuum (ESEM-Modus), wird so verhindert. Die Bakterien wurden als Suspension auf das Kohletape aufgebracht und unmittelbar in die Probenkammer eingeschleust.

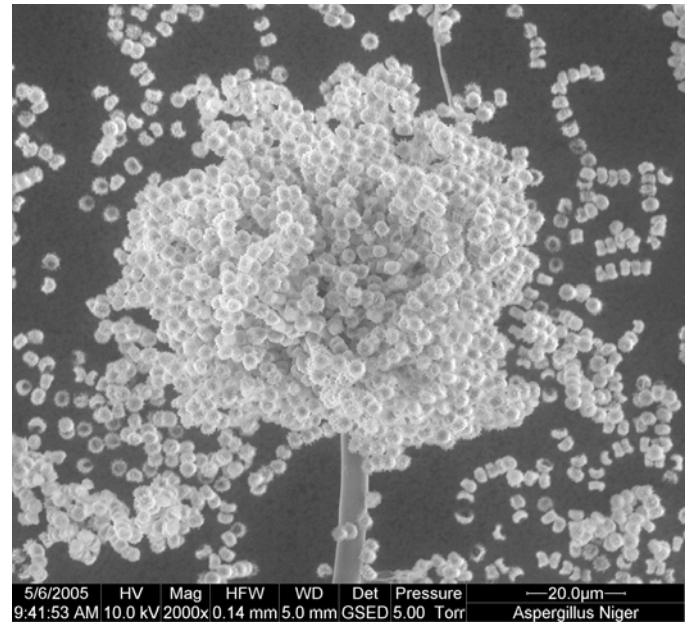


Bild 1: Konidienträger von *Aspergillus niger* im ESEM-Modus.

Figure 1: Conidiophore of *Aspergillus niger* in ESEM mode.

Bild 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Konidienträgers von *Aspergillus niger*, auf der die Stielzelle und die den Sporenläger umgebenden Konidien zu erkennen sind. Die Konidien weisen eine Größe von 3 – 4 µm auf und finden sich z.T. auch vereinzelt auf dem Kohletape.

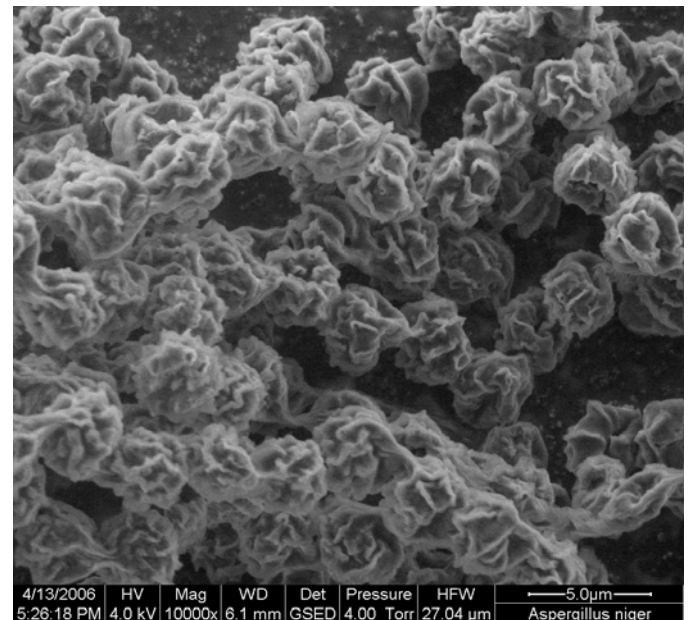


Bild 2: Konidien von *Aspergillus niger* im ESEM-Modus.

Figure 2: Conidia of *Aspergillus niger* in ESEM mode.

Die Morphologie der einzelnen Konidien ist auf Bild 2 zu sehen. Hierfür wurde die Beschleunigungsspannung auf $E = 4$ kV gesenkt, damit der Elektronenstrahl nicht so tief in die Sporen eindringen konnte und dadurch die Details der Oberfläche besser abgebildet

wurden. Einige der Sporen scheinen bei dem Druck von 4 torr im ESEM-Modus ihre „natürliche“ sphärische Form verloren zu haben.

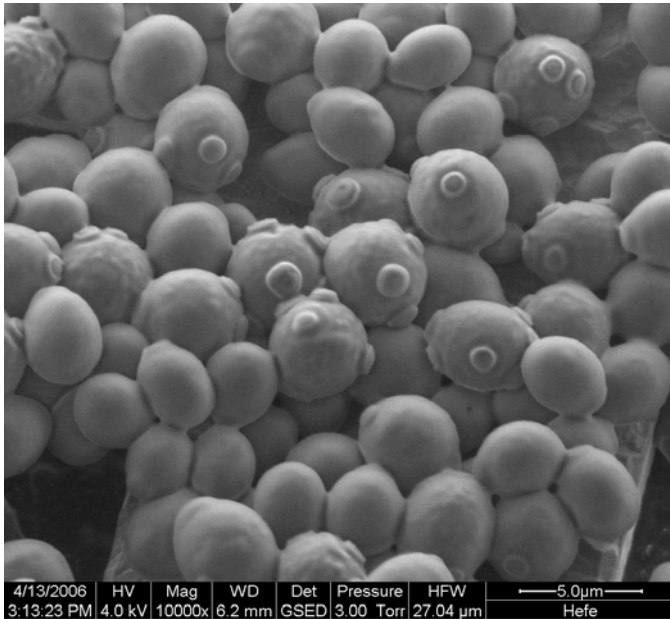


Bild 3: Zellen von *Saccharomyces cerevisiae* im ESEM-Modus.

Figure 3: Cells of *Saccharomyces cerevisiae* in ESEM mode.

Bild 3 zeigt Zellen der Bierhefe im ESEM-Modus. Die Zellen haben eine Größe von 2 – 4 µm, die meisten weisen eine sehr glatte Oberfläche auf. Gut zu erkennen sind die Narben, die bei Zellteilungen (Knospung) entstehen. Zellen mit mehreren solchen Narben weisen eine etwas rauere Oberfläche auf, was vermutlich auf das Alter der Zellen, bzw. die Anzahl der Teilungen zurückzuführen ist.

Auf Bild 4 sind Zellen und Endosporen von *Bacillus subtilis* zu erkennen. Die stäbchenförmigen Zellen besitzen eine Größe von etwa 0,6 x 1,5-2,5 µm. Die Sporen sind kürzer und dicker (0,8 x 1,3 µm). Sie erscheinen im elektronenmikroskopischen Bild heller als die vegetativen Zellen und sind gut von diesen zu unterscheiden. Auf allen Aufnahmen war in Bereichen, die nicht mit Probenmaterial bedeckt waren, die Struktur der Unterlage deutlich zu erkennen.

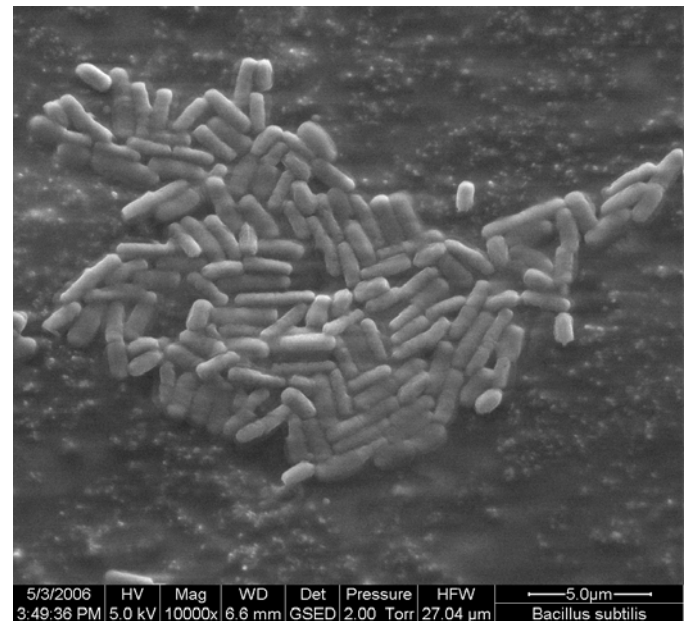


Bild 4: Zellen und Endosporen von *Bacillus subtilis* im ESEM-Modus.

Figure 4: Cells and endospores of *Bacillus subtilis* in ESEM-mode.

Zusammenfassung

Die Rasterelektronenmikroskopie kann im ESEM-Modus auch nichtleitfähige, vakuumsensitive und feuchte Proben abbilden, wie sie in der Biologie typisch sind. Die untersuchten Proben, Gießkannenschimmel (*Aspergillus niger*), Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) sowie Gram-positive Bakterien (*Bacillus subtilis*) konnten ohne aufwendige Präparation bei geringen Beschleunigungsspannungen im ESEM-Modus sehr detailliert abgebildet werden. Im Vergleich zur Lichtmikroskopie ermöglicht die elektronenmikroskopische Abbildung im ESEM-Modus Aussagen über die Oberflächenstruktur der Zellen. Außerdem kann die förderliche Vergrößerung durch diese einfache Präparations- und Abbildungstechnik deutlich gesteigert werden. Rechnet man den noch besseren Kontrast materialwissenschaftlicher Proben dazu, so können Wechselwirkungen von Zellen mit Materialoberflächen oder kontrastreichen Nanopartikeln bis in den Nanometerbereich untersucht werden. Dies macht das ESEM® zu einem idealen Instrument für Untersuchungen im Bereich der Life Science.

Bearbeiter: M. Koch
A. Kraegeloh

Förderung: Institutionelle Förderung

2.4.2.3 Charakterisierung und Vergleich von Vanadium-Oxid Schichten, hergestellt durch CVD

Verglichen wurden zwei Vanadium-Oxid Schichten, die mittels CVD – Verfahren (chemical vapor deposition) auf ein Si-Einkristall und ein Korund-Substrat bei 500°C aufgetragen wurden. Eine Untersuchung durch Röntgenverfahren und Raster-Elektronen-Mikroskopie sollte Aufklärung über die Beschaffenheit der Proben liefern. Die Schichten hatten ähnlichen Phasenbestand, wobei sich auf dem Si-Substrat zusätzlich zu den V_2O_5 , V_6O_{13} und V_3O_7 -Phasen, die auch in der auf Korund aufgetragener Schicht gefunden wurden, VO_2 ausbildete. Die bevorzugte Orientierung der Phasen in den Schichten war teilweise unterschiedlich und auch die Mengenanteile der einzelnen Oxide in den beiden Proben variierten. In der Schicht, die auf ein Korund-Substrat aufgetragen wurde, bildeten sich prismatische Körner bis zu einer Länge von 22 μm und einem Querschnitt von 2,5 μm aus, wobei im allgemeinen wesentlich kleinere Körner mit ähnlichem Kristallhabitus in der auf dem Si-Einkristall aufgewachsenen Schicht von maximal 16 μm Länge und mit einem Querschnitt von bis zu 0,6 μm erhalten wurden.

Characterization and Evaluation of vanadium – oxide layers processed by CVD

Vanadium oxides have attracted significant attention as rapid opto-electrical switchable materials, chemical catalysts or infrared detectors. CVD (chemical vapour deposition) is a suitable technique for achieving uniform coatings, however the existence of a large number of distinct vanadium oxide phases makes it difficult to achieve a phase-selective synthesis. For these reason vanadium oxo-tri-isopropoxide $[VO(OPr^i)_3]$ was chosen as precursor which allowed a precise modulation of the vanadium: oxygen stoichiometry in the deposits. In this study, films of vanadium oxide have been deposited on corundum and Si-wafer by CVD at a substrate temperature of 500°C. X-ray diffraction characterisation methods were combined with SEM (scanning electron microscopy) in order to investigate the composition, texture and the morphology of the layers. The films formed on corundum were composed of V_2O_5 , V_6O_{13} and V_3O_7 phases, whereas films formed on Si-wafer contained monoclinic VO_2 beside V_2O_5 , V_6O_{13} and V_3O_7 . The quantitative composition of the phases and the preferred orientation of these films as well as the crystal and grain size is a subject to the character of the substrate material. Table 2 gives a summary of the phase and Rietveld characterization of the films. The XRD patterns of the films deposited on the two different substrate materials are shown in Fig.1. The tendency for growth of V_xO_y -crystals in preferred orientation is well seen from x-ray patterns measured at different ψ -angles (Fig.2, Fig.3). Fig.4 shows the recalculated pole figures from the ODF calculated from four reflections corresponding to the (001),

(110), (011) and (020) plains of the V_2O_5 of the Layer deposited on corundum-substrate. The inverse pole figure for normal direction in Fig.4c shows that the pole density of the (020) for that particular phase is the highest. Fig.5 shows the SEM images of the layers. On the whole, the products showed a good acicular shape.

Einleitung

Bedingt durch verschiedene Oxidationsstufen des Vanadiums sind über zwanzig verschiedene Oxide bekannt, die teilweise zusätzlich in mehreren Modifikationen auftreten. Die charakteristischen Eigenschaften dieser großen Vielfalt an oxidischen Phasen ermöglichen vielfältige Einsatzmöglichkeiten, wie z.B. als elektrische oder optische Schaltelemente, Katalysatoren, als Elektroden in Batterien oder infra-rot Schutzschilder.

CVD ist eine gängige Technik zur Herstellung von homogenen Schichten, wobei die große Vielfalt an Vanadiumoxiden eine selektive Phasenausscheidung erschwert. In der vorliegenden Studie wurde Vanadiumoxid mittels CVD auf einem Korund- und Si-Einkristall-Substrat abgeschieden wobei von Vanadium Oxotriisopropoxid $[VO(OPr^i)_3]$ ausgegangen wurde. Der ausgewählte Precursor sollte eine phasenselektive Synthese von kristallinen Vanadium-Oxiden ermöglichen (siehe auch JTB 2005: Phasenselektive Ausscheidungen und Vanadium-Oxid Verbindungen).

Zielsetzung und experimentelle Vorgehensweise

Durch die hohe Anzahl unterschiedlicher Oxidationsstufen stellen Vanadiumoxid-Verbindungen ein sehr sensibles und anspruchsvolles System dar, dessen Herstellung genaueste Kontrolle und Feinabstimmung der Prozeßparameter bedarf. Die Charakterisierung von Vanadiumoxid-Abscheidungen unter Verwendung des molekularen Precursors Vanadium Oxotriisopropoxid $[VO(OPr^i)_3]$ sollte durch röntgendiffraktometrische Phasen-, Struktur- und Textur-Analyse sowie Raster-Elektronen-Mikroskopische (REM) Untersuchungen der Morphologie der Oberfläche der Schichten die Findung der optimalen Prozeßbedingungen zur Herstellung von Vanadiumoxid-Schichten mittels CVD Verfahren unterstützend begleiten.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden in der vorliegenden Studie V_xO_y -Verbindungen unter vergleichenden Bedingungen auf ein polykristallines Korund-Substrat sowie auf einen Si-Einkristall abgeschieden (Temperatur des Substratmaterials jeweils 500°C).

Die Röntgendiffraktometer-Messungen der Schichten wurden an einem X'Pert MRD – Diffraktometer der Fa. Philips, ausgestattet mit einer offenen Euler-Wiege durchgeführt, wobei die Bragg-Brentano-Optik zur Phasen- und Rietveldanalyse bzw. die Parallelstrahl-Optik mit Punktfokus zur Texturuntersuchung eingesetzt wurde. Gemessen wurde mit einer Cu-Röntgenröhre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$).

Für die Rietveldanalyse wurde das Programm TOPAS (Fa. BRUKERaxs) verwendet. Hierbei wird der Ansatz basierend auf der Faltung der fundamentalen Parameter zum Modellieren der Röntgen-Linienprofile verwendet. Das heißt, die Linienprofile werden in Abhängigkeit vom Emissionsprofil, den Abmessungen des Diffraktometers und den Probenparametern berechnet.

Die bei der Messung der Textur angewendete Parallelstrahl-Optik bestand primärseitig aus einem Polykapillarkollimator und sekundärseitig aus einem vertikalen Kollimator und flachem Graphitmonochromator. Gemessen wurde im Winkelbereich $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ und $0^\circ \leq \psi \leq 75^\circ$ in Intervallen von jeweils 5° .

Die morphologische Untersuchung der Schichten wurde mit einem REM (Raster-Elektronen-Mikroskop) JSM-6400F der Firma JEOL durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Beide, auf verschiedenen Substratmaterialien abgeschiedenen Schichten waren gut auskristallisiert. Der Phasenbestand der Schichten und die Resultate der Rietveld-Verfeinerung der einzelnen Phasen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Wie auch aus entsprechenden Diffrakrogrammen in Bild 1 zu erkennen, ist sowohl der Phasenbestand als auch die Orientierung der Phasen einzelner Schichten auf verschiedenen Substratmaterialien teilweise unterschiedlich. Die Hauptphasen V_2O_5 und V_6O_{13} stellen mengenmäßig in beiden Schichten ca. 80 Gew-% des Phasenbestandes dar. Die verbliebenen ca. 20 Gew-% verteilen sich auf Nebenphasen wie V_3O_7 in der auf Korund abgeschiedenen Schicht und V_2O_7 mit VO_2 in der Schicht, abgeschieden auf Si-Einkristall.

Bei der Rietveld Verfeinerung (Programm TOPAS) ist zur Korrektur der Textureffekte in den analysierten Schichten die March-Dollase Funktion angewendet worden. Bei der Bestimmung der in der Tabelle 1 angegebenen bevorzugten Orientierung einzelner Kristallflächen konnten somit bis zu zwei Richtungen berücksichtigt werden.

PROBE	Phasenbestand	Menge [Gew %]	Gitterkonstanten	Orientierung	
				Fläche	*PV **PDF
Al ₂ O ₃ -Substr	V ₂ O ₅	56	a=11.507(7) b=3.570(48) c=4.380(9)	(020) (110)	1:32 41-1426 ≈1:0.75 001:110
	V ₆ O ₁₃	27	a=11.941(7) b=3.682(3) c=10.128(0) β=100.411(0)	(0 2 0) (2 0 5)	1:0.1 71-2235 ≈1:0.75 110:003
	V ₃ O ₇	17	a=21.954(5) b=3.682(4) c=18.363(6) β=95.637(0)	(1-1-1) (3 1 1)	1:0.1 71-454 ≈1:0.77 -111:110
Si-Substr	V ₂ O ₅	36	a=11.468(8) b=3.574(5) c=4.371(6)	(0 2 0)	1:21 41-1426 ≈1:0.75 001:110
	V ₆ O ₁₃	43	a=11.956(1) b=3.683(6) c=10.136(0) β=100.928(6)	(0 2 0) (0 0 3)	1:1.7 71-2235 ≈1:0.75 110:003
	V ₃ O ₇	9	a=21.977(3) b=3.681(4) c=18.460(0) β=96.691(1)	(1-1-1) (6 0 0)	1:1 71-454 ≈1:0.77 -111:110
	VO ₂	12	a=5.775(1) b=4.533(0) c=5.353(4) β=122.474(8)	(0 1 1) (2-2-2)	1: - 72-514 ≈1:0.3 011:-211

*PV Verhältnis der Höhe des Reflexes mit der höchsten und zweithöchsten Intensität in der Schicht

**PDF *PV-Verhältnis angegeben in der entsprechenden PDF (Powder Diffraction File)

Tabelle 1: Zusammenfassung der Phasen- und Rietveld Analyse.

Table 1: Summary of the phase and Rietveld characterisation.

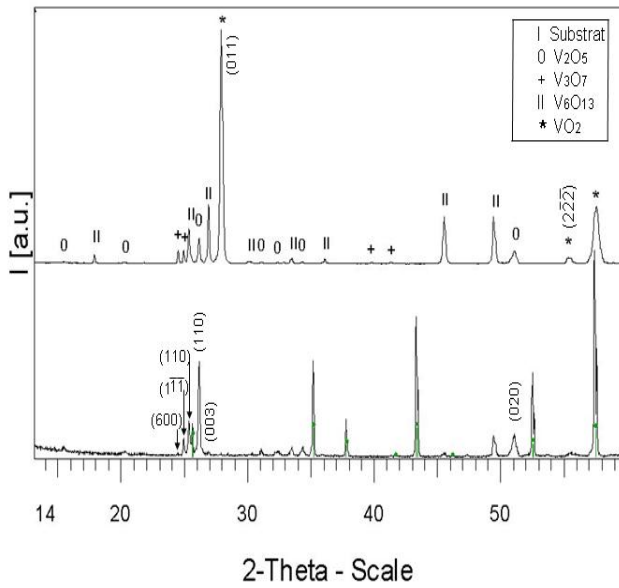


Bild 1: Röntgendiffraktogramme der auf Korund Substrat (unten) und Si-Einkristall (oben) aufgetragenen Schichten.

Figure 1: XRD patterns of the Layers deposited on Korundum (lower pattern) and Si-monocrystal (upper pattern).

Im Bild 2 und 3 sind jeweils Diffraktogramme der einzelnen Proben, aufgenommen bei verschiedenen Drehungen der Probe um die Diffraktometerachse (ψ -Winkel) um 0° , 25° , 50° und 75° gegenübergestellt. Die unterschiedliche Ausrichtung der Kristallite der einzelnen Phasen der zwei Schichten ist gut erkennbar. Der Nachweis der monoklinen VO_2 Phase in der auf Si-aufgetragenen Schicht (Bild 3) ist aufgrund der starken Ausrichtung des (011)-Pols in Richtung der Probennormale erst durch Messungen bei unterschiedlichen ψ -Winkeln eindeutig.

Zur besseren Veranschaulichung der Orientierung einzelner Phasen in den zwei auf unterschiedliches Substratmaterial aufgetragenen Schichten, wurde in der Tabelle 1 die Intensität der jeweils zwei höchsten Reflexe bei Zufallsverteilung der Körner (entnommen der PDF (Powder Diffraction File) Datenbank) den zwei höchsten Reflexen der in den Proben auftretenden Phasen gegenübergestellt. Die Nummer der jeweils verwendeten PDF-Datei und die entsprechenden Netzebenenscharen sind der Tabelle beigelegt.

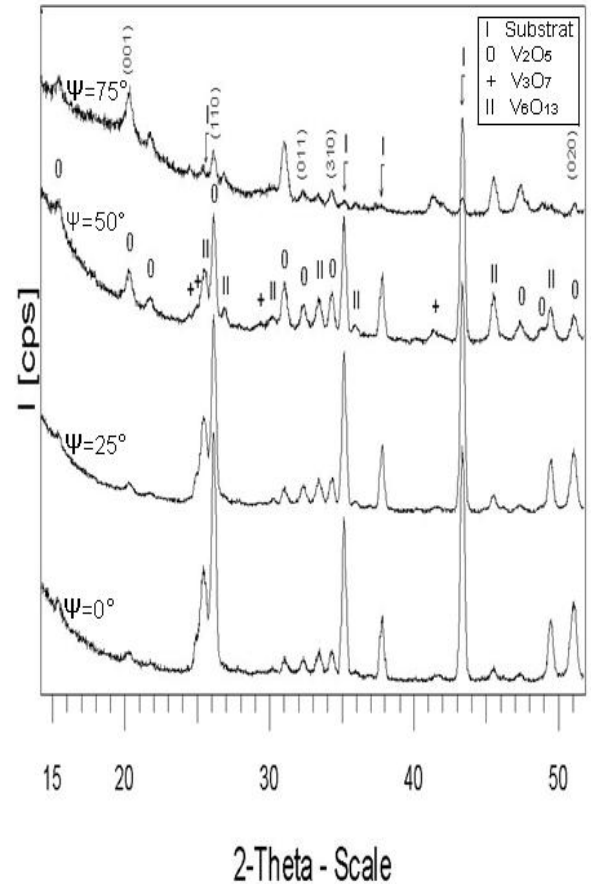


Bild 2: Röntgendiffraktogramme der auf einem Korund-Substrat abgeschiedenen Vanadium-Oxid Schicht aufgenommen unter verschiedenen ψ -Winkeln. Parallelstrahl optik. Punktfokus.

Figure 2: XRD patterns of the layer deposited on corundum substrate material measured at different ψ -angles. Parallel beam optics. Point focus.

Orthorhombisches V_2O_5 (Scherbinait) konnte in beiden Proben nachgewiesen werden, wobei es mit 56 Gew-% die Hauptkomponente der auf Korund aufgetragener Schicht darstellt. Es ist in beiden Proben die Phase mit der ausgeprägtesten Vorzugsorientierung, hat eine Dichte von $3,36 \text{ g/cm}^3$, einen Schmelzpunkt von 690°C und kann in der Natur bis 1,5 mm lange Aggregate aus Fasern ausbilden.

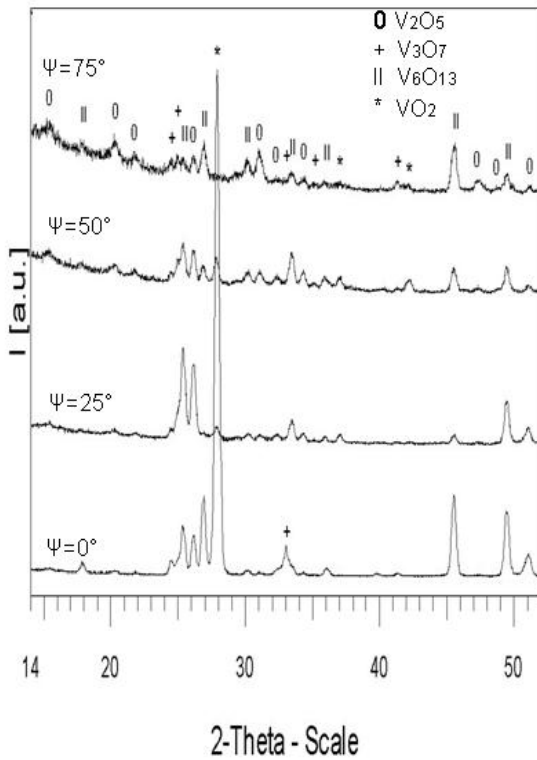


Bild 3: Röntgendiffraktogramme der auf einem Si-Einkristall aufgewachsenen Vanadium-Oxid Schicht aufgenommen unter verschiedenen ψ -Winkeln. Parallelstrahloptik. Punktfokus.

Figure 3: XRD patterns of vanadium oxide layer deposited on Si-monocrystal measured at different ψ -angles. Parallel beam optics. Point focus.

Die Orientierungsverteilung der Vanadium Pentoxid Kristallite in der auf Korund abgeschiedenen Schicht wurde durch Polfigurmessungen (Richtungsverteilungsfunktionen der Integralintensität von Beugungsreflexen der einzelnen Netzebenen) von vier Reflexen der Flächen (001), (110), (011) und (020) bestimmt und daraus die Orientierungs-Verteilungs-Funktion (ODF) abgeleitet. Die berechneten und experimentell ermittelten Polfiguren waren in guter Übereinstimmung. Die aus der ODF rekalkulierten Polfiguren der Flächen (001) und (110) sind im Bild 4a und 4b dargestellt. Sie definieren in Übereinstimmung mit dem Röntgendiffraktogram (Bild 2) eine Orientierung der (110)-Fläche der V_2O_5 Kristallite annähernd parallel zur Probenoberfläche. Die maximale Intensität wurde bei Winkeln von $\psi = 5^\circ$ und $\phi = 90^\circ$ bzw. 270° gemessen. Die Häufigkeitsverteilung der 001 Netzebenennormalen (Bild 4a) hat die höchste Dichte bei $\psi = 80^\circ$ und $\phi = 90^\circ$ bzw. 270° . Die (001)-Fläche des

V_2O_5 ist im Einklang mit den Diffraktogrammen im Bild 2a annähernd normal zur Probenoberfläche orientiert.

Die inverse Polfigur im Bild 4c, die aus der ODF berechnet wurde, beschreibt die Orientierungsdichte aller (hkl) Pole, die in der Richtung der Schichtnormalen orientiert sind. Die Pol-Dichte des 020 Reflexes ist im Vergleich zu anderen Reflexen des V_2O_5 hierbei am höchsten.

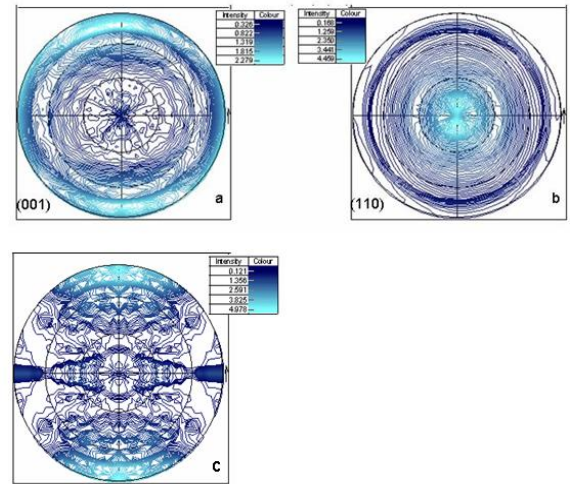


Bild 4: Polfiguren (a und b) und die inverse Polfigur in normaler Ausrichtung (c) des V_2O_5 .

Figure 4: Pole figures (a and b) and the inverse pole figure in normal direction (c) of V_2O_5

Das Vanadium Suboxid V_6O_{13} ist mengenmäßig die Hauptphase der auf dem Si-Einkristall aufgetragenen Schicht. Von den zwei möglichen Modifikationen (orthorhombisch und monoklin) ist in beiden Schichten die monokline Modifikation nachgewiesen worden. Wie auch die dritte in beiden Schichten nachgewiesene Phase, das monokline V_3O_7 , ist sie von geringerer industrieller Bedeutung. Laut Phasendiagramm (Phase Diagrams for Ceramists –Fig.4169) sind V_6O_{13} und V_3O_7 bis zu einer Temperatur von 708° bzw. 680°C stabil.

VO_2 konnte nur in der auf Si-Einkristall aufgetragenen Schicht nachgewiesen werden. Es kann in der monoklinen, tetragonalen und orthorhombischen Modifikation auftreten und ist als mögliches elektrisches oder optisches Schaltelement von großem industriellen Interesse. In der Schicht ist es in monokliner Struktur vorhanden und zeigt eine ausgeprägte Orientierung der 011 Netzebenen parallel zur Probenoberfläche.

Bild 5 zeigt die REM Bilder der auf Korund (5a und b) und auf Si-Substrat (5c und d) aufgewachse-

nen Schichten in 4000-facher (a und c) und 14000-facher (b und d) Vergrößerung. Die Kristalle bzw. Kristallcluster weisen in beiden Schichten ähnlichen Kristallhabitus auf. Die auf Korund aufgewachsenen prismatischen Vanadiumoxid Kristalle sind im Schnitt 3 bis 6 μm lang mit einem Querschnitt von 0,3 μm . Nadelige Aggregate mit einem Querschnitt von 2,5 μm und einer Länge von bis zu 22 μm liegen einzeln auf der Oberfläche der Schicht mit ihrer a-Achse parallel zur Oberfläche. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um V_2O_5 . Zusätzlich werden sphärische Aggregate von Partikeln (bis zu 3 μm im Durchmesser) mit körnigem bzw. kurzsäuligem Habitus beobachtet mit einer Partikelgröße von bis zu 500 nm, die V_6O_{13} und V_3O_7 zugeordnet werden könnten.

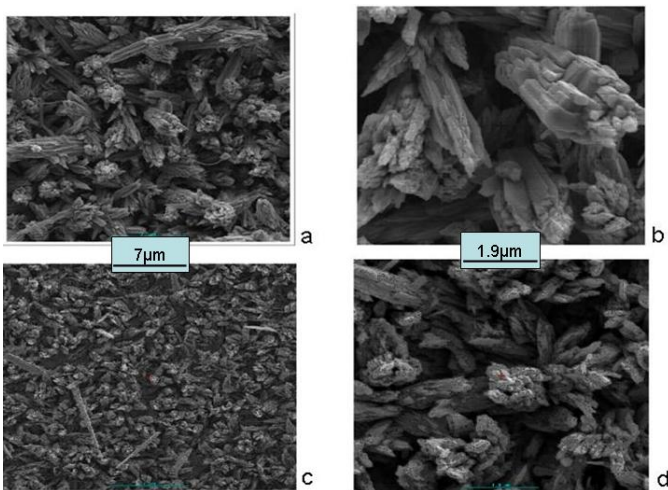


Bild 5: REM Bilder der auf Korund (a und b) und Si-Einkristall (c und d) aufgewachsenen Schichten .

Figure 5: SEM images of vanadium oxide layers on Corundum- (a and b) and Si-monocrystal- (c and d) substrate.

Auf dem Si-Substrat bildeten sich im Vergleich zu der auf Korund aufgewachsenen Schicht wesentlich kleinere Kristalle bzw. Kristallcluster aus. Der hauptsächlich prismatische Habitus der Kristalle ist auch bei dieser Schicht vorhanden, wobei die säulenartig ausgebildeten Kristalle (wahrscheinlich V_2O_5) in der Regel eine Länge von 0,9 bis 1,4 μm mit einem Querschnitt von 50 bis 100 nm erreichten. Vereinzelt, parallel zur Oberfläche ausgerichtete nadelige Aggregate erreichten eine Länge zwischen 4 und 16 μm , mit einem Querschnitt von 0,3 bis 0,6 μm . Sphärische Aggregate aus kurzsäuligen, bis zu 0,25 μm großen Kristallen erreichen in der Regel im Durchmesser eine Größe von 1-2 μm .

Zusammenfassung

Die auf Korund und Si-Einkristall abgeschiedenen Schichten haben, grob betrachtet, eine ähnliche Zusammensetzung. Ca. 80 Gew.% des Phasenbestandes stellen die Hauptphasen V_2O_5 und V_6O_{13} dar. In der Schicht, die auf Si abgeschieden wurde konnte zusätzlich zu V_3O_7 auch VO_2 als Nebenphase nachgewiesen werden. Unterschiede in der Orientierung der einzelnen Phasen beider Schichten, die in Röntgendiffraktogrammen eindeutig erkennbar waren, konnten in den REM-Bildern nicht erkannt werden. Optisch ähnliche Ausrichtung der Kristallcluster ist jedoch mit eindeutig kleinerem Kornwachstum bei den auf Si-aufgewachsenen Schichten verbunden.

Die vorliegende Studie sollte zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Prozeßsteuerung und der Morphologie sowie dem Phasenbestand der abgeschiedenen Schichten beitragen. Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse können Strategien zur Optimierung der Abscheidung von VO_x -Verbindungen weiter entwickelt werden.

Bearbeiter: .I. Grobelsek.
S. Mathur,
T. Rügamer

Institutionelle Förderung

2.4.3 Werkstoffprüfung

Leitung: K. P. Schmitt

Der Aufgabenbereich der Gruppe Werkstoffprüfung umfasst die Charakterisierung der am INM hergestellten Werkstoffe hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften. Die messtechnische Ausstattung orientiert sich dabei an der breiten Palette der am INM untersuchten Werkstoffgruppen und -formen und ermöglicht neben der Charakterisierung monolithischer Materialien (Keramiken, Gläser, Polymere, Metalle) die Erfassung mechanischer Kenngrößen von Kompositen und Schichtsystemen. Die Ausstattung umfasst neben Universalspindelprüfmaschinen zur Bestimmung von Festigkeitskennwerten, elastischen und bruchmechanischen Eigenschaften auch servo-hydraulische Prüfsysteme zur Charakterisierung von Werkstoffeigenschaften unter zyklischer Beanspruchung. Neben weiteren Standardprüfverfahren zur Charakterisierung von Bulk-Werkstoffen mittels Schlagpendel, und Ultraschall-Messplatz sind Prüfsysteme zur Bestimmung oberflächenspezifischer Eigenschaften vorhanden. Dazu zählen zum einen verschiedene Härteprüfverfahren wie die Bestimmung der Vickershärte für harte Werkstoffe, der Shorehärten A und D für harte und weiche Polymere sowie die registrierenden Härteprüfverfahren zur Ermittlung der Universalhärte mittels Vickersindenter und der Nanohärte mittels Berkovich-Indenter, welche für den Einsatz an dünnen Schichten und an verschiedenen Werkstoffgruppen geeignet sind. Darüber hinaus können an Scratchtestern Kratz- und Haftfestigkeiten von Schichtsystemen ebenso wie tribologische Kenngrößen im Gleit- und Schwingverschleiß bestimmt werden. Neben der Durchführung von Standardprüfverfahren ist es eine wesentliche Aufgabe der Werkstoffprüfung die Forschungsarbeiten am INM bezüglich werkstoffmechanischer und prüftechnischer Fragestellungen zu unterstützen.

2.4.3.1 Umbau einer Universalprüfmaschine zur Messung von Reibungskoeffizienten unter hohen Kräften

Zur Messung von Reibungskoeffizienten bei Reibung zweier Flächen unter hoher Normalkraft wurde eine Zwick Universalprüfmaschine, die eigentlich zur Durchführung von Druck- und Zugversuchen konzipiert ist, derart umgebaut, dass der Reibungskoeffizient zwischen zwei Probekörpern (ring on disc) bei einer Rotationsbewegung unter hohen Drücken und verschiedenen Reibgeschwindigkeiten gemessen werden kann. Durch diesen Umbau ist es nun möglich, den Reibwert zwischen zwei planaren, rotations-symmetrischen Probekörpern bei Drehgeschwindigkeiten von 0 bis 12 UpM und Normalkräften von bis zu 30 kN zu ermitteln. Somit können Gleitbeschichtungen nicht nur hinsichtlich ihrer reibungsreduzierenden Eigenschaften, sondern auch hinsichtlich ihrer Haltbarkeit auf Substraten charakterisiert werden.

Modification of an universal testing machine for measurements of the friction coefficient under high forces

Friction and abrasion are very important properties in our daily life because they influence the lifetime of engines in our technical orientated society. In the past many types of coatings were developed to reduce the friction coefficient and to avoid wear. For the measurement of the friction coefficient or the friction behavior simple methods are used, which are using low normal forces on small areas, so that the friction coefficient can be locally determined. But these results do not give any information about the friction behavior between two planes, especially in the case of high normal forces. Further there is no information about the adhesion properties of friction reducing coatings on the substrates under real conditions. For a better simulation of these real conditions an universal testing machine (Zwick 1776, originally designed for tensile, compression, and bending tests) was modified, so that the friction coefficient between two test samples (ring on disc) can be measured. The upper sample (ring) can be rotated with high normal force (up to 30 kN) on the possibly coated lower sample (disc) at variable rotation speed (0.1-12.0 rpm). By the measurement of the torque, induced on the lower sample, the friction coefficient can be calculated respecting the contact area of the samples. At lower normal forces the wear resistance can be found by the measurement of the wear trace, using higher normal forces additional information on the adhesion behavior of the coating on the substrate can be found. With these results a classification of new coating materials or coating techniques can be simplified.

Einleitung

Reibung und Verschleiß bestimmen in hohem Maße unser tägliches Leben und haben insbesondere auf die Standzeit kostenintensiver Güter wie Produktionsmaschinen einen großen Einfluss. In der Forschung werden daher verschiedenste Beschichtungen und Beschichtungsmöglichkeiten entwickelt, um die Reibung und damit den Verschleiß zu reduzieren. Zur Ermittlung einer Reibwertverbesserung können einfache Testverfahren entsprechend existierender Normen verwendet werden. Meist werden bei diesen Verfahren modellhaft kleine Kräfte im unteren Newtonbereich und entsprechend kleine Flächen untersucht, so dass sich hohe punktförmige Belastungen einstellen (Bsp.: Pin-on-disc Verfahren). Bei Anwendungen, wo größere Reibflächen unter hohem Druck stehen, werden die punktuellen Messmethoden ungenau, da nur ein kleiner Ausschnitt charakterisiert werden kann. Zur besseren Simulation realer, flächiger Reibungsbeanspruchungen müssen daher Prüfverfahren verwendet werden, die die realen Beanspruchungen simulieren und auch Belastungsgrenzen aufzeigen können.

Zielsetzung

Die Zielsetzung besteht in der Entwicklung einer Prüfmaschine, um Gleitbeschichtungen flächig sowohl auf ihre reibungsreduzierenden Eigenschaften als auch auf ihre Druckbeständigkeit bzw. Haftverhalten bis zum Versagen/Verschleiß hin zu untersuchen. Der durch Rotation erzeugte Reibweg soll beliebig lang bis zum eventuellen Probenversagen eingestellt werden können, die Reibgeschwindigkeit soll über einen weiten Bereich einstellbar sein. Die Normalkraft während des Versuches soll stufenlos bis zu einer Maximalkraft von 30 kN variiert werden können. Durch die Erfassung des Drehmomentes während des Reibvorganges soll der Reibungskoeffizient berechnet werden können. Bei niedrigeren Normalkräften soll sich durch Vermessen der Reibspur der Verschleiß der zu prüfenden Schicht bestimmen lassen, während sich bei hohen Normalkräften Aussagen über die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat machen lassen sollen.

Ergebnisse

Für den Umbau wurde eine Zwick Universalprüfmaschine 1776 ausgewählt, da diese aufgrund ihrer mechanischen Auslegung über einen Spindelantrieb Kräfte von bis zu 100 kN erzeugen kann. Auf die Kopf-

platte wurde eine Antriebseinheit, bestehend aus einem Drehstrommotor und einem Untersetzungsgetriebe, mittels eines Adapterringes angeschraubt. Die Leistungsaufnahme des Elektromotors beträgt 750 W, durch das Untersetzungsgetriebe kann ein Drehmoment von bis zu 150 Nm erzeugt werden. Durch eine elektronische Phasenanschnittsteuerung können die Reibgeschwindigkeiten über einen Drehzahlbereich von 0,1-12,0 UpM stufenlos eingestellt werden. Am Getriebeausgang ist der Probenhalter montiert, der durch ein unter der Kopfplatte befestigtes Kegelrollenlager derart geführt wird, dass die auftretende Druckbelastung während der Versuchsdurchführung durch dieses Lager aufgefangen wird und nicht auf den Antrieb einwirken kann. Auf der maschinenmittigen Verfahreinheit, über die die zur Versuchsdurchführung benötigte Normalkraft erzeugt wird, ist die Kraftmessdose (100 N bis 100 kN) verschraubt. Auf dieser Kraftmessdose ist der zweite Probenhalter montiert. Um eine Zerstörung der Druckmessdose durch Torsionskräfte zu verhindern, sitzt der untere Probenhalter frei drehbar auf einem Kegelrollenlager. Der Sitz des Kegelrollenlagers wird über den Prüfmaschinenrahmen fixiert. Über einen am Probenhalter befestigten Hebel kann das im Falle einer Reibung auftretende Drehmoment über eine zweite Kraftmessdose aufgenommen und über einen PC aufgezeichnet werden. Durch die gemessene Kraft an der zweiten Kraftmessdose kann über Hebellänge und Ringradius die erzeugte Reibkraft berechnet werden. Der Reibungskoeffizient kann wiederum aus dem Verhältnis von Reibkraft und der angelegten Normalkraft berechnet werden.

Während der Versuchsplanung kann nun gewählt werden, ob zerstörungsfrei oder bis zum Probenversagen geprüft wird. Bei niedrigeren Normalkräften lassen sich Dauerversuche durchführen, aus denen sich nach Vermessung der Reibspur Aussagen über das Langzeitverhalten der untersuchten Beschichtung machen lassen. Bei ansteigender Normalkraft lässt sich die Reib- bzw. Scherkraft ermitteln, die zum Ablösen –und damit zum Versagen- der tribologischen Schicht führt. Bei gleichen Schichtsystemen kann so z.B. der Einfluss des Auftragverfahrens auf die maximale Belastbarkeit untersucht werden. Bild 1 zeigt den Gesamtaufbau der Anlage, in Bild 2 ist ein Prüfkörpersatz zu sehen.



Bild 1: Gesamtaufnahme der umgebauten Universalprüfmaschine Zwick 1776: Auf dem oberen Rahmen ist der Antrieb montiert, auf der verfahrbaren Traverse ist die Kraftmessdose zur Druckmessung einschließlich der Probenhalterung mit dem Ausleger zur Drehmomenterfassung befestigt.

Figure 1: General view of the modified universal testing machine Zwick 1776: on the upper frame the motor/transmission unit, on the movable traverse the load cell for the measurement of the normal force including the specimen holder with the rocker arm levers for the measurement of the torque.



Bild 2: Nahaufnahme der Prüfkörper.

Figure 2: Close up of two test pieces.

Der im Hinblick auf die Zielsetzungen erfolgreiche Umbau der Universalprüfmaschine wurde in Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt, der Elektrowerkstatt und der elektronischen Werkstatt durchgeführt.

Bearbeiter: K.P. Schmitt

Förderung: Institutionelle Förderung

2.4.4 Mechanische Entwicklung

Leitung: D. Serwas

Das Hauptaufgabengebiet der Arbeitsgruppe liegt in der Entwicklung und im Bau von wissenschaftlichen Anlagen und Komponenten für die Forschungsabteilungen im Rahmen von Projekten und im Bereich der Grundlagenforschung. Die Bandbreite reicht hierbei von kleinen Laborgeräten bis hin zu Pilotanlagen. Die mechanische Entwicklung schließt hierzu an das erfinderische Schaffen der wissenschaftlichen Abteilungen an und setzt diese in Produkte um. Planung, Konstruktion und Bau erfordern eine enge Zusammenarbeit mit dem elektrotechnischen Bereich und den wissenschaftlichen Abteilungen. Als Beispiel hierfür sei nachfolgend der Bau einer automatisierten Flaschenzuführung beschrieben.

2.4.4.1 Bau einer automatisierten Flaschenzuführung

Zur Innenbeschichtung von PE-Flaschen in großen Stückzahlen war es erforderlich, eine automatisierte Flaschenzuführung zu bauen. Als Ausgangsstation wurde ein großer Drehteller mit einem Durchmesser von 1000 mm mit federndem Abweiser verwendet, der mit einer Aufschiebewanne in kurzer Zeit und ohne Aufwand mit bis zu 500 Flaschen bestückt werden kann. Über den federnden Abweiser werden die Flaschen immer wieder einer Leitgasse zugeführt, in der die Flaschen sich hintereinander in einer Reihe anordnen. Der Transport vom Drehteller in die anschließenden Vorratsgasen erfolgt über die Reibkraft der Flaschen mit dem Drehteller.

Build for an automated bottle supply

A plant able to coat several thousand bottles was built. As the first station a rotation plate with 1000 mm in diameter was selected. A springy deflector leads the bottles to a guide plate. At the exit of the rotation plate a pneumatic slidegate valve is installed. This closes transport or releases it. After the rotation plate a switch follows. Thus several lines can be fed. A linear unit drives the filled supply station into the coating position. The transport of the bottles into the station for coating takes place with a second linear unit.

Einleitung

Die Aufgabe war eine Anlage zu bauen, die eine Innenbeschichtung von mehreren Tausend PE-Flaschen pro Tag ermöglicht. Neben der Dosierung und der Qualitätssicherung war der Transport der Flaschen ein Schwerpunkt der Anlage.

Zielsetzung

Die Zielsetzung für den Transport der Flaschen besteht in Schaffung eines kontinuierlichen Prozesses. Der Prozeß soll im Einzelnen aus folgenden Stationen bestehen:

- Flaschenaufnahmestation
- Vorratsgasse
- Dosierungs- und Beschichtungsgasse
- Entnahmestation

Ergebnis

Um die geforderte Kontinuität zu erreichen, ist nach der Aufnahmestation, die als erste Station des Flaschentransportes als Drehteller mit einem Durchmesser von 1000 mm ausgeführt ist, eine Weiche installiert. Diese besteht aus einem Schlitten der auf einer Isel-Lineareinheit angebracht ist und auf den mehrere Vorratsgassen montiert werden können. Somit können nach dem Drehteller mehrere Beschichtungslinien beschickt werden. Zur Ausführung kamen zwei Beschichtungslinien. Der Ablauf des Transportes gestaltet sich wie folgt: Auf den Drehteller werden mittels eines Schiebers aus einer Wanne bis zu 500 Flaschen auf den Drehteller geschoben. Durch die Drehbewegung des Tellers werden die Flaschen mittels eines Abweisers einer Leitgasse zugeführt, wodurch sich die Flaschen in einer Reihe hintereinander anordnen (Bild 1). Die Absperrung und Freigabe der Flaschen zum Weitertransport in die Vorratsgasse erfolgt über einen pneumatisch betätigten Schieber. Die Befüllung von Vorratsgasse Nr. 1 erfolgt während der Dosierung in Beschichtungsgasse Nr. 2. Damit ist ein kontinuierlicher Prozeß gewährleistet. Die Vorratsgasse 1 wird, nachdem sie vollständig gefüllt ist, mit der Isel-Lineareinheit in einer Linie zu Beschichtungsgasse Nr. 1 positioniert. Am gleichen Schlitten ist Vorratsgasse Nr. 2 so angebracht, dass sie gleichzeitig in die Befüllposition zum Drehteller transportiert wird. Der Weitertransport der Flaschen von der Vorratsgasse erfolgt über eine zweite Lineareinheit, mit der gleichzeitig sowohl alle 15 Flaschen der Vorratsgasse in die Beschichtungsgasse, als auch die in der Beschichtungsgasse fertigen Flaschen in die Entnahmestation geschoben werden.

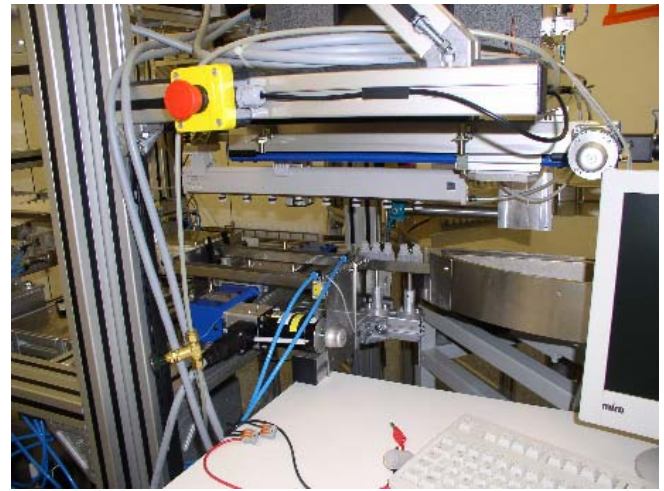


Bild 1: Detailansicht Drehteller mit Vorratsgasse und Isel-Linearinheit

Figure 1: Detail opinion rotation plate with supply lane and Isel linear unit

Durch eine schräge Anordnung der Entnahmewanne zur Beschichtungsgasse wird eine komplette Füllung der Entnahmewanne ermöglicht. Zur Vermeidung von Störungen und zur Regelung des Transportprozesses werden folgende Teile verwendet.

1. Schieber, pneumatisch betätigt zum geregelten Füllen der Vorratsgasse
2. Optische Überwachung in der Vorratsgasse zum Zählen und zur Lageüberwachung der Flaschen
3. Lineareinheit und Controller von Isel zum taktabgestimmten Transport der Flaschen
4. Ausstoßer, pneumatisch betätigt zum Entfernen nicht korrekt befüllter Flaschen.

Die Anlage konnte mit den geforderten Stationen erstellt werden und hat mit den beiden Beschickungslinien einen Transport von bis zu 7000 Flaschen pro Tag ermöglicht.

Bearbeiter: D. Serwas
W. Schneider

Förderung: Industrie

2.4.5 Elektronik

Leitung: M. Schneider

Als Abteilung Elektronik arbeiten wir unterstützend für alle Forschungsgruppen und Methodischen Abteilungen des Instituts. Ein Schwerpunkt ist die Installation, Wartung und Reparatur elektrischer Anlagen und Steuergeräte im Bereich der Herstellung, Analytik und Weiterverarbeitung von Nano-Materialien. Des Weiteren entwickeln und fertigen wir individuelle elektronische Steuerungen, die im Bereich der Forschung ihre Anwendung finden.

2.4.5.1 Walzentauchanlage für Folienproben

Um die Möglichkeit zu haben Folienproben im Labormaßstab zu beschichten wurde eine Walzentauchanlage entwickelt. Versuche auf Pilotanlagen sind zu zeit- und kostenintensiv, gerade bei umfangreichen Reihenuntersuchungen zum Beschichten von PET, PE und PI-Folien. Eine Kunststoffwalze mit Motorantrieb dient als Probenhalter. Innerhalb eines Kreissegments wird die Folie am Walzenumfang aufgespannt. Während der Beschichtung wird die vorgewählte Drehzahl erfasst und dargestellt.

Roll coating equipment for foil samples

Preliminary coating experiments on pilot coaters take a lot of time, man power and is too expensive especially for substrates like PET, PE or PI foils.. Due to this it was necessary to develop a coater for preliminary trials. The sample holder of this new machine has a length of 300 mm, a diameter of 140 mm and is driven by an electro engine. The sample could be easily removed, because the sample holder can be turned 90°. This construction allows the preparation of dust free and homogenous coatings. The coating speed is adjustable from 2–20 mm/s. The drive is an EC – compact electro engine equipped with a worm gear and a digital electronic control station. The resulting max engine speed is 5.2 rev/min and the engine speed is determined by the applied voltage (0-10 V DC). The control deviation correlated to an engine speed of 3000 rev/min is about less than one percent. Two pulses during one rotation will be given by the electro engine. The resulting pulse frequency could be displayed for control purposes.

Technischer Aufbau der Walzentauchanlage

Die Kunststoffwalze hat eine Länge von 300 mm und einen Durchmesser von 140 mm. Sie ist mechanisch um 90° drehbar, um ein einfaches Anbringen bzw. Wechseln der Folie zu ermöglichen. Diese Anordnung erlaubt ein staubfreies und gegen Inhomogenitäten freies Beschichten. Die Anlage erlaubt eine Ziehgeschwindigkeit der Probe von 2-20 mm/s. Die Walzenoberfläche taucht wenige mm tief in die Beschichtungslösung ein, die sich in der darunterliegenden Tauchwanne befindet. Der Antrieb besteht aus einem EC- Kompaktmotor mit angebauter digitaler Regelelektronik. Es ist ein elektronisch kommutierter Gleichstrommotor mit 2-fach Schneckengetriebe. Die Übersetzung beträgt 576 : 1 was einer maximalen Abtriebsdrehzahl von 5,2 U/min entspricht. Über eine Leitspannung von 0-10 VDC wird die Motordrehzahl vorgewählt. Die Regelabweichung der Motordrehzahl vor dem Getriebe ist <1 % bezogen auf 3000 U/min. Die Motorelektronik generiert 2 Impulse pro Motorumdrehung die am Impulsausgang zur Verfügung

stehen. Die sich am Impulsausgang ergebende Frequenz wird über eine F/U- Wandlung und Verstärkung für die digitale Drehzahldarstellung verwendet.

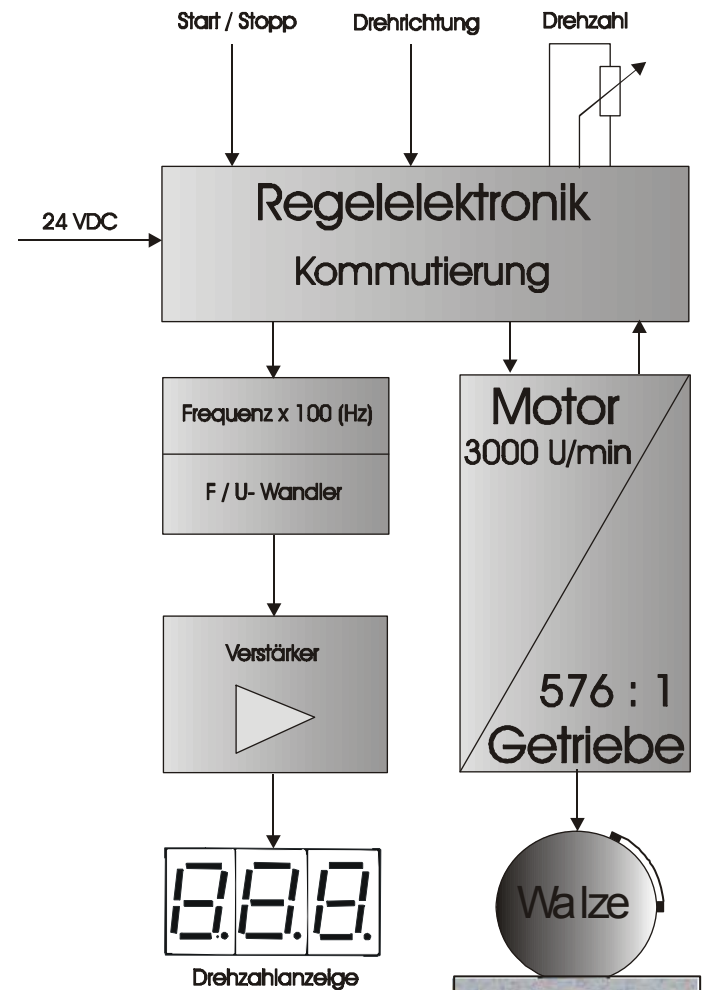


Bild 1: Prinzipschaltung der Steuerung

Figure 1: Principle schematic of the control module

Ergebnis

Erste Versuche haben gezeigt, dass mit dieser Beschichtungsanlage Folien im Labormaßstab weitaus homogener und defektärmer beschichtet werden können, als mit anderen, improvisierten Methoden.

Bearbeiter: M. Schneider
M. Britscher

Förderung: ROLLED (Vertragsnr.: FP6-2003-IST-2-004315, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.4.6 Modelling

Leitung: D. J. Strauss

Der Fokus der Gruppe Modelling lag im Jahre 2005 wieder auf der mathematischen Modellierung und Systembeschreibung von am INM entwickelten Materialien und Prozessen, mit dem vorrangigen Ziel der computerbasierten Optimierung und Simulation.

Neben der klassischen auf partiellen Differenzialgleichungen basierenden Modellierung mit dem Schwerpunkt der Multiskalen-Modellierung kamen wieder Verfahren der dynamischen und evolutionären Programmierung zum Einsatz sowie neue Verfahren des "black-box" Modellings durch Lernen mit Unterweisung. In Bezug auf die Multiskalen-Modellierung wurden im Rahmen des EU-Projektes MULTIPROTECT neue numerische Methoden zur heterogenen Kopplung entwickelt.

Wie im Jahre 2004 wurde auch wieder ein besonderes Augenmerk auf die Integration der Gruppe in die internationale Modelling Community gelegt. So konnte z.B. die durch die National Science Foundation (NSF) geförderte Zusammenarbeit mit dem Institute for Pure and Applied Mathematics an der University of California in Los Angeles, CA, USA im Rahmen des Projektes „Mathematics in Nanoscale Science and Engineering“, gestärkt werden. Eine Delegation der University Technology Malaysia (UTM) besuchte die Gruppe Modelling. Hier wurde der Weg zu einer engen Zusammenarbeit mit dem Ibnu Sina Institute for Fundamental Sciences der UTM und der Universität des Saarlandes geebnet um den Austausch von Doktoranden zu fördern. Die entwickelten Methoden zur Material und Prozessmodellierung wurden auf mehreren internationalen Fachkonferenzen vorgestellt und stießen auf eine positive Resonanz.

Die Gruppe Modelling kann Dienstleistungen in verschiedensten Bereichen der computergestützten Material- und Prozeßmodellierung und Optimierung anbieten. Dies umschließt, neben der mathematischen und numerischen Modellbildung, auch die mathematische Programmierung sowie die Entwicklung von notwendigen Methoden zur Deduktion von Materialparametern und Regularitäten aus Messdaten, z.B. die Signalverarbeitung.

Modelling

The objective of the Modelling group in 2004 was the mathematical modeling and system representation of materials and processes developed at the INM for the purpose computational optimization and simulation.

Apart from conventional modeling, and particularly, multiscale modeling, using partial differential equations, methods of dynamic and evolutionary programming had been applied as well as novel approaches to supervised black box modelling. Regarding multiscale modeling, new heterogeneous merging methods had been developed for the EU-project MULTIPROTECT.

As in 2004, a particular attention had been paid to the scientific integration of the group in the international modelling community. In particular, we were able to consolidate the collaboration with the Institute for Pure and Applied Mathematics at the University of California in Los Angeles, CA, USA in the project „Mathematics in Nanoscale Science and Engineering“, which is funded by the National Science Foundation (NSF). A delegation of the University Technology Malaysia (UTM) visited the Modelling group to consolidate the cooperation with the Ibnu Sina Institute for Fundamental Sciences at UTM and the Saarland University regarding an exchange of PhD students. The methods developed for material and process modelling were presented at several international conferences with a positive feedback.

The Modelling group is able to provide services in various areas of computational material and process modelling and optimization. Besides the mathematical and numerical modelling, this also includes mathematical programming and the development of methods for the deduction of material parameters as well as regularities from measured data, e.g., signal processing.

2.4.6.1 Heterogene Multiskalenmodellierung von Nanokomposit-Materialien für den aktiven Korrosionsschutz

Die Entwicklung eines heterogenen Multiskalenmodells des Selbstheilungseffektes für den aktiven Korrosionsschutz durch Nanokomposit-Materialien wird im Rahmen des Projekts „MULTIPROTECT – Advanced environmentally friendly multifunctional corrosion protection by nanotechnology“ angestrebt. Ein derartiges Modell soll die Optimierung und Adaption des aktiven Schutzmaterials durch computerbasierte Simulationen unterstützen und das Verständnis für den Selbstheilungsprozess und die zu entwickelnden Materialien verbessern. In der ersten Arbeitseinheit wurden ein allgemeines mathematisches Skelett und ein numerisches Schema entworfen, welches in diesem Bericht skizziert wird.

Heterogeneous Multiscale-Modelling of Nanocomposite Materials for Active Corrosion Protection

One objective of the project “MULTIPROTECT - Advanced environmentally friendly multifunctional corrosion protection by nanotechnology” is the development of a heterogeneous multiscale-model of the self-healing process by nanocomposite materials for active corrosion protection. Such a model is an indispensable tool to support the optimization and adaptation of such active nanocomposite materials by computational simulations. Moreover, it might provide a deeper understanding of the underlying mechanisms of self-healing and the materials being developed. The introduction of a general mathematical skeleton and numerical scheme had been the first part of the project which is sketched here.

Thompson) dynamisch eingebunden wurde. Ein Beispiel für eine solche Simulation ist in Bild 2 gezeigt.

Als Ansatzfunktionen zur Modellierung der Randbedingungen wurden in dieser Entwurfphase parametrisierte sigmoidale Funktionen verwendet, siehe Bild 3 für ein Beispiel.

Zur realistischeren Beschreibung des Selbstheilungsprozesses durch *controlled release* wurde invers versucht, die Modellparameter über vorliegende experimentelle Daten, welche in *leaching experiments* für Silber gewonnen wurden, zu bestimmen. Hierzu wurde das inverse Modell durch eine Integralgleichung der 2. Art abgebildet und durch iterative Techniken gelöst. Die erhaltenen Lösungen konnten allerdings auf Grund fehlender weiterer Spezifikationen nicht zur Abbildung des Modells auf physikalischen Zeitskalen verwendet werden. Zu diesem Zweck werden derzeit von Kooperationspartnern der *University of Manchester* und am INM ergänzende Untersuchungen durchgeführt.

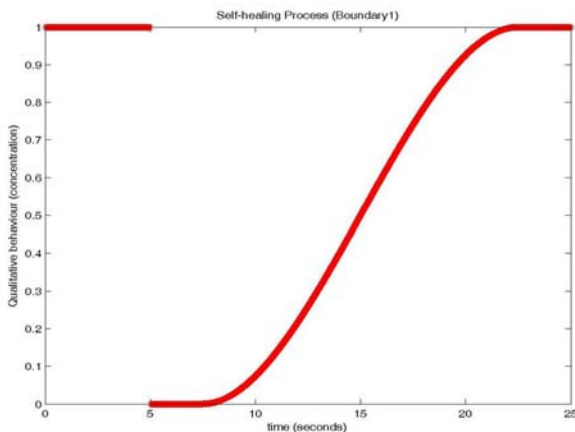


Bild 3: Ein Beispiel für eine sigmoidale Ansatzfunktion zur Modellierung der Randbedingungen. Der sigmoidale Anstieg repräsentiert den durch die Selbstheilung motivierten Ausgleich des Konzentrations- bzw. Potenzialgradienten am Rand. Normierte Darstellung der Konzentration.

Figure 3: A sigmoidal function used for the boundary conditions as example. The sigmoidal slope represents the regulation of the potential gradient due to the self-healing process.

Leider sind viele der chemisch-physikalischen Prozesse im Selbstheilungsmechanismus durch *controlled release* nicht vollständig verstanden, so dass der Entwurf des „white-box“ Modells für die Randbedingungen nicht realisierbar ist. Andererseits wäre ein alleine auf experimentellen Daten basierendes „black-box“ Modell nicht flexibel genug, wie die Nutzung der Daten aus den *silver leaching experiments* gezeigt hat.

Der Fokus für die Zukunft liegt daher auf einem Kompromiss, einem so genannten „gray-box“ Modell, welches parametrisierte Effektivmodelle der Korrosionsreaktionen mit experimentellen Ergebnissen vereint.

Die Abbildung des hier skizzierten Modells auf einer physikalischen Zeitskala, unter Einbeziehung eines kinetischen Modells für den Rand $\partial\Omega$, stellt hier die nächste Herausforderung dar.

Bearbeiter: D. J. Strauss

Förderung: Multiprotect (Vertragsnr. NMP3-CT-2005-011783, 6. EU-Rahmenprogramm)

2.4.7 EDV-Dienstleistungen

Leitung: W. Türk

Der EDV-Service des INM betreut die elektronischen Datenverarbeitungssysteme des Hauses und stellt den reibungslosen Betrieb der Server, PCs und des Netzwerks sicher. Neben einer kontinuierlichen Verbesserung der Anlagen, wird ebenso verstärkt darauf geachtet, dass die vorhandenen Einrichtungen stets aktualisiert und neuen Ansprüchen angepasst werden. Dies gilt ebenso für komplette Funktionseinheiten (z.B. Datenserver einzelner Arbeitsbereiche), wie auch für Peripheriegeräte (z.B. Plotter, Abteilungsdrucker und zentral bereitgestellte Hochleistungsgeräte). Das Jahr 2005 war zudem auch für den EDV-Service durch den Wechsel in der Geschäftsführung geprägt. Hier galt es die verschiedensten organisatorischen, personellen und räumlichen Veränderungen im Institut auch EDV-technisch abzuwickeln.

The IT-service of the INM cares for the electronic data processing systems of the house and guarantees the smooth function of the servers, PC and the network. Apart from a continuous improvement of the plants, just as strengthened it is made certain that the existing mechanisms are always updated and adapted to new requirements. This applies likewise to complete functional units (e.g. data servers of individual work areas), as also to peripheral devices (e.g. plotters, department printers and central available high speed devices). The year 2005 was in addition also for the IT-service shaped by the change in the management.

Vorbereitungen für neuen Navision-Server

Die am INM eingeführte kaufmännische Software „Navision“ wurde ursprünglich von der gleichnamigen Firma Navision, einem dänischen Unternehmen, entwickelt. Die Softwarelösung verbreitete sich vor allem in Europa, wo es von Navision Solution Centers (NSCs) vertrieben wurde. Sie verfügt über eine eigene proprietäre Datenbank, die speziell auf die Bedürfnisse der ERP-Software zugeschnitten ist. Navision hat mit Microsoft lange Zeit kooperiert, bevor das Unternehmen 2002 vom Microsoft-Konzern übernommen wurde. Da die aktuell am INM im Einsatz befindliche Produktversion „Navision Attain“, von Microsoft abgekündigt wurde und somit in absehbarer Zeit kein Support mehr für diese Version

geleistet wird, ist eine Umstellung auf die aktuelle Version „Microsoft Dynamics NAV 4.00“ zwingend erforderlich.

Zur Vorbereitung dieses Updates wurde eine Testumgebung aufgebaut, welche es ermöglicht, die Umstellung und die neuen Funktionen quasi im Echtbetrieb testen zu können, ohne jedoch die aktuelle Buchhaltung zu beeinträchtigen.

Mit ausgesuchten Key-Usern sind im Vorfeld der bevorstehenden Umstellung Tests hinsichtlich der Integration unserer individuellen Anpassungen (beispielhaft wäre hier die KLR zu nennen) erfolgt. Die Funktionstests zeigten, dass eine Umstellung auf die neueste Version wie geplant erfolgen kann. Die echte Migration ist für das erste Quartal 2006 vorgesehen.

Optimierung des Proxy-Servers

Der Hersteller des im Einsatz befindlichen Proxyservers hat die Betriebssoftware des Gerätes überarbeitet. Die verbesserte Version wurde auf dem INM-System installiert. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf den stärkeren Funktionen zum Schutz gegen unerwünschte Webseiten, die ein automatisches Ausfiltern von Seiten mit problematischen Inhalten ermöglichen. Wird eine solche Seite aus dem Netz übertragen, so sperrt der automatische Filter den Zugriff und meldet dem betreffenden User, dass eine automatische Filterung erfolgt ist. Bei einem begründeten betrieblichen Interesse kann jedoch trotzdem auf Anforderung des Users die entsprechende Webseite freigeschaltet werden. Dies ist im Einzelfall bei Seiten notwendig, die z.B. über so genannte „Banner-Communitys“ zufällige Werbebanner auf der Seite platzieren.

Ablösung des Servers der wissenschaftlichen Arbeitsgruppen

Als weiterer Schritt zur Konsolidierung der Serverlandschaft wurde ein neuer Server für die Daten der wissenschaftlichen Arbeitsgruppen angeschafft. Nach der Inbetriebnahme des Systems erfolgte ein ausgiebiger Test der Funktionssicherheit. Nachdem dieser abgeschlossen ist, werden die Daten der Arbeitsgruppen in enger Absprache mit dem jeweiligen Bereich, auf den neuen Server übertragen. Hierbei erfolgt eine Prüfung der Daten auf ihre Aktualität. Mit der vollständigen Ablösung des alten Servers ist im 3. Quartal 2006 zu rechnen.

Neuer Großformatdrucker

Vor mehr als 10 Jahren wurde ein A0-Plotter vom Typ „HP DesignJet 650C“ beschafft. Dieses Gerät hatte inzwischen das Ende seines Lebenszyklus erreicht. Ein Defekt an der Druckeinheit dieses Plotters machte die Anschaffung eines neuen großformatigen Ausgabegerätes erforderlich.

Um auch weiterhin von externen Dienstleistern unabhängig zu sein, sowie um schnell und flexibel auch auf kurzfristige Anforderungen reagieren zu können, hat das INM daher einen neuen Plotter beschafft.

Bei der Auswahl des Gerätes wurde verstärkt auf ein gutes Preis-/Leistungsverhältnis und auf die zu erwartenden Druckkosten geachtet. Nach dem Vergleich der Produkte mehrerer Hersteller, fiel die Wahl erneut auf einen Plotter von Hewlett Packard.

Der Großformatdrucker „HP DesignJet 800 PS“ ist speziell für die Bereiche Architektur, Maschinenbau und Konstruktion optimiert. Wir als IT-Service haben uns für die postscriptfähige Variante, den „HP Designjet 800 PS“ entschieden, der mit seinem integrierten "virtuellen Computer" und Dank seiner großzügig bemessenen internen Ressourcen alle prozessorintensiven Verarbeitungsvorgänge selbst übernimmt und damit den Arbeitsplatzcomputer ganz erheblich entlastet. Dank der intelligenten Treiber ist eine komfortable Skalierung der Druckdaten möglich. Durch die vorhandene Netzwerkschnittstelle war die Integration in unsere bestehende Netzwerkkumgebung problemlos möglich.

Bearbeiter: W. Türk

Förderung: Insitutionelle Förderung

2.4.8 Bibliothek

Leitung: E. Galli

Die Bibliothek des Leibniz Instituts für Neue Materialien gGmbH ist eine wissenschaftliche Spezialbibliothek und dient somit vorrangig der Forschung am Institut. Für Mitarbeiter/innen des Hauses ist die Freihandbibliothek ständig, auch außerhalb der regulären Öffnungszeiten zugänglich. Aufgabe der Bibliothek ist es, ihren Kunden alle für ihre Arbeit notwendige Literatur und Informationen schnell, kostengünstig und umfassend in gedruckter oder elektronischer Form zur Verfügung zu stellen und die dafür notwendige Infrastruktur auf aktuellem Stand bereit zu halten. Darüber hinaus bietet die INM Bibliothek auch den Angehörigen der Universität Saarbrücken sowie externen Nutzern ihre Serviceleistungen und Bestände zur Nutzung an. Die Bibliothek ist mit einer Diplom-Bibliothekarin sowie einer Hilfswissenschaftlerin besetzt.

Library

The INM-Library is a scientific special library and is built up as a central service center for the research departments of INM. The main tasks of the library are literature and information services for the members of the institute in printed and electronic matter. The library is also open for students and members of the University of Saarland and external users. For INM members the opening hours are round the clock. The library is staffed with a diploma librarian and a complementary scientist

Statistische Angaben

Die INM-Bibliothek meldet ihre statistischen Daten an die Deutschen Bibliotheksstatistik (DBS) am HBZ. Einen Auszug daraus bietet die folgende Tabelle:

	2002	2003	2004	2005
Bestandserweiterung				
Monographien (incl. Diss)	190	96	111	211
Periodika	157	140	146	136
Unselbständige Literatur	378	182	1699	822
Dokumentlieferung	1037	1283	1942	1409
Auftragsrecherchen in kostenpflichtigen Datenbanken	150	193	165	80
Nutzer (insgesamt)	282	288	264	274
Davon INM				130
Davon Extern				144
Ausleihen	1102	867	1173	1069

Tabelle 1: Statistischen Angaben 2002-2005.

Table 1: Statistical data 2002-2005.

Elektronische Dienstleistungen und Konsortialteilnahmen

Das Angebot an elektronischen Informationsangeboten wird kontinuierlich ausgebaut. Die bisherigen Konsortialteilnahmen zur Nutzung elektronischer Datenbanken und Zeitschriften wurden im Berichtszeitraum fortgeführt:

- WGL-Konsortium zur Nutzung der Datenbank ISI-Web of Science
- NRW-Konsortium zur Nutzung der elektronischen Zeitschriften der Royal Society of Chemistry
- HEBIS-Konsortium zur Nutzung der elektronischen Zeitschriften der American Chemical Society

Beibehalten wurde auch die Anbindung an das GBI Portal zur Nutzung betriebswirtschaftlicher Informationen im Intranet.

Neu im Programm der elektronischen Datenbanken ist die Datenbank SCOPUS des Elsevier-Verlages, die im Rahmen einer einjährigen Testphase den Nutzern der INM-Bibliothek kostenlos durch den Verlag zur Verfügung gestellt wurde. Dadurch konnte die Zahl der Auftragsrecherchen in kostenpflichtigen Datenbanken in der Bibliothek erheblich reduziert werden.

Das Angebot der elektronischen Zeitschriften wurde mit der Lizenzierung von Springerlink der Plattform des Springer-Verlages erheblich erweitert.

Ein neu eingerichteter elektronischer Newsletter (Weblog) informiert regelmäßig über neue Angebote und Neuerwerbungen der Bibliothek.

Über verschiedene elektronische Dokumentlieferdienste beschafft die Bibliothek im Auftrag ihrer Kunden Literatur, die vor Ort nicht verfügbar ist: Von insgesamt 1409 Einzelbestellungen im Berichtszeitraum konnten 1350 Anfragen (95,81 %) positiv erledigt werden, von 991 Bestellungen erfolgte die Lieferung innerhalb eines Arbeitstages (73,4 %). Die durchschnittlich entstandenen Beschaffungskosten pro Dokument konnten erneut verringert werden (2002: 4,69 €, 2003: 3,83 €, 2004: 3,28 €, 2005: 3,19 €).

Benutzerumfrage

Die INM-Bibliothek ist bemüht, ihre Bestände und Dienstleistungen optimal an die Bedürfnisse Ihrer Nutzerinnen und Nutzer anzupassen. Dazu bedarf sie der Rückmeldung Ihrer Kunden. Zu diesem Zweck beteiligte sich die INM-Bibliothek an einem Projekt des Instituts für

Bibliothekswissenschaft der Humboldt-Universität zu Berlin, innerhalb dessen eine umfangreiche elektronische Nutzerbefragung durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der Befragung wurden veröffentlicht und nach Möglichkeit umgesetzt.

Bestandserschließung

Die Printbestände der INM-Bibliothek werden im lokalen Bibliothekskatalog (LIBERO), im Gesamtkatalog der Saarländischen Universitäts- und Landesbibliothek sowie in den überregionalen Bibliotheksverbänden (Südwestdeutscher Bibliotheksverbund – SWB) sowie der Zeitschriftendatenbank (ZDB) nachgewiesen und können somit auch von externen Nutzern recherchiert werden.

Für die Verwaltung von und den Zugang zu elektronischen Fachzeitschriften und Datenbanken nutzt die INM-Bibliothek die Serviceangebote der Universitätsbibliothek Regensburg, die Elektronische Zeitschriftenbibliothek (EZB) und DEBIS, das Datenbankinformationssystem. Publikationen von Institutsmitarbeiter/innen werden durch die INM-Bibliothek generell der Jahresbibliographie der SULB gemeldet, für Doktoranden und Diplomanden besteht das Angebot, ihre Abschlussarbeiten auf dem Wissenschaftsserver der Universität des Saarlandes SCI-Dok als E-Versionen im Internet veröffentlichen zu lassen.

Mitgliedschaften und Kooperationen

Die INM-Bibliothek ist Mitglied im Arbeitskreis Bibliotheken und Informationseinrichtungen der Leibniz Gemeinschaft sowie in der Arbeitsgemeinschaft der Spezialbibliotheken e.V. / Sektion 5 im Deutschen Bibliotheksverband. Sie unterhält Tauschbeziehungen zu TU Clausthal, Bergakademie Freiberg und RWTH Aachen und pflegt gute Kontakte zur Saarländischen Universitäts- und Landesbibliothek. Wir bedanken uns bei allen Kolleginnen und Kollegen insbesondere bei unseren Konsortialpartnern und dem Sprecherrat der WGL-Bibliotheken für viele hilfreiche Kontakte, den sehr nützlichen Informationsaustausch und die gute Zusammenarbeit.

Bearbeiter: E. Galli

Förderung: Institutionelle Förderung

2.4.9 Patente

Im Geschäftsjahr 2005 erfolgten sechs neue Patentanmeldungen, die noch nicht offen gelegt wurden. Somit wurden insgesamt 120 Patentanmeldungen durch das Leibniz-Institut für Neue Materialien vorgenommen. Rund die Hälfte dieser Schutzrechte ist erteilt.

Im Jahr 2005 erfolgten insgesamt sechs Patenterteilungen.

Intellectual Property

In 2005, INM has filed six new patent applications. INM applied around 120 patent families in total and around 50 percent of them are granted until today. The Patent offices granted in 2005 six patents. Three of this patents granted in foreign countries and another three in the European Union.

Von den sechs Patenterteilungen betrafen insgesamt drei Patente die Europäische Union. Sie umfassen sowohl mikrobizid Beschichtungen, Beschichtungen die eine desodorierende Wirkung besitzen, als auch ein Patent das im Rahmen der pharmazeutischen Diagnostik entwickelt wurde. Im Einzelnen sind dies die erteilten Patente:

EP 1330501 B1

Titel: „Mikrobizid beschichteter Gegenstand, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung“
Erfinder: D. Buxmann, H. Schiestel, H. Schirra, H. Schmidt

EP 1165153 B1

„Beschichtungsmasse auf Silanbasis mit katalytischer, oxidativer und desodorisierender Wirkung“
Erfinder: T. Benthien, S. Faber, G. Jonschker, H. Schmidt, S. Sepeur, P. Stößel

EP 1162955 B1

„Nanoskalige Teilchen, Komplexe mit Polynukleotiden und deren Verwendung“
Erfinder: C.M. Lehr, E. Haltner, C. Kneuer, M. Sameti, T. Schiestel, H. Schirra, H. Schmidt

Auf internationaler Ebene bestanden Patentanmeldungen zur deutschen Anmeldung DE 19952040 A1, „Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem“ mit den Erfindern M. Menig, P. W. Oliveira, H. Schmidt erfolgreich das in den USA, China und der Türkei durchgeführte Erteilungsverfahren. Die resultierenden nationalen Schutzrechte tragen die folgenden Offenlegungsschriftnummern: US 6,855,396 B1, CN 1382073 C, und TR 2002 01142 B.

Bearbeiter: M. Geerkens

2.4.10 Kompetenzzentrum CC-NanoChem – Chemische Nano- technologien für neue Werkstoffe

Das CC-NanoChem ist ein bundesweites Netzwerk, das sich die Generierung von Innovationen sowie die Fort- und Weiterbildung auf dem Gebiet chemischer Nanomaterialien zum Ziel gesetzt hat. Im Jahr 2005 organisierte das Kompetenzzentrum eine Reihe von Veranstaltungen zu Wissenschaft und Technologietransfer, sowie Weiterbildungs-Veranstaltungen. Thematische Workshops boten Mitgliedern des Netzwerks die Möglichkeit zum Austausch. Weiterhin bot das CC-NanoChem umfangreiche Informationsdienstleistungen an und bearbeitete zahlreiche Anfragen und Kooperationsgesuche. Auf Messen stellte das Zentrum Produkte der chemischen Nanotechnologie vor. Netzwerkaktivitäten in der Region Saar-Lor-Lux bildeten einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit.

CC-NanoChem – Network of Excellence for Chemical Nanotechnology

CC-NanoChem is a federal German center of excellence aiming at the generation of innovation and providing information and further education in the field of chemical Nanotechnology. In 2005, the center organized a series of events on research and technology transfer (International Workshop to Develop a Global Nanotechnology Network, European-Japanese workshop on photocatalysis), as well as advanced training measures (Summer School Chemical Nanotechnology, seminars for medium sized enterprises). Network members attended several topical workshops as a platform for knowledge and technology transfer. CC-NanoChem offers extended information services (website, newsletters, e-mail news service) and assesses requests for collaborative opportunities. On trade fairs, CC-NanoChem featured products achieved through chemical nanotechnology. Another important issue of CC-NanoChem's activities has been regional networking with partners from France and Luxembourg in the Saar-Lor-Lux area.

Einleitung

Das CC-NanoChem wurde 1999 auf Initiative des BMBF zur Förderung von Anwendungen der Nanotechnologie in Deutschland eingerichtet und wird seit dem 01.10.2003 durch das INM geleitet, wo sich auch die Geschäftsstelle des Kompetenzzentrums befindet. Koordinierende Partnerinstitute sind das Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik und der Lehrstuhl für metallische Werkstoffe an der Universität des Saarlandes. Thematische Schwerpunkte des CC-NanoChem sind:

- Nanopartikeltechnologien und sich daraus ergebende Anwendungen,

- Oberflächentechnologien und sich daraus ergebende Anwendungen, sowie
- Nanowerkstoffe für Anwendungen im Bereich Life Sciences.

Zielsetzung

Zu den Zielen, die sich das Kompetenzzentrum CC-NanoChem gesetzt hat, gehören:

- Identifizierung und Generierung von Innovationen (neue Produkte, Verfahren und Anwendungen),
- Förderung der Entwicklung von neuen Technologien entlang der Wertschöpfungskette,
- Weiterbildung von Fachkräften für die chemische Nanotechnologie,
- Herstellung des interdisziplinären Bezuges der Oberflächen- und Nanotechnologie zu den Biowissenschaften einschließlich der Medizin,
- Verstärkung des regionalen Bezuges im Raum Saarland-Lothringen-Luxembourg (Saar-Lor-Lux),
- Unterstützung von Ausgründungen und KMUs.

Wesentliche Instrumente zur Umsetzung dieser Vorhaben umfassen:

- die Durchführung wissenschaftlicher Konferenzen, Meetings und Workshops,
- Fort- und Weiterbildungsveranstaltungen,
- Informationsdienstleistungen für die Mitglieder sowie
- Beratungsangebote.

Ergebnisse

Die Mitgliederzahl des Netzwerks beläuft sich auf ca. 270 Personen aus über 180 Universitäten, Forschungsinstituten und Unternehmen.

Das CC-NanoChem führte 2005 drei thematische Mitglieder-Workshops durch, die bei wechselnden Gastgebern aus dem Netzwerk stattfanden, so beim DIN e. V. (Berlin, 28.04.05, die erste deutsche Veranstaltung zur Normung von Nanotechnologien), der Bayer AG (Leverkusen, 19.10.05) und der EADS Deutschland GmbH (München, 16.11.05). Neben Erfahrungsaustausch und Wissenstransfer dienen die Treffen der Anbahnung von Kontakten und Projekten und der Diskussion zukünftiger gemeinsamer Aktivitäten.

Im Laufe des Jahres 2005 erhielt die Geschäftsstelle des CC-NanoChem rund 120 Anfragen und Kooperationsgesuche, die von Experten des INM oder Netzwerkpartnern bearbeitet wurden und vielfach zu gemeinsamen Projekten führten.

Vier Ausgaben des englischsprachigen CC-NanoChem Newsletters mit Informationen über die Aktivitäten des Zentrums wurden 2005 publiziert. Über den E-Mail-Informationsservice CC-NanoNews wurden über 30 tagesaktuelle Nachrichten aus Wissenschaft, Wirtschaft und Förderpolitik an die Mitglieder weitergeleitet.

Auf der Homepage des Kompetenzzentrums stehen den Mitgliedern des Netzwerks neben allgemeinen Informationen auch ein Nachrichten-Archiv, gesammelte Präsentationen vergangener Veranstaltungen, Bereiche mit themenspezifischen Informationen, Links zur Nanotechnologie, ein Veranstaltungskalender, eine Bilder-Datenbank, sowie ein Bereich mit Kooperationsgesuchen und Förderbekanntmachungen zur Verfügung. Die Zahl der Besuche pro Monat auf www.cc-nanochem.de stieg von ca. 6.500 im Januar 2005 auf über 12.000 am Jahresende.

Vom 26.-27.05.2005 fand in Saarbrücken der „3rd International Workshop to Develop a Global Nanotechnology Network“(GNN 2005) statt. Er war gemeinsam vom Materials Research Institute der Northwestern University, dem japanischen National Institute of Materials Science (NIMS), dem INM und dem CC-NanoChem organisiert worden. 80 Teilnehmer aus 26 Nationen von 5 Kontinenten wurden begrüßt. Nach einleitenden Vorträgen traten die Teilnehmer am zweiten Tag in Arbeitsgruppen zusammen, um Ziele des GNN zu definieren und konkrete Aktivitäten zu planen.

Zum fünften Mal fand vom 11.-13.09.05 der „International Workshop on the Utilization and Commercialization of Photocatalytic Systems, Coatings for Clean Surfaces, and Water and Air Purification Methods“ statt, der, nach vier Veranstaltungen in Saarbrücken, erstmals in Tokio durchgeführt wurde. Die organisatorische Unterstützung in Europa (Einladung von Rednern, Bekanntmachung, Betreuung der englischsprachigen Website, Online-Anmeldung und Zahlungsverkehr für europäische Teilnehmer) oblag der Geschäftsstelle des CC-NanoChem.

Das CC-NanoChem übernahm auch die organisatorische Unterstützung der „n-ABLE 2005 – Nanotechnology in Manufacturing“, die vom 26.-28.09.2005 in Saarbrücken stattfand. Hauptorganisator war die gleichnamige Organisation, eine Community of Common Interest (CCI) in der Intelligent Manufacturing Systems (IMS).

Das CC-NanoChem etablierte sich zunehmend als Anbieter von Weiterbildungsdienstleistungen auf dem Gebiet der Chemischen Nanotechnologie. Mitglieder des Netzwerks aus Forschung und Wirtschaft standen als kompetente Referenten zur Verfügung und lieferten

hochaktuelle Informationen aus erster Hand. Die Angebote sind für verschiedene Zielgruppen maßgeschneidert. Für die Zielgruppe Studenten und Doktoranden wurde vom 10.-14.10.05 eine einwöchige Summer School mit über 30 Vorträgen zu Grundlagen und Anwendungsbereichen durchgeführt. Für mittelständische Unternehmen aus verschiedenen Branchen wurde die Seminar-Reihe „Innovationen durch Nanotechnologie“ ins Leben gerufen, deren Auftakt eine Veranstaltung für Architekten, Möbelhersteller und Designer am 27.10.05 am INM darstellte. Für die Zielgruppe Schüler und Lehrer wurde ein Experimentierkasten zur Chemischen Nanotechnologie für den Einsatz in der Sekundarstufe II weiterentwickelt und auf mehreren Veranstaltungen vorgestellt. Er soll ab 2006 vermarktet werden.

Das CC-NanoChem trat auf den Messen Didacta (Stuttgart, 28.02.-04.03.05), NanoSolutions (Köln, 08.-10.11.05) und Nanofair (Dresden, 28.-29.11.05) auf und nahm an weiteren Veranstaltungen wie z. B. „Nanotechnologie – Chancen für die Region“ (Ludwigshafen, 23.09.05) oder dem Weiterbildungstag der saarländischen IHK (Saarbrücken, 05.03.05) teil.

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt des Kompetenzzentrums ist die grenzüberschreitende regionale Kooperation im Raum Saarland-Lothringen-Luxemburg (Saar-Lor-Lux). Das „2nd Saar-Lor-Lux Forum on Nanotechnology, New Materials and Coatings“ wurde vom 09.-10.07.05 in Metz durchgeführt. Die Teilnehmerzahl lag bei 70 Personen. Aus dem Netzwerk heraus sind bereits mehrere gemeinsame Projekte entstanden, weitere Kooperationen wurden auf dem Forum in Metz angebahnt. Der Stand der regionalen Netzwerkarbeit wurde auf dem 2. Deutsch-französischen Forum zur Forschungskooperation am 06.-07.07.05 in Potsdam vorgestellt.

Bearbeiter: M. Kölbl
M. Schubert

Förderung: zu jeweils 50 % mit Mitteln des BMBF (Förderzeichen: 13N8500) und Eigenmitteln. Nicht berücksichtigt sind die nicht geldwerten Sachleistungen des Fraunhofer-Instituts für Biomedizinische Technik und der Universität des Saarlandes.

2.5 Laufende Doktorarbeiten (2005)

Murat Akarsu (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
„EDXS/TEM Untersuchungen der TiO₂-Gradientenbildung bei photokatalytischen Beschichtungen“

Oral Cenk Aktas (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
“Micro-Nano Modification and Characterisation of Oxoaluminiumhydride and Al/Al₂O₃ Composite coatings Prepared by CVD”

Amal Al-Kahlout (Doktorvater: Prof. Dr. M. Aegerter),
„Electrochromic properties and coloration mechanism of sol-gel NiO-TiO₂ layers and devices built with them”

Jessica Altmeyer (Doktorvater: Prof. Dr. Sanjay Mathur),
„Heteroleptische Übergangsmetall- und Lanthanoidverbindungen und ihre Anwendung in der Materialforschung“

Sven Barth (Doktorvater: Prof. Dr. Sanjay Mathur),
„Eindimensionale oxidische Nanostrukturen und Übergangsmetallkomplexe“

Celine Belot (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
“Synthesis and electrochemical studies of oligothiophenes containing metals”

Mayra Rúbia Silva Castro (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
“Development of a Carbon Nanotube-modified Transparent Conductive Coating”

Christian Cavelius (Doktorvater: Prof. Dr. S. Mathur),
„Synthese und Funktionalisierung nanoskaliger Oberflächen“

Kyo-Sook Choi (Doktorvater: Prof. Dr. M. Aegerter),
“Low temperature processing of CeO₂-TiO₂ sol-gel and nanocomposite counter electrodes for electrochromic devices”

Uwe Dreier (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
„Entwicklung von Absorberwerkstoffen für die Lösungsmittelabsorption aus der Gasphase“

Guido Gasparro (Doktorvater: Prof. Dr. M. Aegerter),
„Herstellung und Untersuchung von Sb:SnO₂-Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren“

Kai Gossmann (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt)
„Einfluss der Kettenlänge des Dispergiermittels auf die Gründichte von ZrO₂-Schichten“

Eva Hemmer (Doktorvater: Prof. Dr. S. Mathur),
„Lanthanoidhaltige Verbindungen für optische und magnetische Anwendungen.“

Jürgen Hopf (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt)
„In situ Herstellung von Al₂O₃ / SiC Kompositen“

Hinka Hreleva (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
„Ein Alumopolysiloxan mit Al₄(OH)₄-Kern und sein Verhalten gegenüber Diaminen und Metallorganyle“

Taejin Hwang (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt)
„Silica / Polyaniline Composite Nanoparticle Produced in an Inverse Microemulsion Solution for Electrochromic Applications“

Mark Klook (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
„Kompositwerkstoffe auf Basis von Cellulosen, Cellulosefasern, Zucker und silikatischen Strukturen“,

Martin Kluge (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt), Hochkratzfeste PU-Nanokomposit-Beschichtungswerkstoffe

Christoph Köhler (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
„Verschleißverhalten von gefüllten Polymeren „

Nils Köhler (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
„Synthese und Entwicklung halogenhaltiger Aluminiumalkoxide zur Darstellung halogenhaltiger Aluminiumoxidschichten über CVD“

Patrick Kuhn (Doktorvater: Prof. Dr. S. Mathur)
„Nanostrukturierte Schichten im System Titan-Stickstoff-Sauerstoff unter Verwendung metall-organischer Vorstufen im Plasma CVD Verfahren“

Alexander Kurz (Doktorvater: Prof. Dr. M. Aegerter),
“Neue transparente, elektrisch leitfähige Schichten. Hergestellt durch nass-chemische Verfahren“

Antoine Laurent (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
Synthesis of main group 14 subvalent metal alkoxides containing nickel complexes.

Dorothea Loytved (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
„Bindungen von Aminosäuren und Peptiden an aktivierte Aluminiumoberflächen und Aluminiumoxyhydrid sowie deren Untersuchungen“

Karsten Moh (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
„Herstellung und Charakterisierung bimetallischer, magnetischer Nanopartikel mit metalloxidischer Hülle.“

Amadou Ndiyaye (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
“Synthesis and physico-chemical studies of dithiolene and tetrathiafulvalene ligands containing lanthanide ions.”

Peter William Oliveira (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt), „Herstellung diffraktiver mikrooptischer Komponenten über Holographie mit anorganisch-organischen Nanokompositen“

Christian Petersen (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
„Nanostrukturierte MOCVD-Schichten des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ sowie Laserinterferenzstrukturierung solcher Schichten für den Einsatz als „Nanoscapescapes“ zur Zelldifferenzierung“

Shuhua Ren (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
„Hochdurchsatz-Screening von Oxidationskatalysatoren“

Andreas Rueff (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt), Herstellung und Ansteuerung elektrochromer Anzeigeelemente

Thomas Rügamer (Doktorvater: Prof. Dr. S. Mathur)
„Plasma-aktivierte Gasphasenabscheidung zur Entwicklung und Modifizierung nanostrukturierter Schichtsysteme“

Fadime Sahin (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),

Markus Sauer (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
„Herstellung und Verarbeitung nanoskaliger Hydroxylapatitsuspensionen zur Darstellung dünner Schichten auf medizinischen Implantatwerkstoffen“

Thomas Schmidt (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
„Herstellung von optischen GRIN-Komponenten durch Elektrophorese“

Yvonne Schmittjes (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
„2-Komponenten - Kratzfestsysteme auf Basis von Epoxy- und Aminosilanen“

Hakima Smail (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
“Studies of the reactivity of polycyclicalumosiloxanes containing two acid regions”

Eve Sow (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),
“Catalyst free preparation and characterisation of metal-metal oxide core shell nanowires by CVD”

Mehmet Uyanik (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
“Functional Coatings Based on Nanocomposite Materials Derived from Organic-Inorganic Nano Star”

Ohmid Yazdani-Assl (Doktorvater: Prof. Dr. M. Veith),

Siew Siew Yip (Doktorvater: Prof. Dr. H. Schmidt),
“Development of Photosensitive Nanocomposite Material for Color Holography”

3 PERSONALIA

Im Berichtszeitraum haben viele Mitarbeiter des INM aktiv in Gremien bzw. wissenschaftlichen Gesellschaften mitgearbeitet. Die wichtigsten sind:

Aktivitäten in Gremien

Prof. Dr. H. Schmidt:

Mitglied im Editorial Board des „Journal of Porous Materials“, Kluwer Academic Publishers, Norwell, USA

Mitglied im Editorial Board des „Journal of Sol-Gel Science and Technology“, Kluwer Academic Publishers, Norwell, USA

Mitglied im Editorial Board des „Journal of Inorganic and Organometallic Polymers“, Plenum Publishing Corporation, New York, USA

Mitglied in verschiedenen wissenschaftlichen Gesellschaften

Außerordentliches Mitglied im Editorial Board des „Journal of Nanoparticles Research“

Mitglied im International Advisory Board des „Journal of Nanoscience and Nanotechnology“, American Scientific Publishers, California, USA

Mitglied des International Advisory Committee der Konferenzreihe „International Workshop on Sol-Gel Science and Technology“

Mitglied des International Advisory Committee der Konferenzreihe „ICFPAM, International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials“

Mitglied des DECHEMA-Arbeitsausschusses „Chemische Nanotechnologie“

Mitglied des International Program Committee der Konferenzreihe „MicroMat, International Conference on Micro Materials and Nano Materials“

Mitglied der International Sol-Gel Society

Leitung der EJIPAC (European-Japanese Initiative on Photocatalytic Application and Commercialization)

Mitglied des Scientific Committee der Nano Conference, St. Gallen

Co-Chief Editor des Journal of Nanoengineering and Nanosystems, Suffolk, UK

Mitglied des Steering Committee der n-ABLE Nanotechnology in Manufacturing Community of Common Interest

Mitglied der DECHEMA-Fachsektion „Nanotechnologie“

Prof. Dr. M. A. Aegerter:

Editor des „Journal of Sol Gel Science and Technology“, Norwell/USA

Mitglied des Editorial Board des „European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry“ Gauthier-Villars, Paris, Frankreich

Mitglied des Editorial Board of "International Journal of Photoenergy", Kairo, Ägypten

Chairman des TC 16 "Sol-Gel" (Technisches Komitee der International Commission on Glass)

Mitglied des Permanent Scientific Consulting Commission des Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfícies (ICEMS) des Instituto Superior Técnico, Lisabon/Portugal

Mitglied verschiedener wissenschaftlicher Gesellschaften (MRS, ACERS, SPIE etc.)

Mitglied des "International Advisory Board" für den "XIV International Workshop on Sol-Gel Science and Technology" 2007, Montpellier, Frankreich

Gewähltes Mitglied des Board of the International Sol-Gel Society – ISGS (seit 2003)

Mitglied des Supervisory Board of the Sol-Gel Materials and Nanotechnology Center of Excellence, Wroclaw/Polen (seit 2003)

Editorial Chairman of the International Organising Committee of the 6th International Conference on Coatings on Glass (6th ICCG), 18-22. Juni 2006, Dresden/Deutschland

Member of the Advisory Board of Section J of CIMTEC 2006 (11th International Conferences on Modern Materials and Technologies, 04-09. Juni 2006, Acireale/Italien)

Mitglied des „International Advisory Board of the International Congress on Glass, 02.-06. Juli 2006, Strasbourg/Frankreich

Organizer of the sol-gel session of the 8th ESG conference (International Commission on Glass ICG), 10.-14. September 2006, Sunderland/UK

Chairman of the Donald Ulrich Award Committee for 2005 (International Sol-Gel Society)

Dr. M. Mennig:

Mitglied und Schriftführer des Deutschen Glasforums der DGG

Mitglied des Fachausschusses „Physik und Chemie des Glases“ der DGG

Mitglied der DECHEMA

Mitglied im DIN-Normenausschuss Materialprüfung NMP-293 Photokatalyse

Mitglied im GMM-Fachausschuss 4.8 „Werkstoffe und Fertigungsverfahren“ in der Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie

Prof. Dr. M. Veith:

Sprecher des ersten Europäischen Graduiertenkollegs in Chemie (einschließlich: Physik, Materialwissenschaften, Medizinische Chemie), GRK 532, Universitäten von Metz, Nancy, Strasbourg, Luxembourg, Saarbrücken

Leiter des Kompetenzzentrums Nanotechnologie „CC-Nanochem“

Leiter der EJIPAC (European-Japanese Initiative on Photocatalytic Application and Commercialization)

Vizepräsident des Frankreichzentrums der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle

Fellow of the Royal Society of Chemistry, London/Großbritannien

Mitglied des Verwaltungsrates der EEIGM (INPL), Nancy/Frankreich

Mitglied des Komitees „Anorganisch-Technische Chemie“ der DECHEMA, Frankfurt

Mitglied des Advisory Board der Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie (ZAAC)

Mitglied des Editorial Board des New Journal of Chemistry (NJC)

Mitglied des Editorial Board von Comptes Rendus

European Editor von Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry

Vorstandsmitglied von International Ring Systems (IRIS), International Meetings: Germanium, Tin, Lead (GTL)

Prof. Dr. habil. S. Mathur:

Mitorganisator der Konferenz WAM III - Nanostructured Advanced Materials, September 2005, Stellenbosch, Südafrika

Organisator des Bilateral German-South African Symposiums, September, 2005, Stellenbosch, Südafrika

Förderung durch: DFG GZ: 445 SUA-121/1/05 NRF

Mitglied im Advisory Board verschiedener Internationaler Konferenzen

Mitglied der Inorganic Chemistry Division of IUPAC seit 2004

Mitglied im Editorial Board des Journals „International Journal of Nanotechnology“

Associate Editor des Journals „Nanomaterials“

Referee zahlreicher führender chemischer und materialwissenschaftlicher Fachzeitschriften

Mitglied der American Ceramic Society

Mitglied der American Chemical Society

Mitglied der Materials Research Society

Mitglied der Electrochemical Society

Mitglied im Deutschen Hochschulverband

Mitglied der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde

Abgeschlossene Dissertationen

Donglan Sun

Effect of water on the electrochromic properties of CeO₂-TiO₂, WO₃ and Nb₂O₅:Mo sol-gel layers and devices prepared with them

Harish Bisht

Spray Pyrolysis and Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition of In₂O₃:Sn (ITO) and SnO₂:F (FTO) Conducting Coatings

Nicole Donia

Synthese und Charakterisierung von Alkoxy-Aluminaten der Elemente der 4. Nebengruppe (Ti, Zr, Hf) sowie der nachfolgende Einsatz der synthetisierten Zirkonium-Aluminate im Sol-Gel Verfahren zur Herstellung von Zirkoniumoxid/Korund-Mischphasen

Thorsten Voigt

Synthese und Charakterisierung von Titan(III)-Alkoxiden und Titan(III)-Siloxanen

Yann Wolf

Neue Festkörper-Phasengemische im ternären System Wasserstoff-Aluminium-Sauerstoff

Ahmed Salem Mohamed Solieman

Characterization and simulation of ITO nanoparticulate coatings on glass/plastic substrates

Abgeschlossene Diplomarbeiten

Marcos de Haro Moro

Optimizing of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) nanoparticles suspensions to coat plastic foils

Joan Otero Anaya

Development of brown coloring electrochromic windows using amorphous Nb_2O_5 layers prepared by the sol-gel process

Thomas Reichel

Reduzierung nanoskaliger Partikel mit Wasserstoff in der Wirbelschicht

Michael Wagner

Anwendung der ETL-Technologie auf Sol-Gel Materialien

Kenza Brakecha

Transparente leitfähige Zinnoxid-Schichten nach dem Sol-Gel Prozess

Karl Mikael Ahlstedt

Orienting experiments for gravure printing of ITO nanoparticles dispersions on PET foils

Andreas Nilsson

Chemical Vapour Deposition and Characterization of Ga_2O_3 Films: Optical, Electrical and Sensing Properties

Ruf an eine Hochschule

Sanjay Mathur an die Bayerische Julius-Maximilians-Universität, Würzburg

Gastwissenschaftler

FA I

Mayra Rúbia Silvia Castro, Brasilien

Shuhua Ren, China

Dr. Koichi Suzuki, Japan

Siew Siew Yip, Malaysia

Dr. Wensheng Lü, China

Murat Akarsu, Türkei

Oral Cenk Aktas, Türkei

Taejin Hwang, Korea

Prof. Dr. Ertugrul Arpac, Türkei

Ebru Devrim Sam, Türkei

Mehmet Uyanik, Türkei

Dr. Naji Mutlaq Mahmoud Al-Dahoudi, Palästina

Carmen Bordes, Spanien

Carlos Trenado, Mexiko

FA II

Amal Al-Kahlout, Palästina

Marcos de Haro Moro, Spanien

Joan Otero Anaya, Spanien

Carl Mikael Ahlstedt, Schweden

Cesar Oropesa Avellaneda, Brasilien

Kyo-Sook Choi, Korea

Flavio Leandro de Souza, Brasilien

Prof. Dr. Edson Roberto Leite, Brasilien

Prof. Dr. Agnieszka Pawlicka-Maule, Polen

Donglan Sun, China

Kenza Brakecha, Frankreich

Ahmed Salem Mohamed Solieman, Ägypten

FA III

Dr. Enio Lima, Brasilien

Prof. Dr. Arzum Erdem, Türkei

Dr. Nicolas Lecerf, Frankreich

Dr. Raghunandan Bhakta, Indien

Amadou Ndiaye, Senegal

Karl Andreas Nilsson, Schweden

Dr. Hao Shen, China

Auszeichnungen

Prof. Dr. habil. S. Mathur

Mitglied der Inorganic Chemistry Division II of the IUPAC 2004-2007

Mitglied des Komitees "Material Chemistry" of the IUPAC 2004-2007

Auszeichnung mit dem INNOLEC LECTURESHIP in Chemical Synthesis of Nanomaterials der Faculty of Science, Masaryk University in Brno, Czech Republik, October 27, 2005

Preisträger "Nano Science and Art" Wettbewerb (Sponsoren: BMBF und Degussa AG)

Dr. Jörg Pütz

Donald Ulrich Award 2005 for product or product-oriented R&D, awarded by the International Sol-Gel Society – ISGS, August 2005, Los Angeles, CA

Prof. Dr. Helmut Schmidt

Life Time Achievement Award der International Sol-Gel Society, August 2005

4 AKTIVITÄTEN DES INSTITUTS

4.1 Vorträge und Poster

FA I

Vorträge

M. Veith

Vom Molekül zum Material: nano-Strukturen à la carte

18.01.2005, Universität Kassel, GDCh-Vortrag

H. Schmidt

Nanoparticle based material technologies, application and commercialization models

06.-11.02.2005, New Zealand International Conference on Nanotechnology, Queenstown, Invited

K.-P. Schmitt, H. Schmidt

Herstellung keramischer Nanopartikel über Fällungsprozesse und Mikroemulsionsprozesse

07.02.2005, Kurs der Gesellschaft Deutscher Chemiker „Chemische Nanotechnologie“

J. Adam, R. Drumm, K.-P. Schmitt, K. Gossmann, G. Klein, F. Tabellion, H. Schmidt

Nasschemische Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln

07.02.2005, Kurs der Gesellschaft Deutscher Chemiker „Chemische Nanotechnologie“

R. Drumm

Charakterisierung von Nanopartikeln

07.02.2005, Kurs der Gesellschaft Deutscher Chemiker „Chemische Nanotechnologie“

C. Becker-Willinger, H. Schmidt

Nanokomposite aus nanoskaligen oxidischen Partikeln und polymerartigen Matrices

07.-08.02.2005, GDCh-Seminar „Chemische Nanotechnologie“, INM Saarbrücken

M. Veith

Synthese anorganischer Nanostrukturen
10.02.2005, DFG-Workshop, Bad Honnef

H. Schmidt

Nanoparticle Based Material Technologies, Application and Commercialisation Models
10.02.2005, New Zealand International Conference on Nanotechnology, Queenstown, Neuseeland

M. Mennig, P. W. Oliveira, H. Schmidt

Zur Herstellung optischer Mikrostrukturen auf Glas durch thixotropes Prägen organisch-anorganischer Nanokompositbeschichtungen
14.-15.02.2005, Innovationsforum "Strukturierung von Gläsern", Magdeburg-Barleben; Invited

C. Becker-Willinger

Nanopartikel für Farben und Lacke
01.-02.03.2005, EUROFORUM-Konferenz „Farben und Lacke für das Automobil“, Düsseldorf

K. Endres, B. Reinhard, A. Altherr

Nanotechnologie hält Einzug in die Brandschutz – Verglasungen (Projekt „INTERFIRE Neu“)
10.03.2005, Glasforum ISC, Würzburg

C. Becker-Willinger, M. Kluge, H. Schmidt

Mechanical Properties of Inorganic-organic Polyurethane type nanocomposite materials by sol-gel-processing
09.-11.03.2005, 1st Vienna International Conference Micro-Nanotechnology, Wien

H. Schmidt

Development of nanocoating-technologies for different applications
11.03.2005, Österreichische Tribologische Gesellschaft, 1st Vienna International Conference Micro and Nanotechnology, Wien

M. Veith

Nanotechnology for surfaces / Surface modifications and their use in biology
12.04.2005, Workshop Changsha, China

M. Mennig

Funktionelle Nasschemische Beschichtungen auf Laminierfolien für Glas
14.04.2005, Tagung Fahrzeugverglasung, Essen

H. Schmidt

Werkstoffe mit Nanostrukturen – Herstellung, Anwendung, Märkte
17.04.2005, Friedrich-Naumann-Stiftung, 2. Nanotechnologieseminar „Nanotechnologie“, Gummersbach, Invited

M. Mennig

Zur Entwicklung innovativer Produkte auf der Basis nanostrukturierter Werkstoffe
28.04.2005, Innovationstag Wien

M. Kölbl

Internationale Standardisierungsbemühungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie
28.04.2005, Workshop „Normung von Nanotechnologien“, Berlin

H. Schmidt

Nanomaterial and nano coating technology leads the German industry – Giving a birth for new products and businesses
17.05.2005, Forum in Fujisawa-City, Fujisawa, Japan, Invited

H. Schmidt

The industry-oriented research and development at INM
19.05.2005, Forum in Yokohama-City, Yokohama, Japan, Invited

P. W. Oliveira, O. C. Aktas, M. Mennig, H. Schmidt

Nano- und Mikrostrukturierung von Nanokompositbeschichtungen auf Glas mittels Nahfeldmikroskopie (SNOM)
23.-25.05.2005, 79. Glastechnische Tagung, Würzburg

M. Mennig, P. W. Oliveira, M. Geerkens, P. Rogin, G. Marchand, H. Schmidt

Entwicklung und Anwendung von Lichtlennelementen auf Glas über Kontaktlithographie mit organisch-anorganischen Nanokompositen

23.-25.05.2005, 79. Glastechnische Tagung, Würzburg

K. Endres, H. Schmidt

Technologischer Wandel durch chemische Nanotechnologie: Mit maßgeschneiderten Werkstoffen in eine neue industrielle Zukunft

24.05.2005, Bündnis90/Die Grünen: Wo in Deutschland die Zukunft tickt. Die Grüne Innovationstour 2005

M. Veith

Metastabile Keramiken über molekulare Methoden

24.05.2005, GDCh, Bonn

H. Schmidt

The importance of technology transfer and networking for nanotechnology

26.05.2005, 3rd Workshop to develop the Global Nanotechnology Network (GNN), Saarbrücken

M. Mennig, P. W. Oliveira, S. S. Yip, H. Schmidt

Development of nanocomposite coatings as UV and visible light holographic recording materials by photo-induced diffusion of nanoparticles

31.05.-03.06.2005, E-MRS-Meeting, Strasbourg, Frankreich

M. Veith

Synthesen chemischer Oberflächen-Landschaften und ihre Verwendung

07.06.2005, Chemisches Institut in Heidelberg

H. Schmidt

Nanoparticle Technologies for High-Tech Materials

07.-08.06.2005, Seminar at KITECH, Seoul, Korea, Invited

T. S. Müller, K. Moh, M. Akarsu, M. Mennig, H. Schmidt

Photocatalysis – New Application Fields by Nanotechnology Approach

09.-10.06.2005, 2nd Forum SAAR LOR LUX, ENSAM – Metz, Frankreich

K. Endres, M. Mennig, H. Schmidt

Chemische Nanotechnologie für die industrielle Anwendung

13.06.2005, TU Wien; Mikro- und Nanotechnologien: Begreifbar – einsetzbar – machbar; von der Forschung zum Markt

M. Veith

Molekulare Alane: vom Material zur makromolekularen Chemie

20.06.2005, GDCh, Münster

M. Veith

Nanomaterialien – Kleine Zwerge mit großem Potential

26.06.2005, Wissenschafts-Matinée des Wissenschaftsforum Saar e.V., Zeltstadt Merzig

M. Veith

Vom Molekül zum Material: Metastabile Festkörperphasen

05.07.2005, GDCh, Göttingen

M. Veith

Are stannylenes better ligands than phosphines?

08.07.2005, 3rd Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, HFMC 2005, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

M. Veith

Vom Molekül zum Feststoff

11.07.2005, Plenarvortrag anlässlich der Emeritierung von Prof. Hans Hartl, FU Berlin

H. Schmidt

Nanotechnologien: Was sie sind und was sie werden können

22.07.2005, Forum zum Thema Nanotechnologie im Rahmen der Messe OutDoor, Friedrichshafen, Invited

M. Veith

Alumosiloxanes and Supramolecularity
02.08.2005, ISOSXIV Würzburg

M. Mennig, H. Schmidt

Development of photocatalytic coatings on plastic and textile
11.-13.08.2005, 5th EJIPAC-Workshop, Tokyo, Japan

H. Schmidt

Chemistry based nanomaterials and their interdisciplinary processing to products on the market
13.-16.08.2005, Particles 2005, San Francisco, Invited

C. Becker-Willinger, K. Steingröver, S. Gerbes, A. Kraegeloh, J. Gerwann, H. Schmidt

Sol-Gel hybrid controlled release system for self-cleaning antimicrobial coatings on hearing aids
21.-26.08.2005, 13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles

H. Schmidt

Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies
21.-26.08.2005, Sol-Gel Workshop, Los Angeles

K.-P. Schmitt, F. Tabellion, H. Schmidt

The fabrication of surface modified colloidal sols by a chemomechanical process
21.-26.08.2005, Sol-Gel Conference, Los Angeles

M. Veith

New Metastable Phases in the Aluminumoxide-Hydrido-Halogenido-System
08.09.2005, EUROCVI, Bochum

K. Endres, M. Mennig, H. Schmidt

Auftragstechniken für Sol-Gel Systeme – Übersicht und Anwendungsbeispiele
12.09.2005, Otte-Kolleg Regensburg

H. Schmidt

Photocatalysis business trend in Europe & International photocatalysis business network

14.-15.09.2005, International Conference on Global Market for Photocatalysis, Tokyo, Japan, Invited

M. Veith

Institut for New Materials – Strategies in Research and Application Development
26.-28.09.2005, n-able 2005 – Nanotechnology in Manufacturing, Saarbrücken

C. Becker-Willinger

Nanokompositwerkstoffe für Luft- und Weltraumwendungen
29.09.2005, Workshop Saar Space (NanoBio Net), Raumfahrtzentrum Bonn

M. Veith

Von eindimensionalen Metallansammlungen zu neuartigen Metallhydriden
10.10.2005, DFG, Kochel

K.-P. Schmitt

Kontrollierte Fällung zur Herstellung von keramischen Nanopartikeln
10.-14.10.2005, Summer School des CC-Nanochem „Chemische Nanotechnologie“, INM Saarbrücken

C. Becker-Willinger

Kompakte Werkstoffe
10.-14.10.2005, Summer School Chemische Nanotechnologie, INM Saarbrücken

M. Kölbel

Einführung in die Chemische Nanotechnologie
10.-14.10.2005, Summer School Chemische Nanotechnologie, Saarbrücken

H. Schmidt

Commercialization of nanomaterials at the INM
11.10.2005, NANOMAT Mission Seminar, London

K. Endres, M. Mennig, H. Schmidt

Auftragstechniken für Sol-Gel Systeme – Übersicht und Anwendungen

11.10.2005, CC-Nanochem Summer School 2005, Saarbrücken

M. Veith

Grundsatzrede

13.-14.10.2005, Seminar A Europäisches Graduiertenkolleg, Hofgut Imsbach, Tholey (als Sprecher des GRK 532)

A. Jordan, R. Scholz, N. Waldöfner, K. Decken, P. Wust, B. Thiesen, S. Zornow, H. Schmidt, S. Gerbes, K. Steingröver, D. Anschütz, W. Lü, S. Kiefer

Thermisch aktivierbare Nanocarrier (TAN) zur Krebsbekämpfung

18.-19.10.2005, 2. BMBF-Symposium Nanobiotechnologie 2005

H. Schmidt

Nanopartikel und nanopartikelhaltige Werkstoffe und Schichten für biomedizinische Anwendungen

18.-19.10.2005, 2. BMBF-Symposium Nanobiotechnologie, Hannover

M. Veith

New materials for optical systems

18.-23.10.2005, Besuch der Firma Canon, Tokyo/Japan

T. S. Müller, K. Moh, M. Mennig

Selbstreinigende Oberflächen – Immer sauber durch Photokatalyse

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie: Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design; CC Nanochem, Saarbrücken

M. Mennig

Funktionelle optische Beschichtungen Anti-Reflex, Holographie, Lichtlenkfolien und dekorative Oberflächen

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie: Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design; CC Nanochem, Saarbrücken

S. Gerbes, C. Becker-Willinger, J. Gerwann, A. Kraegeloh

Mikrobizide Beschichtungen

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie – Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design, Saarbrücken

B. Reinhard, K. Endres, H. Schmidt

Anorganische Kompositwerkstoffe – Brandschutz und Isolation mit Nanotechnologie

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie – Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design, Saarbrücken

C. Becker-Willinger, R. Gerdes

Kratz- und abriebfeste Oberflächen für Kunststoffe, Holz und Metalle

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie – Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design, INM Saarbrücken

C. Becker-Willinger

Stand von Beschichtungen mit Nanostrukturen und Nanozuschlagstoffen

27.10.2005, Seminar „Saubere Fassaden“ der Technischen Akademie Esslingen, Ostfildern

M. Schubert

Informationen aus erster Hand: CC-Nanochem und INM

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie – Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design, INM Saarbrücken

M. Kölbl

Was ist Nanotechnologie? Grundlagen der Nanotechnologie und ihre Anwendungsbereiche

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie – Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design, INM Saarbrücken

W. Kochanek

Neue Eigenschaften für Oberflächen aus Stahl

27.10.2005, Innovationen durch Nanotechnologie – Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design, INM Saarbrücken

M. Schubert

Nanotechnologie im naturwissenschaftlichen Unterricht – der Schüler-Experimentierkasten zur Chemischen Nanotechnologie

04.11.2005, 52. Landestagung des MNU, Bremerhaven

Michael Veith

Podiumsdiskussion

07.11.2005, Journée Scientifique "Désorptions laser et ionique pour l'analyse FTICR-MS et l'imagerie par ToF-MS", GRK 532, Université Paul Verlaine, Campus du Technopôle, Metz / Frankreich

K. Endres, H. Schmidt

Functional coatings based on chemical Nanotechnology

17.-18.11.2005, H.F. Mark-Symposium 2005: Die funktionelle Polymeroberfläche, Wien

C. Becker-Willinger

Optische Nanokomposite

23.11.2005, Optence-Arbeitstreffen, INM Saarbrücken

M. Veith

Homo- und heteroleptische Lanthanoidverbindungen - Synthese und Anwendung in der Materialforschung

29.11.2005, 2. Antragskolloquium zum Schwerpunktprogramm "Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material" (SSP 1166/2), Andreas-Hermes-Akademie, Bonn-Röttgen

M. Veith

Molecular Chemistry meets Materials

05.12.2005, RSC Meeting, Paris

PosterK.-P. Schmitt, F. Tabellion, H. Schmitt

The fabrication of surface modified colloidal sols by a chemomechanical process

21.-26.08.2005, Sol-Gel Conference, Los Angeles, USA

C. Becker-Willinger, K. Steingröver, S. Gerbes, A. Kraegeloh, J. Gerwann, H. Schmidt

Sol-Gel hybrid controlled release system for self-cleaning antimicrobial coatings on hearing aids

21.-26.08.2005, 13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles, USA

G. Frenz, R. Scholz, T. Müller, K.-P. Schmitt, K. Steingröver, S. Gerbes, A. Jordan, H. Schmidt

Nanopartikel für die Tumorthherapie

13.-15.09.2005, Messe Nanopubli, St. Gallen

A. Jordan, R. Scholz, N. Waldöfner, K. Decken, P. Wust, B. Thiesen, S. Zornow, H. Schmidt, S. Gerbes, K. Steingröver, D. Anschütz, W. Lü, S. Kiefer

Thermisch aktivierbare Nanocarrier zur Krebsbekämpfung (TAN)

18.-19.10.2005, 2. BMBF-Symposium Nanobiotechnologie, Hannover

M. Ehses, L. Stahl, V. Huch, M. Veith

Are Stannylenes better Ligands than Phosphines?

08.07.2005, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg

M. Ehses, V. Huch, M. Veith

Impact of Transition Metal Fragments on Molecular Dynamics and Reaction Behaviour of Stannylenes

11.-14.09.2005, GDCh-Jahrestagung, Düsseldorf

FA II**Vorträge**J. Pütz, M. A. Aegerter, N. Al-Dahoudi

Wet Processing of Transparent Conducting ITO Nanocomposite Coatings

24.-25.01.2005, Nano & Hybrid Coatings, Manchester, UK

M. A. Aegerter, J. Pütz

Sol-Gel and Chemical Nanotechnologies for Transparent Conducting Oxide Coatings

10.-13.04.2005, 107th Annual Meeting, American Ceramic Society, Baltimore, USA, invited

J. Pütz, G. Guzman, B. Dahmani, M. A. Aegerter

Transparente leitfähige Sol-Gel-Oxidschichten für OLED-Displays

23.-25.05.2005, 79. Glastechnische Tagung, Würzburg

S. Heusing, A. Al-Kahlout, M. A. Aegerter

Elektrochrome Sol-Gel-Nickeloxid-Titanoxid-Schichten

23.-25.05.2005, 79. Glastechnische Tagung, Würzburg

S. Heusing, K.-S. Choi, M. A. Aegerter

UV-gehärtete Sol-Gel-Ceroxid-Titanoxid-Schichten als Gegenelektrode für elektrochrome Fenster

23.-25.05.2005, 79. Glastechnische Tagung, Würzburg

J. Pütz

Charakterisierung elektrischer Materialeigenschaften

09.03.2005, Optence Arbeitskreistreffen, Gernsheim, invited

J. Pütz

Oberflächencharakterisierung – Begriffe & Messverfahren

09.03.2005, Optence Arbeitskreistreffen, Gernsheim, invited

J. Pütz, M. A. Aegerter

Challenges in wet chemical deposition of transparent conducting coatings

14.-15.03.2005, International Symposium on Glass and Plastic Materials, Aoyama Gakuin University – 21st Century CEO Programm, Tokyo, Japan, invited

J. Pütz

Transparente leitfähige Oxide im Lichte der Chemischen Nanotechnologie

28.04.2005, Hahn-Meitner-Institut – HMI, Abt. für Silizium-Photovoltaik, Berlin, invited

J. Pütz

Transparent Conducting Sol-Gel Coatings – from Antistatics towards Display Applications

22.-26.08.2005, Ulrich Award Address, 13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles, USA

J. Pütz, S. Heusing, M. de Haro Moro, C. M. Ahlstedt, M. A. Aegerter

Gravure Printing of Transparent Conducting ITO Coatings for Display Applications

13.-15.09.2005, SPIE 5963-50 Optical Systems Design – Advances in Optical Thin Films II, Jena

J. Pütz

Transparente leitfähige Schichten auf Glas - Grundlagen & Anwendungen

19.10.2005, Glasforum der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Mainz, invited

J. Pütz

Trends in Nanotechnology in Germany – Recent Activities in Chemical Nanotechnology

16.-26.11.2005, Fórum Brazil – Alemanha, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasilien, invited

J. Pütz

Chemical Nanotechnology for Transparent Conducting Oxide Coatings

16.-26.11.2005, Fórum Brazil – Alemanha, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasilien, invited

J. Pütz

ROLLED – Entwicklung einer R2R-Drucktechnologie für flexible OLED-Anwendungen

26.11.2005, Optence Arbeitskreistreffen, INM, Saarbrücken, invited

Poster

D.-L. Sun, S. Heusing, M. A. Aegerter

Effect of cation size and water content of the electrolyte on the ion storage capacity of CeO₂-TiO₂ sol-gel layer

18.05.2005, Junior DGM-Tag, Hanau

K. S. Choi, S. Heusing, M. A. Aegerter

Development of UV hardened CeO₂-TiO₂ sol-gel layers for electrochromic devices

18.05.2005, Junior DGM-Tag, Hanau

A. Al-Kahlout, S. Heusing, M. A. Aegerter

Effect of sintering temperature on the electrochromic properties of nickel-titanium oxide sol-gel coatings

18.05.2005, Junior DGM-Tag, Hanau

A. Kurz, M. A. Aegerter

Sol-Gel-Schichten neuer transparenter, elektrisch leitfähiger Oxide

18.-20.05.2005, Junior DGM-Tag, Hanau

A. Kurz, M. A. Aegerter

Transparent conducting sol-gel coatings in the system ZnO-SnO₂

22.-26.08.2005, 13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles, USA

S. Heusing, D.-L. Sun, M. A. Aegerter

Grey and brown coloring sol-gel electrochromic devices

22.-26.08.2005, 13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles, USA

FA III**Vorträge**S. Mathur

Molecule Derived Materials: Controlled Synthesis of Nanostructured Materials

04.02.2005, Anorganisch/Analytisch-chemisches Kolloquium, Ruhr-Universität Bochum, invited

S. Mathur

Molecular Design Concepts for Inorganic Nanomaterials

06.-09.03.2005, Chemiedozententagung ADUC, München

S. Mathur

Molecular Chemical Concepts for Solvothermal Growth of Oxide Nanostructures

28.03.-01.04.2005, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, invited

S. Mathur

Molecular Design Concepts for Inorganic Nanomaterials

10.-13.04.2005, 107th Annual Meeting & Exhibition with Technology Fair and 1st International Conference on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technology (CICMT), Baltimore, USA, invited

S. Mathur

Chemical Nanotechnology: From Molecules to Applications

19.-20.04.2005, AMTS International Nanotechnology Conference, Johannesburg, Südafrika, invited

S. Mathur

Nanomaterials through Chemistry

12.05.2005, Indian Institute of Technology, New Delhi, India, invited

S. Mathur

From Molecules to Nanostructures and Applications

13.05.2005, Amity Institute of Nanotechnology, Noida, India, invited

S. Mathur

Chemical Synthesis of Nanostructured Materials

16.05.2005, National Chemical Laboratory, Pune, India, invited

E. Hemmer, S. Mathur

Protective Coatings by Chemical Vapor Deposition

24.05.2005, 2. Doktorandentag der Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

S. Mathur, H. Shen, E. Hemmer, T. Rügamer, J. Altmayer, P. Kuhn

Protective Coatings by Chemical Vapor Deposition

31.05.-03.06.2005, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg

S. Mathur, H. Shen, E. Hemmer, C. Cavelius, C. Petersen, N. Lecerf, A. Kareiva

Molecular Design of Optically Active Nanocomposites

31.05.-03.06.2005, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg

S. Mathur

Nanomaterials through Chemistry: Processing and Applications

02.06.2005, BASF AG, Ludwigshafen, invited

S. Mathur

Nanomaterials through Chemistry

12.07.2005, Kolloquium Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, invited

S. Mathur

Nanochemie: Molekulares Werkzeug zur Materialentwicklung

13.07.2005, Kolloquium der Anorganischen Chemie, Universität Würzburg, invited

S. Mathur

Molecular Routes to Nanoscaled Materials

12.-19.08.2005, 40th IUPAC Conference, Beijing, China, invited

S. Mathur

Molecular Recipes for Designed Synthesis of Nanomaterials

05.-08.09.2005, WAM II – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbosch, Südafrika, Invited

E. Hemmer, S. Mathur

Nanostructured coatings by chemical vapour deposition

05.-08.09.2005, WAM II – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbosch, Südafrika, Invited

S. Mathur

Chemical Nanotechnology: Applications & Opportunities

07.09.2005, University of Stellenbosch, Südafrika, invited

E. Hemmer, S. Mathur

Mechanical Behaviour of MgAl₂O₄ Spinel Films Prepared by CVD

18.-21.09.2005, 5th Iberian Vacuum Meeting and Applications – RIVA 5, Universidade de Minho, Guimarães, Portugal

J. Altmayer, S. Mathur

Chemical Vapor Deposited Protective and Functional Coatings

18.-21.09.2005, 5th Iberian Vacuum Meeting and Applications – RIVA 5, Universidade de Minho, Guimarães, Portugal

S. Mathur

Chemische Nanotechnologie: Vom Molekül zur Anwendung

23.09.2005, Nanotechnologie – Chancen für die Region, Aktion Metropolregion Rhein-Neckar, Ludwigshafen, invited

S. Mathur

Chemical Nanotechnology: From Molecules to Applications

29.09.2005, Hochschullehrer-Infotage der BASF AG, Ludwigshafen

S. Barth, S. Mathur

Vom Molekül zu nanoskaligen Schichten und Nanodrähten

10.-11.10.2005, SFB Tagung, Wallerfangen

S. Mathur

Nanostrukturierte Oberflächen mittels Gasphasenabscheidung

11.10.2005, CC-Nanochem Summer School, Saarbrücken

P. Kuhn, S. Mathur

Molekularer Baukasten zur Materialentwicklung

19.10.2005, BAYER AG, Leverkusen

S. Mathur

From Molecules to Nanoparticles and Nanowires

21.10.2005, Institute of Inorganic Chemistry, Czech Academy of Science, Rez, invited

S. Mathur

Chemical Approaches to Nanomaterials

22.-24.10.2005, Masaryk University Brno, invited

P. Kuhn, S. Mathur

Nanotrukturierte Oberflächen mittels Gasphasenabscheidung (CVD)

23.10.2005, Optence Arbeitskreis 9: Kunststoffe und Polymere für optische Anwendungen, INM Saarbrücken

P. Kuhn, S. Mathur

Molecular Pathways to Materials and Nanostructured Thin Films

16.11.2005, EADS Deutschland GmbH, München

S. Mathur

Nanomaterials through Chemistry: Synthesis and Applications

17.11.2005, Kolloquium "Innovations in Chemical and Bioengineering", Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, invited

S. Barth, S. Mathur

Metal Oxide Nanowires: Growth, Applications and Devices

28.11.-02.12.2005, MRS Fall Meeting, Boston, USA

S. Barth, S. Mathur

Self-Catalyzed Growth of Ge and Core-Shell Ge/Si-C-N Nanowires

28.11.-02.12.2005, MRS Fall Meeting, Boston, USA

T. Rügamer, S. Mathur

Nanowire-Based Gas-Sensors: Synthesis and Device Application

28.11.-02.12.2005, MRS Fall Meeting, Boston, USA

Poster

S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner

Catalyst-Free Growth of Single Crystalline Ge and Core-Shell Ge/Si-C-N Nanowires

28.03.-01.04.2005, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA

S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner

Formation of Germanium Nanostructures from Molecular Precursors Containing Labile Ge-Ligand Fragments

28.03.-01.04.2005, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA

J. Altmayer, E. Hemmer, H. Shen, M. Veith, S. Mathur

Influence of Precursor Composition on the Chemical Vapor Deposition of MgAl₂O₄ Oxides

28.03.-01.04.2005, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA

S. Barth, H. Shen, A. Nilsson, T. Rügamer, S. Mathur

Metal Oxide Sensors and Catalysts

24.05.2005, 2. Doktorandentag der Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

S. Mathur, H. Shen, S. Barth, T. Rügamer

Processing of One-Dimensional Nanostructures: Characterization and Applications

24.05.2005, 2. Doktorandentag der Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

S. Mathur, H. Shen, S. Barth, V. Sivakov, T. Rügamer, A. Nilsson, C. Petersen, C. Holzapfel

Chemical Vapor Deposition of Metal and Oxide Nanowires

31.05.-03.06.2005, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg

J. Altmayer, E. Hemmer, H. Shen, M. Veith, S. Mathur

Functional Coatings through Chemical Vapor Deposition

18.-21.09.2005, 5th Iberian Vacuum Meeting and Applications – RIVA 5, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

S. Mathur, E. Hemmer, J. Altmayer, T. Rügamer

Influence of Precursor Design in the Chemical Vapor Deposition of Nanostructured Coatings*

18.-21.09.2005, 5th Iberian Vacuum Meeting and Applications – RIVA 5, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

***prämiert mit dem OUTSTANDING POSTER AWARD**

S. Barth, H. Shen, T. Rügamer, A. Nilsson, S. Mathur

Metal Oxide Sensors and Catalysts

05.-08.09.2005, WAM II – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbosch, Südafrika, Invited

S. Mathur, H. Shen, S. Barth, T. Rügamer

Processing of One-Dimensional Nanostructures: Characterization and Applications

05.-08.09.2005, WAM II – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbosch, Südafrika, Invited

J. Altmayer, E. Hemmer, H. Shen, M. Veith, S. Mathur

Functional Coatings through Chemical Vapor Deposition

05.-08.09.2005, WAM II – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbrosch, Südafrika, Invited

S. Mathur, J. Altmayer, S. Barth, C. Cavellius, E. Hemmer, P. Kuhn, T. Rügamer, H. Shen

Chemical Nanotechnology: From Molecules to Applications

29.09.2005, Hochschullehrer-Infotage der BASF AG, Ludwigshafen

E. Hemmer, A. Ndiaye, S. Mathur, M. Veith

Homo- und heteroleptische Lanthanoidverbindungen und ihre Anwendungen in der Materialforschung

28.-30.11.2005, Antragskolloquium DFG-Schwerpunktprogramm 1166, Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material, Bonn-Röttgen

Servicegruppen

U. Werner

Elektronenmikroskopie – Abbildung der inneren und Oberflächen-Struktur

10.-14.10.2005, Summer School Chemische Nanotechnologie, INM Saarbrücken

U. Werner

Raster-Sonden-Mikroskopie

10.-14.10.2005, Summer School Chemische Nanotechnologie, INM Saarbrücken

4.2 Veröffentlichungen

FA I

W. Lü, H. Schmidt

Hydrothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO₃ using a SnO₂·xH₂O sol

In: Journal of the European Ceramic Society 25, 2005, 919-925

C. S. J. Cazin, M. Veith, P. Braunstein, R. B. Bedford

Versatile Methods for the Synthesis of Si(OR)₃-functionalised Imidazolium Salts, Potential Precursors for Heterogeneous NHC Catalysts and Composite Materials

In: Synthesis 4, 2005, 622-626

Y. Dong, M. Springborg, M. Burkhart, M. Veith

Structural and Electronic Properties of Nanostructured HAIO and AIO

In: J. Phys. Chem. B 109, 2005, 22820-22829

G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S.-K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg

Si₈(Si^tBu₃)₆: ein bisher unbekannter Clustertyp der Siliciumchemie

In: Angew. Chem. 117, 2005, 8096-8099 (Angew. Chem. Int. Ed, 44, 2005, 7884-7887)

B. Mandler, U. Kazmaier, V. Huch, M. Veith

Straightforward Approach to Iminoxazines and Azetidiminines via 1,4-Additions of Chelated Enolates toward Nitroalkenes

In: Org. Lett. 7 (13), 2005, 2643-2646

M. Veith

Single-source-Precursor CVD: Alkoxy and Silkoxy Aluminium Hydrides

In: Topics in Organometallic Chemistry 9, 2005, 81-100

M. Veith

Molecular Alumo.Siloxanes and Base Adducts

In: Advanced Organometallic Chemistry 9, 2005, 81-100

M. Veith

Über die Grenze hinweg: Deutsch-französische Ausbildungs- und Forschungs Kooperation am Beispiel eines interdisziplinären Graduiertenkollegs

In: Universitäten in europäischen Grenzräumen, transcript Verlag, Bielefeld, 2005, 179-184

M. Veith, K. Endres, C. Petersen, C. Daniel, C. Holzapfel, F. Mücklich

Periodical micro-structuring of Hydride containing metastable Aluminiumoxide using laser interference metallurgy

In: Adv. Eng. Mater. 7, 2005, 27-30

M. Veith, N. Auvray, V. Huch, P. Braunstein

An iron-sulfur-tin cluster with amino-ligands and its reactions with thiols

In: Comptes Rendus Chimie 8, 2005, 57-64

M. Veith, M. Ehses, V. Huch

Synthesis, Solid-State Molecular Structure and Solution Dynamics of new Alkoxy Stannylene-Transition Metal Complexes

In: New J. Chem. 29, 2005, 154-164

M. Veith, J. Frères, P. König, O. Schütt, V. Huch, J. Blin

Nanoscaled Sn and Pb particles aligned in Al₂O₃ tubes

In: J. Eur. Inorg. Chem., 2005, 3699-3710

M. Veith, M. Haas, V. Huch

Single source precursor approach for the sol/gel-synthesis of nano crystalline ZnFe₂O₄ and of zinc/iron oxide composites

In: Chem. Mater. 17, 2005, 95-101

M. Veith, P. König, A. Rammo, V. Huch

Cubanartiges Li₄H₄ und Li₃H₃Li(OH)-stabilisiert in molekularen Addukten mit Alanen

In: Angew. Chem. 117, 2005, 6122-6126 (Angew. Chem. Int. Ed 44, 2005, 5968-5971)

M. Veith, A. Rammo, F. O. Schütt, P. Spaniol, V. Huch

Silanols as Precursors to Cyclo- and Polysiloxanes

In: From Molecules to Material, N. Auner and J. Weis, eds., 2005, 245-251

Y Dong, M. Springborg, M. Burkhart, M. Veith

Structural and Electronic Properties of Nanostructured HAIO and AIO

In: Lecture Series on comp. & Comp. Sci. Vol. 4, 2005, 1010-1013

D. J. Strauss, W. Delb, R. D'Amelio, P. Falkai

Neural Synchronization Stability in the Tinnitus De-compensation

In: Proceedings of the 2nd Int. IEEE EMBS Conference on Neural Engineering, Arlington, VA, USA, 2005, 186-189

D. J. Strauss, C. Trenado

Magnetic nanoparticles for in-vitro applications: A numerical modelling study

In: The European Conference on Mathematical and Theoretical Biology, Dresden, 2005, 8-33

D. J. Strauss, C. Trenado

Mathematical Modelling of Nanomaterials

In: Proceedings of the FEMLAB Conference, Frankfurt, 2005, 267-272

H. Schmidt, M. Akarsu, T. S. Müller, K. Moh, G. Schäfer, D. J. Strauss, M. Naumann

The formation of gradients in wet deposited coatings with photocatalytically active nanoparticles

In: Res. Chem. Intermed., vol. 31, no. 4-6, 2005, 535-553

A. Kayan, D. Hoebbel, H. Schmidt

Complexation of titanium alkoxides with pentenoic acid and allylacetoacetate and their hydrolysis and addition reactions with h-silanes

In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 95, 790-796

H. Schmidt

Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies

In: Journal of Sol-Gel Science and Technology (im Druck)

H. Schmidt

Polyimide Nanocomposites coating materials with special functions

In: Journal of Adhesion Science and Technology (im Druck)

M. Veith, N. Köhler

New metastable phases in the aluminiumoxide-hydrido-halogenido system

In: EUROCVI, Bochum, Electrochemical Soc. Proceeding, 2005

G. F. Goya, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, S. Mathur

Thermal hysteresis of spin reorientation at morin transition in alkoxide derived hematite nanoparticles

In: Appl. Phys. A., 80 (7), 2005, 1523-1526

G. Schäfer, D. J. Strauss, M. Akarsu, M. Naumann, H. Schmidt

A High-Throughput Screening Approach to the Assessment of Photocatalysts with Daylight Activity

In: J. of Combinatorial Chemistry (im Druck)

D. J. Strauss, W. Delb, R. D'Amelio, P. Falkai

Adaptive Resonance and Attention in the Tinnitus Decompensation

In: IEEE Trans. on Neural Systems and Rehabilitation Engineering (im Druck)

D. J. Strauss, W. Delb

On the Optimal Extraction of Neural Correlates of Binaural Interaction for Bilateral Cochlear Implant Adjustments

In: Proceedings of the 27th Annual International Meeting of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Shanghai, China, 2005, 186-189

D. J. Strauss, W. Delb, P. K. Plinkert

Identification of Central Auditory Processing Disorders by Binaurally Evoked Brainstem Responses

In: Paper for the IEEE EMBS Book Series on Neural Engineering (im Druck)

D. J. Strauss

Computational Cognition in Medical Decision Making

In: Proceedings of the International Conference on Computers, Communications and Signal Processing, Special Track on Biomedical Engineering, Kuala Lumpur, Malaysia, 2005 (im Druck)

W. Delb, D. J. Strauss, P. K. Plinkert

The Binaural Interaction Component in Children and Adults

In: International Journal of Audiology (im Druck)

FA II

J. Pütz, M. A. Aegerter

Chemical Nanotechnology for Transparent Conducting Coatings on Thin Glass and Plastic Foil Substrates

In: Journal of the Society for Information Display – SID, 13 (4), 2005, 321-328

N. V. Gaponenko, I. S. Molchan, D. A. Tsykrunov, G. K. Maliarevich, M. A. Aegerter, J. Pütz, N. Al-Dahoudi, J. Misiewicz, R. Kudrawiec, V. Lambertini, N. Li Pira, P. Repetto

Optical and structural properties of sol-gel derived materials embedded in porous anodic alumina

In: Microelectronic Engineering 81, 2005, 255-261

M. A. Aegerter

Characterization of the mechanical properties of sol-gel coatings

In: Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Sumio Sakka (ed.), Vol. II: "Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products", R. Almeida (vol. ed.), Kluwer Academic Publishers, 2005, chapter 15, 297-312

S. Heusing, M. A. Aegerter

Sol-gel coatings for electrochromic devices

In: Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Sumio Sakka (ed.), Vol. III: "Applications of Sol-Gel Technology", Sumio Sakka (ed.), Kluwer Academic Publishers, 2005, chapter 22, 719-760

J. Pütz, S. Heusing, M. A. Aegerter

Characterization of Electrical Properties

In: Handbook of Sol-Gel Science and Technology, S. Sakka (ed.), Vol. II: "Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products", R. Almeida (vol. ed.), Kluwer Academic Publishers, 2005, chapter 23, 457-480

N. Al-Dahoudi, M. A. Aegerter

Wet chemical deposition of multifunctional conducting coatings made with a nanocomposite suspension

In: Proceedings of the Nanohybrid Coating Conference, Manchester, 24.-25. Januar 2005, paper 11

A. Al-Kahlout, S. Heusing, M. A. Aegerter

Elektrochrome Sol-Gel-Nickeloxid-Titanoxid-Schichten

In: Kurzreferate 79. Glastechnische Tagung, 23.-25. Mai 2005, Würzburg, Deutsche Glastechnische Gesellschaft e.V. (CD-ROM, Vorträge) und Kurzfassungen, p. 33

K.-S. Choi, S. Heusing, M. A. Aegerter

UV-gehärtete Sol-Gel-Ceroxid-Titanoxid-Schichten als Gegenelektrode für elektrochrome Fenster

In: Kurzreferate 79. Glastechnische Tagung, 23.-25. Mai 2005, Würzburg, Deutsche Glastechnische Gesellschaft e.V. (CD-ROM, Vorträge) und Kurzfassungen, p. 34

J. Pütz, G. Guzman, B. Dahmani, M. A. Aegerter

Transparente leitfähige Sol-Gel-Oxidschichten für OLED-Displays

In: Kurzreferate 79. Glastechnische Tagung, 23.-25. Mai 2005, Würzburg, Deutsche Glastechnische Gesellschaft e.V. (CD-ROM, Vorträge) und Kurzfassungen, p. 29

J. Pütz, S. Heusing, M. de Haro Moro, C. M. Ahlstedt, M. A. Aegerter

Gravure Printing of Transparent Conducting ITO Coatings for Display Applications

In: Proceedings of Optical Systems Design 2005, Vol. 5963-50, 12.-16. September 2005, Jena

FA III

G. F. Goya, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, S. Mathur

Thermal Hysteresis of Spin Reorientation at Morin Transition in Alkoxide Derived Hematite Nanoparticles

In: Applied Physics A., 80, 2005, 1523-1526

W. Gulbiński, S. Mathur, H. Shen, T. Suszko, A. Gilewicz, B. Warcholiński

Evaluation of Phase, Composition, Microstructure and Properties in TiC/a-C:H Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering

In: Applied Surface Science 239, 2005, 302-310

F.Y. Yu, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C.-M. Lehr, U. Bakowsky, F. Mücklich

Laser Interference Lithography As A New and Efficient Technique For Micropatterning of Biopolymer Surface

In: Biomaterials, 26 (15), 2005, 2307-2312

H. P. S. Chauhan, K. Kori, N. M. Shaik, S. Mathur, V. Huch

Dialkyldithiocarbamate Derivatives of Toluene-3,4-Dithiolato Arsenic(III) and -Bismuth(III): Synthetic, Spectral and Single Crystal X-Ray Structural Studies

In: Polyhedron, 24, 2005, 89-95

S. Mathur, S. Barth, H. Shen

Vapor Growth of NiGa₂O₄ Films: Advantages and Limitations of Single Molecular Source

In: Chemical Vapor Deposition, 11 (1), 2005, 11-16

S. Mathur, H. Shen, A. Leleckaite, A. Beganskiene, A. Kareiva

Low-Temperature Synthesis and Characterization of Yttrium-Gallium Garnet Y₃Ga₅O₁₂ (YGG)

In: Materials Research Bulletin 40, 2005, 439-446

S. Mathur, S. Barth, Shen H., J.-C. Pyun, U. Werner

Size-dependent Photo-conductance in SnO₂ Nanowires

In: Small, 1 (7), 2005, 713-717

V. Sivakov, C. Petersen, C. Daniel, H. Shen, F. Mücklich, S. Mathur

Laser Induced Local and Periodic Phase Transformations in Iron Oxide Thin Films Obtained by Chemical Vapour Deposition

In: Applied Surface Science, 247, 2005, 513-517

F. Yu, F. Mücklich, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C.-M. Lehr, U. Bakowsky

In Vitro Cell Response to Polymer Surface Micropatterned by Laser Interference Lithography

In: Biomacromolecules 6, 2005, 1160-1167

E. Garskaite, Z. Moravec, J. Pinkas, S. Mathur, R. Kazlauskas, A. Kareiva

Synthesis and Evolution of the Crystalline Garnet Phases in $Y_3Sc_{5-x}Ga_xO_{12}$

In: Philosophical Magazine Letters 85 (11), 2005, 557-562

S. Mathur, H. Shen, E. Hemmer, T. Rügamer

Influence of Precursor Design on the Growth of Nanomaterials

In: Materials Research Society, Vol. 848, FF1., 2005, 10.1-6

S. Mathur, P. Kuhn

CVD of Titanium Oxide Coatings: Comparative Evaluation of Thermal and Plasma-Assisted Process

In: Journal of Surface and Coatings Technology 2005 (in print)

S. Mathur, S. Barth, J.-C. Pyun, H. Shen

Size- and Surface-dependent Photoresistance in SnO_2 Nanowires

In: MRS Proceedings 2005 (in print)

S. Mathur, T. Rügamer

Vanadium Oxide Nanostructures: Growth, Characterization and Applications

In: MRS Proceedings 2005 (in print)

S. Mathur, M. Driess

Organometallic Derived I Ceramics

In: Comprehensive Organometallic Chemistry III Elsevier 2005 (in print)

4.3 Veranstaltungen, Messen

Hannover Messe 2005, Hannover, Neue Werkstoffentwicklungen, 11.-15.04.2005

WAM III – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbrosch, South Africa, 05.-08.09.2005

Bilateral German-South African Symposium im Rahmen WAM III – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbrosch, South Africa, 05.-08.09.2005 (Organisator S. Mathur)

Das bilaterale Symposium wurde von deutscher Seite durch die DFG und von südafrikanischer Seite durch die NFR (National Research Foundation) gefördert

Materialica 2005, München, Neue Werkstoffentwicklungen, 20.-22.09.2005

Vorbereitung von weiteren Veranstaltungen

Symposium Nanomaterials: Science and Technology im Rahmen der Materials Science & Technology 2006 Conference and Exhibition, 15.-19. Oktober 2006, Cincinnati, USA, Organisator S. Mathur

Veranstaltungen des Kompetenzzentrums CC-NanoChem

„Normung von Nanotechnologien“, Deutsches Institut für Normung e.V., 28.04.2005, Berlin

„3rd International Workshop to Develop a Global Nanotechnology Network“, 26.-27.05.2005, Saarbrücken

„2nd Saar-Lor-Lux-Forum on Nanotechnology, New Materials and Coatings“, 09.-10.06.2005, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Metz, Frankreich

„EJIPAC – 5th International Workshop on the Utilization and Commercialization of Photocatalytic Systems, Coatings for Clean Surfaces and Water and Air Purification Methods“, 11.-13.09.2005, AIST Tokyo Waterfront Bio-IT Research Building, Tokyo, Japan

„n-ABLE 2005 – Nanotechnology in Manufacturing“, 26.-28.09.2005, Saarbrücken

„Summer School Chemische Nanotechnologie“, 10.-14.10.2005, Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH, Saarbrücken

„Thematischer Mitgliederworkshop“, 19.10.2005, BAYER, Leverkusen

„Innovationen durch Nanotechnologie: Neue Oberflächen für Architektur, Möbel und Design“, 27.10.2005, Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH, Saarbrücken

„Thematischer Mitgliederworkshop“, 16.11.2005, EADS, München

Veranstaltungen der EJIPAC

5th International Workshop on the Utilization and Commercialization of Photocatalytic Systems, Coatings for Clean Surfaces and Water and Air Purification Methods, 11.-13.09.2005, Tokyo, Japan

4.4 Kooperationen des INM mit saarländischen Forschungseinrichtungen

Prof. Hannig, Universität des Saarlandes Paradoxosevermeidung

Prof. Breme, Universität des Saarlandes Kooperationen im Rahmen der Fortsetzung des Kompetenzzentrums CC-Nanochem

Prof. Fuhr, IBMT, St. Ingbert Kooperationen im Rahmen des EU-Projekts CellPROM und der Fortsetzung des Kompetenzzentrums CC-Nanochem

Dr. J.-C. Pyun, KIST EUROPE Forschungsgesellschaft mbH, Saarbrücken, Sensorentwicklungen

Prof. F. Mücklich, Universität des Saarlandes, Charakterisierung und Strukturierung der Dünnschichtsysteme

Sowie diverse Kooperationen mit der Universität des Saarlandes im Rahmen des DFG-Sonderforschungsbereich 277 und in diversen Projekten wie z. B. im EU-Projekt CellPROM

Förderung Chemical Vapor and Liquid Phase Functionalization of Microporous Ceramic Membranes

Prof. Irina Kleps, IMT, National Institute for Research and Development in Microtechnologies, Bucharest, Rumänien, Kooperation im Rahmen des durch die NATO geförderten Projektes Nanostructured functional coatings for optical und lubricating applications

Prof. Sigitas Tamulevicius, Technical University of Koszalin, Faculty of Mechanical Engineering, Physics Department Koszalin, Polen, Kooperation im Rahmen des durch die NATO geförderten Projektes Nanostructured functional coatings for optical und lubricating applications

Prof. Gerardo F. Goya, Universidade de São Paulo, Brasilien, Kooperation im Rahmen der Förderung durch die Volkswagenstiftung Molecule-based Synthesis of Nanophase Materials

Prof. Arzum Erdem, Ege University, Izmir, Türkei, Kooperation im Rahmen des Sokrates/Erasmus, Vereinbarung im Bereich „Biosensors“

Prof. Nicolae Sulitanu, Al. I. Cuza University of Iasi, Rumänien, Template-assisted Synthesis of Nanowires

Prof. Joydeep Dutta, Asian Institute of Technology (AIT), Pathumthani, Thailand, Self-assembly of Nanowires

4.5 Kooperationen des INM mit weiteren Forschungseinrichtungen

Prof. Aivaras Kareiva, Institute of Physical Electronics, Kaunas University of Technology, Kaunas, Litauen, Kooperation im Rahmen des durch die NATO geförderten Projektes Nanostructured functional coatings for optical and lubricating applications

Prof. Witold Gulbinski, Vilnius University, Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius, Litauen, Kooperation im Rahmen des durch die NATO geförderten Projektes Nanostructured functional coatings for optical und lubricating applications

Dr. Nicloas Lecerf, SINTEF Materials Technology, Oslo, Norwegen, Kooperation durch die DAAD-

4.6 Vorlesungen/Praktika

Vorlesungen

H. Schmidt

Keramik I

Universität des Saarlandes, WS 04/05

H. Schmidt

Keramik II

Universität des Saarlandes, SS 05

H. Schmidt

Komposit- und Verbundwerkstoffe

Universität des Saarlandes, SS 05

M. A. Aegerter

Optik und dünne Schichten

Universität des Saarlandes, WS 04/05

S. Mathur

Spezielle Kapitel der Chemie für Lehramtstudenten

Universität des Saarlandes, WS 05/06

S. Mathur

Allgemeine Chemie und Grundlagen der Hauptgruppenchemie

Universität des Saarlandes, WS 05/06

S. Mathur

Ringvorlesung "Mikro- und Nanostrukturen"

Universität des Saarlandes, WS 04/05

S. Mathur

Technische Chemie (TC9)
Beschichtungstechnologie

Universität des Saarlandes, WS 05/06

M. Veith

AC1 Allgemeine Chemie und Grundlagen der Hauptgruppenchemie

Universität des Saarlandes, WS 04/05

M. Veith

AC6 Metallorganische Chemie

Universität des Saarlandes, SS 05

M. Veith

AC7 Molekülchemie der Hauptgruppenelemente I

Universität des Saarlandes, SS 05

M. Veith

AC1 Allgemeine Chemie und Grundlagen der Hauptgruppenchemie (vertreten durch Dr. Rammo und Dr. Mathur)

Universität des Saarlandes, WS 05/06

Auswärtige Vorlesungen

M. Veith

Palaiseau, 26.-31.05.2005

Theorie zu Symmetrie, deren Beschreibung und Anwendung in Spektroskopie, Synthese und Anwendungen in der Reaktionskinetik bei molekularen Strukturen. Einführung von Gruppe/Untergruppe-Betrachtungen

M. Veith

Strasbourg, 21.-25.11.2005

Elementare Molekülchemie und deren Prinzipien. Betrachtung von Beispielen aus der anorganischen Chemie

S. Mathur

Hürtgenwald, 08.-12.08.2005

Marie Curie Summer School on Knowledge Based Materials

S. Mathur

24.-28.10.2005, Innolec Lecture Series, Masaryk Universität Brno, CZ

Chemistry of Metal Alkoxides: Synthetic and Structural Aspects

Molecular Precursor Concept and Chemical Synthesis of Nanomaterials

Application of Metal Alkoxides in Sol-Gel-Techniques

Chemical Vapor Deposition of Nanostructured Films and Nanowires

Chemical Nanotechnology: Introduction and Applications

RD'in Dr. Gisela Helbig

Bundesministerium für Bildung und Forschung,
Bonn

Praktikum

Fortgeschrittenenpraktikum Nichtmetalle I

M. Aegerter mit Mitarbeitern

H. Schmidt mit Mitarbeitern

Universität des Saarlandes, WS 04/05

TEM-Praktikum für Werkstoffwissenschaftler

Kontraste in der Transmissions-
Elektronenmikroskopie

M. Koch, U. Werner

Prof. Dr. Frank Pobell

Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institut für
Hochfeld-Magnetlabor, Dresden

Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich

Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Prof. Dr. rer. nat. Wulff Possart

Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Dr. Klaus Endres

Wissenschaftlicher Mitarbeiter des INM,
Saarbrücken

Prof. Dr. sc. nat. Hans-Joachim Güntherodt

Institut für Physik an der Universität Basel

Dr. rer. nat. Wolf-Dieter Haecker

Robert Bosch GmbH, Schwieberdingen

Dr. Max Häring

Landesbank Saar Girozentrale, Saarbrücken

Prof. Dr. Hans-Heinrich Moretto

Bayer Industry Services GmbH & Co OHG,
Leverkusen

Seminare

Werkstoffwissenschaftliches Seminar Nichtmetalle

M. Aegerter, R. Clasen, W. Possart

Universität des Saarlandes, WS 04/05

5 KURATORIUM UND TECHNISCHER BEIRAT

Dem Kuratorium des INM gehören folgende

Mitglieder an: (Stand Juni 2006)

Staatssekretär Dr. Christian Ege

Ministerium für Wirtschaft und Arbeit, Saarbrücken

- *Vorsitzender* -

MR Klaus Gerstner

Ministerium für Wirtschaft und Arbeit, Saarbrücken

- *Stellvertretender Vorsitzender* -

Prof. Dr. Margret Wintermantel

Präsidentin der Universität des Saarlandes,
Saarbrücken

Dem Technischen Beirat des INM gehören folgende Mitglieder an: (Stand Juni 2006)

Prof. Dr. Frank Pobell

Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institut für
Hochfeld-Magnetlabor, Dresden

- *Vorsitzender* -

Dr. Franz Josef Eckle

Hydac Electronic GmbH, Saarbrücken

Prof. Dr. Alfred K. Louis
 Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt
 Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Prof. Dr. Ludwig Schultz
 Institut für Metallische Werkstoffe, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden

Dr. Klaus Harste
 Saarstahl AG, Völklingen

Prof. Dr. Horst Hahn
 Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie

Prof. Dr. Ludwig Gauckler
 ETH Hönggerberg, Zürich

Prof. Dr. Martin Möller
 DWI an der RWTH Aachen

Ralf Becker
 Villeroy & Boch AG, Mettlach

6 GERÄTEAUSSTATTUNG

Mechanische Prüfung

3 Abriebgeräte (Taber Abraser)
 Diamant-Stylus-Profilometer
 Gleitverschleiß-Tribometer
 Kleinlasthärte-Meßsystem
 2 Messextruder
 4 Messkneten
 Messsoftware und Videozusatz Härtemessgerät
 Mikrohärtemessgerät
 Nanohardness Tester (CSEM Gerät)
 Nanoscratch Tester (CSEM Gerät)
 Pendel-Härteprüfer
 Pendelschlagwerk
 Schwenkbiegemaschine
 Schwingungs-Tribometer
 Scotch-Brite-Test
 Stift-Scheibe-Tribometer
 Stressanalyser
 Shore-Härteprüfgerät
 Ultramikrohärtemessgerät
 Universalprüfmaschine
 Universalprüfmaschine mit Hochtemperaturofen

Charakterisierung thermischer Eigenschaften

2 Dampfdruckosmometer
 Differentialthermoanalysegerät
 Differenzdilatometer
 2 Dilatometer
 DMTA-V
 2 DSC
 2 DTATG
 Hochtemperaturdilatometer
 High Pressure Differential Scanning Kalorimeter
 Hochtemperatur-DSC/DTA
 IR-Kamera
 Massenspektrometer
 2 Mikrokalorimeter
 Photokalorimeter
 Photokalorimeter (DSC)
 Pyrolysator
 Reaktionskalorimeter
 Sicherheitskalorimeter
 Simultanthermowaage TG/DTA mit
 Spektralpyrometer (Strahlungsthermometer)
 2 TMA

Komb. TGA, differentielle Thermoanalyse mit Massenspektrometer und dyn. Differenzkalorimeter
 Massenspektrometer für HPLC
 Wärmeleitfähigkeitsarbeitsplatz

Methoden zur Strukturaufklärung, optische Eigenschaften

Abbé-Refraktometer
 Argon-Laser mit Frequenzverdoppler
 Edelsteinrefraktometer
 Elektronenspinresonanzspektrometer
 Farbstoff-Laser
 ESCA
 200 MHz Festkörper-NMR mit CP/MAS
 Fluoreszenzphotometer
 Fluoreszenzspektrometer
 3 FT-IR-Spektrometer
 FT-Raman-Spektrometer

Hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HR-SEM) mit EDXS
 Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM) mit EDXS, EES und SSC
 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope)
 Interferometrie-Meßplatz
 ICP-Spektrometer
 IR-Spektrometer
 IR-Spektrometer für Messungen bei hohen Temperaturen
 Jet-Dünnungsanlage
 Konfokales Laser-Raster-Mikroskop
 Korngrößenanalysator
 Infrarotmikroskop
 5 Lichtmikroskope
 Lichtmikroskop mit Heiztisch
 UV-VIS-Spektrometer für diffuse Reflexion
 Lichtmessgerät
 Messgerät für Elektro- und Photolumineszenz
 Mikroanalysesystem VANTAGE DSI
 Mikrospektralphotometer
 Mikrostrukturierungsanlage für Ni-Master
 200 MHz Multikern-Flüssigkeit-NMR
 NdYAG Laser
 Orangerhaut-Messgerät
 Photochromie-Lasermessplatz
 Photonenkorrelationsspektrometer
 Probenvorbereitung TEM

HV-Bedampfungsanlage
 Präzisionstrennmaschine
 Punktfokus-Optikmodul
 Dimple Grinder
 Schleif- und Poliergerät
 Pulfrich-Refraktometer
 Konfokales Multiwavelength UV-, VIS-, NIR- analytisches Raman + IR-Spektrometer.
 Rasterelektronenmikroskop (REM) mit EDXS/WDXS
 Rasterkraftmikroskop
 Raster-Sonden-Mikroskop
 3 Röntgendiffraktometer
 Röntgenfluoreszenzspektrometer mit Zusatz für Hochtemperaturen (bis 1700 °C)
 Zusatz für Messungen mit streifendem Einfall
 Computersystem
 Röntgenkleinwinkelstreuung
 Röntgenreflektometrie
 Röntgenspektrometer
 Spektralellipsometer
 Sputteranlage für SEM- und TEM-Präparation
 2 Stereomikroskope
 Digitalkamera-Zusatz
 Streulichtmessplatz
 Titan-Spaphir-Laser
 Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit EDXS, STEM und CCD-Kamera
 Trübungsmessgerät
 Ultramikrotom
 Ultrasonic Disc-Cutter
 UV-Belichtungseinrichtung
 UV-Optik bis 255 nm (Spiegel, Linsen, Strahlteiler)
 5 UV-VIS-NIR-Spektralphotometer
 Z-Scan Messplatz für NLO
 Zusatz zur ATR Messung
 χ_2 und χ_3 -Messplatz

Chemische und elektrochemische Analytik

Analysenwaagen
 Atomabsorptionsspektrometer
 Autosampler
 C-N-Analysenautomat
 C/H-Analysator
 Dichtemessgerät
 Elektrochemisches Messsystem
 Elektrochemische Quarzmikrowaage

Elementaranalysegerät
 Evolograph (H₂, N₂, O₂-Analyse)
 Feststoff-AAS mit Flammodul
 2 Gaschromatographen
 Gaschromatograph mit Massenspektrometer
 Mikro-GC
 GC-Analysator mit Headspace-Analytik
 Gelelektrophorese
 Gelpermeationschromatograph
 HPLC-Analysator
 ICP-AES mit Rechner
 2 Impedanz-Spektrometer
 Ionenchromatograph
 Mobiles IR-Gerät für Abgasströme
 3 Karl-Fischer-Titratoren
 Kohlenstoff- & Wasser-Analysegerät
 Massenspektrometer
 Pipettierrobotersystem für kombinatorische
 Synthese u. Analyse
 Polarograph
 Processor Tensiometer
 Sauerstoff/Stickstoff-Analysator
 XDC (Röntgen-Scheibenzentrifugen-
 Sedimentometer)
 Röntgen-Scheibenzentrifuge
 2 Zetapotential-Messgeräte

Klimaprüfung

2 Global-UV-Testgeräte
 3 Klimaprüfschränke
 2 Kondenswasserprüfklimageräte
 4 Korrosionsschutz-Testgeräte
 Randwinkelmeßgerät
 Korrosions-Wechseltest
 Solarlampen-Simulator
 4 Sun-Test
 Wasserdampf-Permeationsmessgerät

Oberflächen, Oberflächenspannung, Porosität

Antibeschlagbeschichtungstest
 3D-Profilometer
 Gasadsorptionsmessgerät (BET)
 Glanzmessgerät
 He-Gaspyknometer
 Micro-Ultrapyknometer
 Partikelgrößenmessgerät
 Hg-Porosimeter
 Porometer
 SAW-Porosimeter

Rheologie und Sedimentation

Glas-Balkenbiegeviskosimeter
 Glas-Fadenziehviskosimeter
 Glas-Rotationsviskosimeter
 Glas-Torsions-Viskosimeter
 Kugelfallviskosimeter
 2 Rotationsviskosimeter
 Ubbelohde-Viskosimeter

Elektrische Eigenschaften

Digital-Coulometer
 10 Elektrochromie-Messplätze
 Funktionsgenerator
 Gleichstrom-Messplatz
 Hochfrequenzspindel
 2 Hochspannungsnetzgeräte
 Impedanz-Analysator
 Impedanzspektrometer
 4-Punkt-Widerstand-Gerät
 Potentiostat
 8-Kanal Potentiostat
 LCR-Meßbrücke
 Kelvin-Sonde
 Scanning Kelvin Sonde (SKP)
 Messplatz für Dielektrika (LCR-Gerät)
 Niederspannungsnetzgerät
 500 MHz-Oszilloskop
 Piezo-Messplatz (d33-Meter)
 2 Vierkanal-Oszilloskope
 Widerstandsmessung nach van der Pauw
 Digitalspeicher-Oszilloskop

Thermische Prozesstechnik

2 Atmosphärenöfen
 Autoklav
 Druckaufschlussbehälter
 Fallrohröfen
 Gasdrucksinteröfen
 3 Gefriertrockner
 2 Gradientenöfen
 Haubenöfen
 Heißisostatische Presse
 Heißpresse (bis 2500 °C)
 HF-Generator
 Hochleistungs IR-Strahler
 Hochtemperatur-Reinraum-Trockenschränke
 Hochtemperatur-Trockenschrank bis 600 °C
 2 Hochtemperaturöfen

2 Hochtemperatur-Vakuumöfen
 IR-Trockner
 Kaltisostatische Presse
 Kammeröfen
 NIR-Härtungsanlage
 Rapid Thermal Annealing
 Rohrofen
 Schutzgasofen
 UHV-Heißpresse
 Vakuumöfen
 Warmpresse (bis 800 °C)
 Wärmeumluftschrank
 Zonensinterofen

Mechanische Prozesstechnik und Bearbeitung

Bandschleifmaschine
 CNC-Fräsmaschine
 Diamantsäge
 Diamant-Draht-Säge
 Diamant-Niedertouren-Säge
 Dissolver mit Perlmühle
 Dosiereinheit für Zweischneckenknetter
 Dualsäge
 Düsenstrahldispersor
 Extrusionsanlage
 Fliehkraftkugelmühle
 Folienextruder
 Foliengießanlage
 Folienziehgerät im Labormaßstab
 Handpresse
 Hochtouren-Diamant-Trennschleifmaschine
 Intensivmischer
 5 Knetter
 Kugelmühle
 Kugelmühle für Feinstmahlung
 Laborfilterpresse
 2 Messknetter
 Mörsermühle
 Netzsch 45L-Mühle
 Hochleistungsmühlen zur Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln
 Labormörsermühle
 Perlmühle
 Multifunktionsschweißanlage
 Pelletiergerät
 2 Rührwerkskugelmühlen
 Schlicker-Druckgieß-Anlage
 Schwenkbiegemaschine
 Siebmaschine

Spritzgussformwerkzeug
 Ständerbohrmaschine
 2 Ultraschall-Desintegratoren
 Vakuum-Laminierpresse
 Walzwerk für Glas
 Wärmetauscher für Rührwerksmühlen

Oberflächenstrukturierung und -bearbeitung

CO₂-Lasieranlage zur Schichtaushärtung
 Ionenätzanlage
 Ionen-Poliersystem
 Laser-Strukturierungsanlage
 Maskaligner zur Photostrukturierung
 Prägeanlage
 Schleif- und Poliergeräte
 Schleifteller
 Software zur optischen μ -Struktur Simulation
 Vibrations-Poliergerät
 Zyklengesteuerte Drehmaschine

Beschichtungsanlagen

Bedampfungsanlagen verschiedener Größen
 Filmziehgeräte
 Flutbeschichtungsanlage
 Folienbeschichtungsanlage mit EX-Schutz
 Ink-Jet-Beschichtungsanlage
 Lackschleudern verschiedener Größen
 Multidüsen Ink-Jet Gerät für große Flächen
 Offsetdruckmaschine
 2 Plasmaspritzanlagen
 2 Reinräume mit ca. 190 m² Fläche
 3 Siebdruckanlagen
 Spin-Coater
 2 Sputteranlagen
 Tampondruckanlage
 Tauchbeschichtungsanlagen mit verschiedenen Größen und Atmosphärenkontrolle
 UV-Mikrostrukturierungseinheit für Folien (Folienwickelanlage)
 2 Walzenauftragswerke bis 70 cm Breite (kontinuierlich)
 Schichtdickenmessgerät (Permaskop)
 CVD-Anlage (Labor-CVD-Anlage)
 CVD-Anlage (MO-CVD-Anlage)
 CVD-Anlage (PE-CVD-Anlage)

Reinigung, Oberflächenvorbehandlung

Bürstenreinigungsanlage
 2 Corona-Vorbehandlungsanlagen
 Entfettungsanlage
 Flammvorbehandlung
 2 Plasma-Vorbehandlungsanlagen
 Ultraschallbäder für große Substrate
 Ultraschall- und Sprühreinigungsanlage
 Sandstrahlkabine
 Warenbahnreinigung für
 Folienbeschichtungsanlage

Chemische Synthese, Materialaufarbeitung

Bioreaktor
 CVD - Reaktor
 Dünnschichtverdampfer
 25 l Kontiautoklav
 LEWA Dosierpumpe
 Membran-Dosierpumpe
 Pipettierroboter
 Präparative Ultrazentrifuge
 S1-Beschichtungslabor für biochem. Arbeiten
 Sprühtrockner verschiedener Größen
 Synthesereaktoren für bis zu 30 kg
 Synthesereaktor für bis zu 100 kg mit
 Prozessleitsystem
 Rotationsverdampfersystem mit Kältethermostat
 Temperaturregelte Dosiereinrichtung

Weitere Geräte und Einrichtungen

Befüllstation Haustechnik
 Druckluft-Membranpumpe
 Ex-geschützter UV-Belichter
 Mikro- und Nanostrukturierung über Nahfeldoptik
 2 Bildverarbeitungssysteme
 Boxcar Averager
 CCD-Color-Kamera
 CCD-SW-Kamera
 2 Daten- und Videoprojektoren
 Defibrillator
 2 Digitale Farbdrucker / -kopierer
 Einkristallziehanlage
 Ex-geschützte Gefrier- und Kühlschränke
 Großraumhandschuhboxen
 Handschuhboxen
 Inkubationsschüttler
 IR-Härtung
 Katalytische Abluftreinigung

Klimageräte
 Laminarflow-Module
 Lasergravurgerät
 Maschine zum Säumen von Glas
 Massenflusskontroller
 Mikrowaage für Photo-DSC
 Motorisches Filmziehgerät
 Netzanalysator
 Prozess-Kalibrator
 Prozessleitsystem
 Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Brennbarkeit
 Reinraumklimatisierung
 Reinraum mit Klimatisierung (z.Zt. im Aufbau)
 Schüttelinkubator
 Schwingprobenmagnetometer
 (Foneromagnetometer)
 SVHS-Camcorder
 Ultraschallbäder
 Ultraschallbender
 UV-Härtungsanlage
 UV-Labor-Trocknungsgerät
 Video-Kamera in Kombination mit Video-Printer zur
 Direktaufnahme von Prozessabläufen
 Webserver

Ausstattung des Anwenderzentrums NMO

Anlagen zur Substratvorbehandlung

Bürstenreinigungsanlage
 Coronavorbehandlungsanlage
 Flammvorbehandlungsanlage
 Plasmavorbehandlungsanlage
 Reinigungsanlage für Flachglas
 Reinigungs- und Entfettungsbad
 Reinstwasseranlage
 Sprüh- und Ultraschallreinigungsanlage

Anlagen zur Beschichtungstechnik

Elektrophorese/Kataphorese
 Flachspritzeanlage
 Flutbeschichtungsanlage
 Lackierkabine
 Schleuderbeschichtung
 Spritzkabine mit Roboter
 Tampondruckmaschine
 Tauchbeschichtungsanlage
 Walzenauftragswerk

Anlagen zur Trocknung/Härtung

Durchlaufofen
Elektronenstrahlhärtungsanlage
Großraumofen
IR-Trockner
IR-Durchlauf Trockner
Mikrowellentrockner
600 °C Ofen für Flachglasscheiben
Reinraumofen
UV-Belichtungsstand
2 UV-Lampen mit Shutter und Steuerung
UV/IR-Durchlauf Trockner

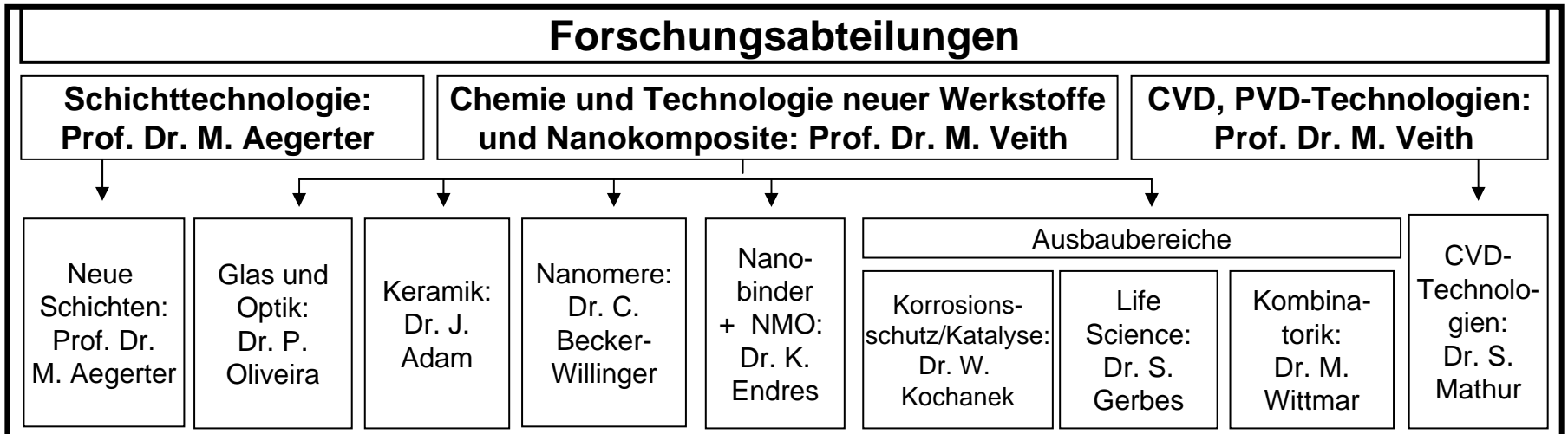
Anlagen zur Werkstoffherstellung

30 l Synthesereaktor
50 l Synthesereaktor
100 l Synthesereaktor

Anlagen zur Qualitätssicherung und Zertifizierung

Abbé-Refraktometer
Farbmessgerät
Flammpunkt-Messgerät
Karl-Fischer-Titrator
2 Klimaprüfschränke
2 Korrosionstestgeräte
Pendelhärteprüfer
Prozess-Tensiometer
Rotationsviskosimeter
3 Schnellbewitterungsgeräte
Schwingungstribometer
Stereomikroskop mit Kamera
Stift-Scheibe-Tribometer (pin-on-disc)
Streulicht-Messgerät
Taber-Abraser
Universalhärteprüfer
Sonnensimulator-Klimatest
SUN-Testgerät
UV-Bewitterungstest (Global-UV-Testgerät)
UV-Belichtungsgerät (Sun-Test)
QUV-Bewitterungstestanlage
VIS-NIR-PC-Karten-Spektrometer

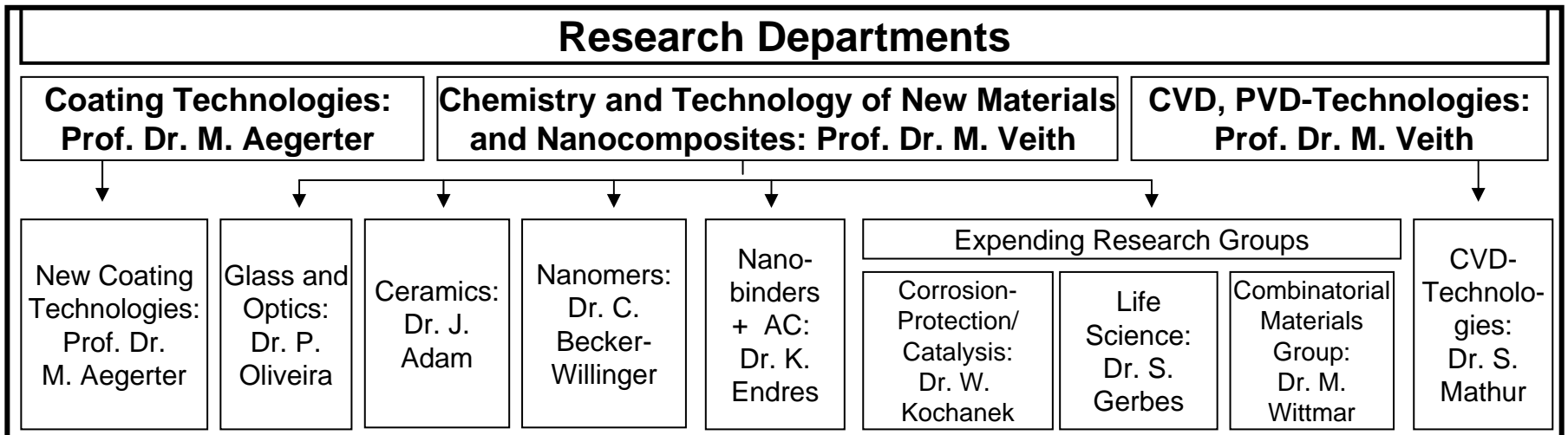
Vorsitzender des Kuratoriums: Staatssekretär Dr. C. Ege	Wissenschaftlicher Geschäftsführer: Prof. Dr. M. Veith Kaufmännischer Geschäftsführer: J. Flackus	Vorsitzender des wissenschaftlich- technischen Beirates: Prof. Dr. F. Pobell
--	--	---



Methodische Gruppen und Service-Gruppen				
Computer- Service: W. Türk	Mech. Entw.: D. Serwas	Elektronik: M. Schneider	Chem. Verf.- technik: Dr. W. Kochanek	Modelling: Prof. Dr. Dr. D. Strauß
E.- Mikr./ Röntgen.: Dr. U. Werner	Analytik: Dr. C. Fink-Straube	Mechanische Tests: K.-P. Schmitt	Bibliothek: E. Galli	Patente/ Lizenzen: Dr. M. Geerkens

Verwaltung

Chairman of Board of Directors: Dr. C. Ege	CEO/Scientific Director: Prof. Dr. M. Veith CEO/ Business Director: J. Flackus	Chairman of Advisory Board: Prof. Dr. F. Pobell
---	---	--



Service Groups				
Computer Service: W. Türk	Mech. Eng.: D. Serwas	Electr. Eng.: M. Schneider	Chem. Eng: Dr. W. Kochanek	Modelling: Prof. Dr. Dr. D. Strauß
E.- Micr./ XRD.: Dr. U. Werner	Chem. Anal.: Dr. C. Fink-Straube	Mech. Test: K.-P. Schmitt	Library: E. Galli	Patents/ Licenses: Dr. M. Geerkens

Administration
