

# Workshop: Nanotechnologie

## Nanotechnologische Werkstoffe heute und morgen:

### Chemische Nanotechnologien *Helmut Schmidt*

#### *Prof. Dr. Helmut Schmidt*

leitet als geschäftsführender Direktor seit Januar 1990 das Institut für Neue Materialien GmbH in Saarbrücken und ist Professor für Werkstoffwissenschaften an der Universität des Saarlandes. Er begann am neu gegründeten INM vor zehn Jahren eine Technologie für Nanowerkstoffe aufzubauen, die auf chemischen Syntheseverfahren basieren. Über 90 Basiserfindungen der chemischen Nanotechnik haben Schmidt und seine Mitarbeiter am INM seither weltweit zum Patent angemeldet.



#### **1. Einleitung**

Der Begriff Nanotechnologien umfasst ein breites Feld, angefangen von der Mikroelektronik über die Nanorobotik, die biomedizinische Technik und last but not least die Werkstoffe. Dabei werden alle Bereiche von Industrie, Technik und dem täglichen Leben erfasst. Die Frage stellt sich, in welcher Weise diese Technologien nutzbar gemacht werden, welche Gefahren eventuell auftreten können und wann sich die Umsetzung in Produkte und Technologien realisieren lassen wird. Im Bereich der Nanotechnologien kann man grob zwischen basistechnologischen Systemen und Produkten in der sogenannten Endanwendung unterscheiden. Während ein elektronisches Bauteil, z.B. in einer Kamera in einem Endanwendungssystem integriert ist, ist ein Werkstoff, der die Grundlage für verschiedene Anwendungen bietet, eher ein Basissystem, das die Befähigung zu breiten Anwendungen in sich birgt (Enabling Technology).

Wegen dieser Eigenart von Werkstoffen kommt der Innovation im Werkstoffbereich eine hohe Bedeutung zu, da in den Industrienationen etwa 70 Prozent der Bruttosozialprodukte auf Werkstoffen direkt oder indirekt aufbauen. Bei der Herstellung

moderner Werkstoffe spielt die Chemie eine entscheidende Rolle, da über die chemische Prozesstechnik (Synthese und Verarbeitung) eine breite Fülle von Werkstoffen hergestellt werden kann. Desgleichen ist es über chemische Verfahren möglich, über Nukleations- und Wachstumsprozesse in Lösung (z. B. Fällungsprozesse) nanostrukturierte Materialien herzustellen. Dabei ist die nanoskalierte Dimension ein wichtiges Innovationsinstrument im Werkstoffbereich. Das heißt, über die Eigenart von Nanopartikeln lassen sich in Werkstoffen Eigenschaften erzeugen, die bisher in dieser Form nicht erreicht worden sind. Das Interessante ist nun, dass diese Werkstoffe nicht nur in den sogenannten High-Tech-Bereichen wie Elektronik, Datenverarbeitung oder Nachrichtentechnik Verwendung finden können, sondern zusätzlich ein sehr breites Potenzial aufweisen. Über die Strategie „Low-Tech by High-Tech“, d.h. Einsatz von Hochleistungswerkstoffen zur Verbesserung existierender Produkte oder der Entwicklung neuer Produkte, wird der Zugang zu einem breiten Consumerbereich möglich. In Tabelle 1 sind einige Beispiele für die Wirkung und das Potenzial von Nanopartikeln aufgeführt, gleichzeitig ist das Potenzial der Chemie in diesem Zusammenhang aufgeführt. Erwäh-

nenswert ist, dass besonders vor dem Hintergrund der aufkommenden toxikologischen Fragen von Nanopartikeln im Bereich der Inhalationstoxikologie durch die Herstellung und die Prozesstechnik in der Lösungsphase in „closed systems“ (in der Chemie für praktisch alle Stoffe ein gängiges Prinzip) ein mögliches Gefahrenpotenzial ausgeschlossen wird. Sind Nanopartikel zu nanostrukturierten Werkstoffen verarbeitet, so ist es nicht mehr möglich, sie aus diesem Verbund herauszuholen, d.h. ein Gefahrenpotenzial ist dort nicht mehr erkennbar.

Als Pulver jedoch bei Gasphasenprozessen in die Atmosphäre gelangt, erscheint die Abtrennung wieder sehr schwer. Hinzu kommt, dass für eine Verarbeitung von Nanopulvern zu Werkstoffen und Bauteilen, flüssige oder pastöse Verarbeitungsprozesse herangezogen werden müssen.

Der Weg von der chemischen Synthese bis zum Produkt kann auch als „chemische Nanotechnologie“ definiert werden.

Nanopartikel-Eigenschaften:	Die chemische Synthese als Werkzeug:
<ul style="list-style-type: none"> <li>• „klein“: &gt; keine Lichtstreuung &gt; Optik-Werkstoffe in vivo Anwendungen</li> <li>• Quanteneffekte: &gt; Nachrichtentechnik, Datenspeicherung, NLO, spezielle magnetische Eigenschaften</li> <li>• große Oberfläche: &gt; Katalysatoren, Sensoren, Adsorbentien, Membranen, niedrig sinternde Keramiken</li> <li>• große Grenzfläche: &gt; neue Polymeranokomposite mit neuen Eigenschaften</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potenzial zur preiswerten Herstellung und Verarbeitung durch die chemische Verfahrenstechnik</li> <li>• rationelle Verarbeitung zu Werkstoffen in der Regel nur in flüssiger Phase möglich</li> <li>• toxikologische Problematik bei „nasser“ Verarbeitung eliminierbar</li> <li>• chemische Maßschneidung der Nanopartikel als Voraussetzung für eine rationelle Weiterverarbeitung auf breiter Basis möglich</li> </ul>

Tabelle 1: Chemische Nanotechnologien zur Werkstoffherstellung

In Bild 1 ist diese Definition etwas anschaulicher erläutert und an einem Beispiel der Weg von der chemischen Synthese bis zu einer neuen umweltfreundlichen Beschichtung auf hochwertigen Leuchten aufgezeigt.

#### Chemische Nanotechnologien beschreiben die Herstellung von nanostrukturierten Materialien über chemische Synthesen

Über geeignete Prozesstechniken werden diese Materialien zu Werkstoffen für die Fertigung von Bauteilen weiterverarbeitet



Bild 1: Definition und Beispiel für eine chemische Nanotechnologie vom Ausgangsprodukt zum Bauteil

Im Bild sind die drei wesentlichen Stufen, nämlich die Herstellung von Nanomaterialien über die chemische Synthese, die Verarbeitung zu Werkstoffen, in diesem Fall einem nanoskaligen Bindemittel und die Beschichtung einer Glasoberfläche, einer zylinderförmigen Leuchte skizziert. Das nanoskalige Bindemittel, in diesem Fall im Wesentlichen aus 6 nm  $\text{SiO}_2$  bestehend, wird dazu verwendet,  $\text{TiO}_2$  als Mattierungsmittel auf die Glasoberfläche zu binden. Durch einen Sinterprozess, dessen Temperatur unter dem Erweichungspunkt des Glases liegt (dies ist durch die nanoskaligen Partikel durch ihre hohe Oberflächenenthalpie möglich), wird die Sintertemperatur von  $\text{SiO}_2$  (1200 °C) auf Temperaturen auf 500 °C abgesenkt. Damit entsteht eine dicke glasartige Schicht, die den Leuchten ihr elegantes Aussehen und Lichtführung verleihen. Dieser Prozess war in der Lage, umweltbedenkliche Blei- und Fluorglasschmelzen durch einen einfachen Beschichtungsprozess der fertigen Glasröhre zu ersetzen. Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie volkswirtschaftliche Effekte über die Strategie „Low-Tech by High-Tech“ über nanotechnologische Werkstoffe erzeugt werden können.

Es ist an der Zeit, derartige Strategien, für die es eine Fülle von Anwendungen gibt, in der Zukunft stärker zu nutzen, da die sonst sehr langen Umsetzungszeiten durch schon vorhandene oder „sichtbare“ Märkte deutlich reduziert werden können. Die Eroberung neuer Märkte mit neuen Technologien dauert erfahrungsgemäß extrem lang und verhin-

dert, dass Potenziale rasch genug genutzt werden, um die dringend notwendigen industriellen Innovationen zu erreichen.

## 2. Gezielte Werkstoff- und Technologieentwicklungen

Viele Bereiche der Nanotechnologie, wie sie heute verstanden wird, sind erst durch die „Sichtbarmachung“ von Nanostrukturen an Oberflächen durch die entsprechenden mikroskopischen Geräteentwicklungen möglich geworden. So ist durch die Rastertunnelmikroskopie und die Atomic-Force-Mikroskopie und die damit verbundene Sichtbarmachung gemäß der Devise „Seeing is Believing“ ein richtiger Nanoboom entstanden. Dass jedoch auch schon „in früheren Zeiten“ nanotechnologische Ansätze existiert haben und nutzbar gemacht worden sind, ohne selbstverständlich die physikalischen Hintergründe zu kennen, zeigt das Beispiel der Terra Siglata. In Ermangelung passender Glasurgläsern bei der Keramik ist man im alten Rom den Weg des Glasierens mit dem eigenen keramischen Material gegangen, indem man durch wiederholtes Aufschlemmen den Grobanteil so lange abgetrennt hat, bis eine kolloidale Suspension übrig blieb, die per Definition nanoskalierte Partikel enthält. Eine daraus hergestellte Suspension (Engobe) wurde zum Beschichten der Tonscherben verwendet, und durch die wiederum niedrige Sintertemperatur der Nanopartikel war es möglich, eine Verdichtung der Glasur ohne Aufschmelzen des Scherbens zu realisieren. Dies ist in Bild 2 dargestellt.



Bild 2: Chemische Nanotechnologien im alten Rom: Glasieren von Terra Siglata

Neue chemische Synthesen ermöglichen nun die Herstellung von Nanopartikeln, wobei die wichtigste Maßgabe die sogenannte Agglomeratfreiheit ist. Dies ist deswegen wichtig, da aufgrund der großen Oberfläche Nanopartikel zum Zusammenwachsen neigen und damit ihre Eigenschaft als kleines Teilchen verlieren können. In Bild 3 sind einige Beispiele an agglomeratfreien Nanopartikeln gezeigt.

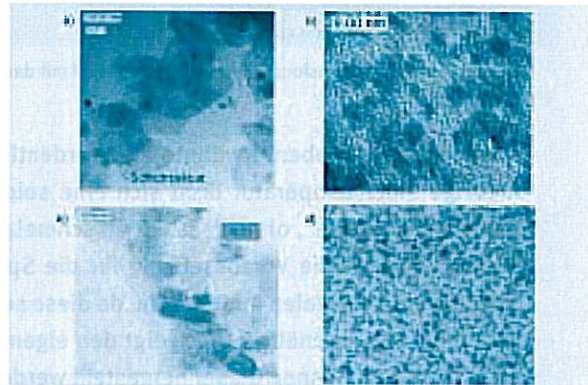
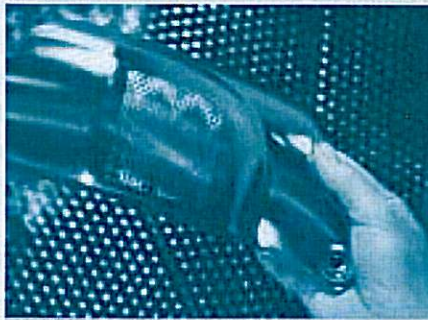


Bild 3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nanopartikeln, a) das Schichtsilicat Talkum, b) Antimondotiertes Zinnoxid, c) Rutil und d) Zirkondioxid

Was lässt sich nun mit diesen Nanopartikeln anfangen? Man kann hier mehrere grundsätzliche Linien unterscheiden. Es ist einmal die Anwendung von Nanopartikeln zur Erfüllung bestimmter Funktionen oder zur Herstellung von Werkstoffen direkt oder ihre Nutzung in Kompositen, in denen sie der Matrix bestimmte neue Eigenschaften verleihen. Ein Beispiel für die Verwendung von Nanopartikeln direkt ist in Bild 4 gezeigt, bei der glasartige Korrosionsschutzschichten auf Stahl erzeugt werden, die gleichzeitig geprägte Hologramme enthalten. Diese Hologramme sind so hart, dass sie praktisch mit abrasiven Medien nicht mehr entfernt werden können. Man müsste sie schon wegschleifen. Grundprinzip dabei ist, dass wiederum Nanopartikel aus oberflächenmodifizierten  $\text{SiO}_2$  in einer dicken Schicht aufgetragen werden können. Voraussetzung dafür ist die Flexibilisierung dieses Nanopartikelschichtsystems durch die Reduzierung der Wechselwirkung untereinander, in die dann, da die Systeme in diesem Zustand weich genug sind, mit flexiblen Stempeln das Hologramm eingepreßt wird.



Absolut fälschungssichere Produktlabels  
Maschinenlesbare Informationen

Bild 4: Glasartige Korrosionsschutzschicht auf Stahl mit dauerhaftem Hologramm

Durch die schon oben erwähnte außerordentlich niedrige Sintertemperatur lässt sich eine solche Schicht „verglasen“, ohne dass ein Aufschmelzen eintritt. Dies ist die Voraussetzung für die Speicherung einer digitalen Information, da diese sehr scharfe Flanken benötigt. Dies zeigt den eigentlichen Trick. Hier können Gläser hergestellt werden, ohne zu schmelzen, und Mikrostrukturen behalten ihre Form. Eine andere Direktanwendung von Nanopartikeln ist im folgenden Bild 5 gezeigt. Hierbei wurde in der Zusammenarbeit mit der Charité, Dr. Jordan, in Berlin, Eisenoxidnanopartikel entwickelt, deren Oberfläche so gestaltet ist, dass sie selektiv in Tumorzellen eindringen können. Es konnte gezeigt werden, dass mehrere Millionen dieser Partikel pro Zelle aufgenommen werden. Über elektromagnetische Wechselfelder gelingt es nun, die Tumorzellen selektiv aufzuheizen und sie zu zerstören.

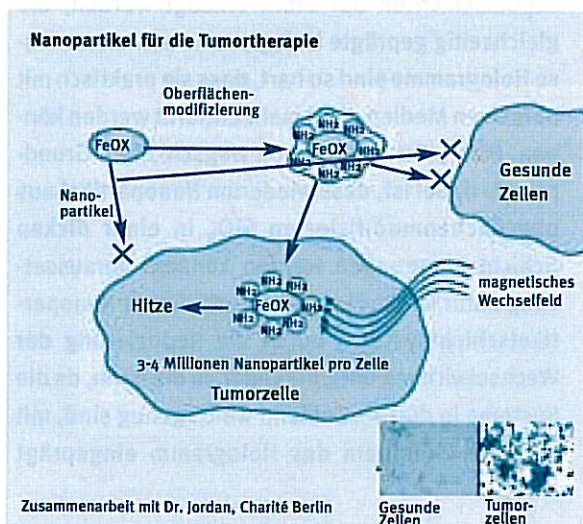


Bild 5: Nanopartikel für die Tumorthherapie

Das Bild zeigt neben dem Prinzip auch den Unterschied zwischen gesunden und Tumorzellen im Hinblick auf das Aufnahmeverhalten. Während die gesunden Zellen praktisch kein Eisenoxid aufnehmen, sind die Tumorzellen durch die hohe Dosis an Eisenoxid braun gefärbt. Die Systeme sind inzwischen so weit fortgeschritten, dass die klinischen Prüfungen demnächst angegangen werden. Das Grundprinzip des Energieeintrags liegt in der Teilchengröße: Superparamagnetische Eigenschaften (d. h. Magnetismus nur bei Anlegen eines Magnetfeldes) sind bei Eisenoxid an die Partikelgröße geknüpft. Sogenannte Eindomänenstrukturen sind erforderlich. Hätte man mehrere Domänen in einem Partikel, so würde ein Restmagnetismus verbleiben, der ein Zusammenklumpen der Eisennanoteilchen als Folge hätte.

Da die Partikel im Magnetfeld magnetisch werden, können sie auch zu Trennprozessen herangezogen werden. Es wurde in Zusammenarbeit mit dem Unternehmen Roche Diagnostics ein Trennsystem für virale DNA entwickelt. Glimmerplättchen, die mit Eisenoxidnanopartikeln bestückt sind, werden mit einer Schicht überzogen, die selektiv virale DNA aus einem Gemisch von 200 biologischen Komponenten abtrennen kann. Durch einen Magneten lässt sich nun die virale DNA aus der Mischung herausfischen und gängigen Nachweisverfahren unterwerfen. Im folgenden Bild 6 ist in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Aufbau eines solchen magnetischen Trennsystems gezeigt. Ein anderes Beispiel sind nanostrukturierte Beschichtungswerkstoffe für den Korrosionsschutz.

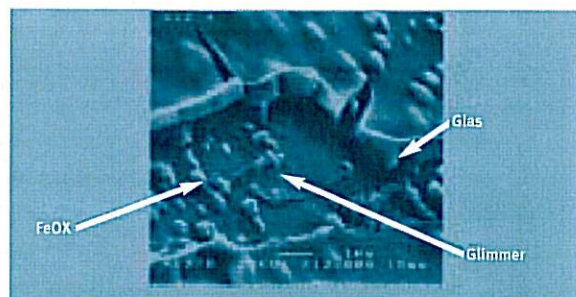


Bild 6: Die besondere Herausforderung: Beschichtung von Glimmerplättchen

Wie in [1] ausgeführt, lassen sich über einen dreifach gestapelten Ansatz neue Qualitäten im Korrosionsschutz auf Leichtmetallen wie Aluminium, Magnesium und dessen Legierungen erzielen.

[1] S. Langenfeld, G. Jonschker, H. Schmidt, Neue Sol-Gel-Beschichtungen als Korrosions- und Verschleißschutz für NE-Metalle, Mat.-wiss. u. Werkstoff techn. 29 (1998) 23-29

Durch die Stabilisierung der Grenzfläche Metall-Schutzschicht über thermodynamische Prinzipien und die Inkorporation von nanoskaligen Passivierungskomponenten als Controlled Release Reservoir ist es gelungen, eine Chromatierung als sonst notwendige Vorbehandlung vollkommen zu vermeiden und trotzdem Korrosionsschutzergebnisse erzielen, die spektakulär sind. Wie in Bild 7 dargestellt, ist selbst nach über 8000 Stunden (> 1 Jahr) permanenter Salzbesprühung eine Aluminium-Magnesium-Legierung, auf die vorher auch noch ein Kratzer durch die Schicht angebracht worden war, vollkommen korrosionsfrei.



Bild 7: Chromfreier Korrosionsschutz auf Leichtmetallen

Nanopartikel lassen sich nicht nur thermisch verdichten oder in Polymermatrices dispergieren, sie lassen sich auch reaktiv verknüpfen, indem man sie mit entsprechenden Oberflächengruppen, wie z. B. polymerisierbaren Doppelbindungen ausrüstet. Damit lassen sich UV-härtbare abriebsfeste Beschichtungen herstellen, die durch eine Strahlungshärtung (UV) zu transparenten Schichten umwandeln. Werden nanoskalige Partikel mit unterschiedlichen Brechzahlen verwendet, dann kann man auf diese Art und Weise sehr einfach und elegant Interferenzschichten erzeugen, die optische Wirkungen aufweisen, z. B. UV-reflektierend, Infrarotreflektierend oder Antireflexwirkung im sichtbaren Licht zeigen. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, Automobilverschiebungen so reflexfrei

[2] H. Schmidt, R. Kasemann, S. Brück, Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von fluorhaltigen anorganischen Polykondensaten, deren Herstellung und deren Verwendung, Europäisches Patent Nr. o 587 667 B1 bewilligt am 13.09.1995, Priorität 06.06.1991

zu machen, dass man auf das Armaturenbrett ein weißes Blatt Papier legen kann, ohne dass dies gespiegelt wird. Das Heranziehen von elektrochemisch reduzierbaren und wieder oxidierbaren Nanopartikeln (z.B.  $WO_3$ ), bei denen der Redoxprozess mit einer Farbänderung einhergeht, lässt sich zur Herstellung von elektrochromen Verschiebungen verwenden, bei denen auf Knopfdruck die Lichttransmission herabgesetzt werden kann, ohne dass die Durchsicht beeinträchtigt wird. Solche voll über chemische Nanotechnologien hergestellte, inzwischen in Fensterscheibengröße als Prototyp vorliegenden Systeme haben zum ersten Mal das Potenzial, eine preisgünstige elektrochrome Verschiebung für den allgemeinen Bedarf in die Umsetzung gerückt zu haben. Das Potenzial solcher Systeme ist nicht nur bei der Verglasung nutzbar, sondern man kann sich durchaus vorstellen, dass – als intelligentes Fassadenelement geschaltet – auch der Energiedurchtritt durch eine Fassade steuerbar wird. Derartige Systeme sind sowohl im Sommer für das Fernhalten der Wärme in einem Haus als auch im Winter für eine hohe Isolierwirkung nutzbar und können essentiell zur Energiebilanz von Gebäuden beitragen.

Der Verbrauch von Waschmitteln und Detergenzien ist weltweit extrem hoch und abwasserbelastend. Die Reduzierung des Verbrauchs von Frischwasser, die Reduzierung von Abwasser und die Kontamination von Abwasser durch Detergenzien hat eine hohe Bedeutung im Hinblick auf Umwelt, aber auch im Hinblick auf die volkswirtschaftlichen Kosten. Leicht zu reinigende bzw. selbstreinigende Oberflächen sind daher von hoher Bedeutung. Die bisher entwickelten Systeme [2-,3,4] haben in vielfachen Anwendungen schon ihre Wirksamkeit bewiesen (im Sanitärbereich, im Druckbereich, im Architekturbereich usw.). Bild 8 zeigt das Anwendungspotenzial von solchen Beschichtungen. Auch hier ist erst der Anfang gemacht. Das weltweite Potenzial dieser Technologien ist sehr groß und zeigt wie breit die Wirkung nanostrukturierter Werkstoffe sein kann.

[3] R. Kasemann, H. Schmidt, S. Brück, Functional coatings on glass surfaces by the sol gel process, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-C (1992) Vol. 7, 75 - 80  
 [4] S. Schmitz-Stöwe, S. Brück, H. Schmidt, Low surface free energy nano-composite-materials as anti graffiti coatings, In: Proc. European Coatings Conference 1999, 193 - 199

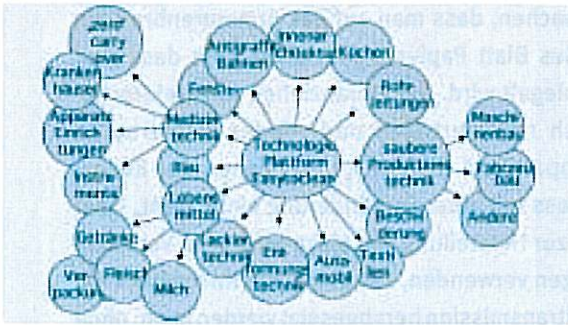


Bild 8: Anwendungsmöglichkeiten für Easy-to-clean-Beschichtungen

### 3. Engpässe

Die Engpässe bei der Realisierung des Potenzials liegen im Wesentlichen in der im Augenblick noch nicht gelösten Produktionstechnik von Nanopartikeln hoher Qualität (oberflächenmaßgeschneidert, agglomeratfrei) zu vertretbaren Preisen sowie in der maßgeschneiderten Werkstoffentwicklung. Der letztere Punkt ist deswegen ein ernst zu nehmender Engpass, weil für eine breite Nutzung nanostrukturierter Werkstoffe letztendlich nur „mass

commodities“ von den typischen Werkstoffherstellern entwickelt werden können. Gerade im Bereich der Oberflächentechnik jedoch ist ein hoher Bedarf an problemorientierten Technologien für das jeweilige Endprodukt vorhanden. Die dazu notwendigen Forschungs- und Entwicklungs- und Produktionsstrukturen in der Industrie sind erst im Aufbau begriffen, und im Moment kann keine Prognose gemacht werden, wann diese entlang den Wertschöpfungsketten arbeitenden Strukturen auf breiter Front zur Verfügung stehen. In der institutionellen Forschung und Entwicklung könnte ein entsprechender Schritt getan werden, wenn man auch hier von der Grundlage bis zum fertigen Produkt entsprechend gut organisierte Einheiten etabliert. Nur damit ist es möglich, bei Technologien, die über sehr verschiedene Disziplinen bis zum Markt ablaufen müssen, einen entsprechenden Technologietransfer zu realisieren. Geschieht das nicht, bleibt man wie bisher beim Wissenstransfer stehen, der in der Regel nur von sehr großen Unternehmen genutzt werden kann.

