

## Entwicklung von neuen Werkstoffen durch chemische Nanotechnologien

Ralph Nonninger, Stefan Sepeur, Martin Mennig, Michel A. Aegerter, Helmut Schmidt  
Institut für Neue Materialien - INM, Saarbrücken

### Einleitung

Werkstoffe spielen eine immer größere Rolle für die Entwicklung innovativer Produkte und Prozesse. In diesem Zusammenhang werden die Spezialisierung und die Anforderungen an solche Werkstoffe immer größer und damit die Mengen pro Anwendungsfall immer kleiner. Dies führt zu dem Fall, daß viele Werkstoffe für mögliche Produktinnovationen nicht entwickelt werden, da der „return of invest“ bei den typischen Werkstoffherstellern nicht mehr gewährleistet ist. Damit entsteht eine wichtige Aufgabe für die Forschung, Werkstoffe in Bereichen mit Anwendungspotential zu entwickeln. Vor dem Hintergrund dieser Aufgabe hat das INM eine breite Palette an Grundlagenforschungen mit hohem Anwendungspotential begonnen und in seinem Fachgebiet, nämlich nichtmetallisch-anorganischer Werkstoffe und Komposite entwickelt, so daß die Anwendungspotentiale sichtbar werden.

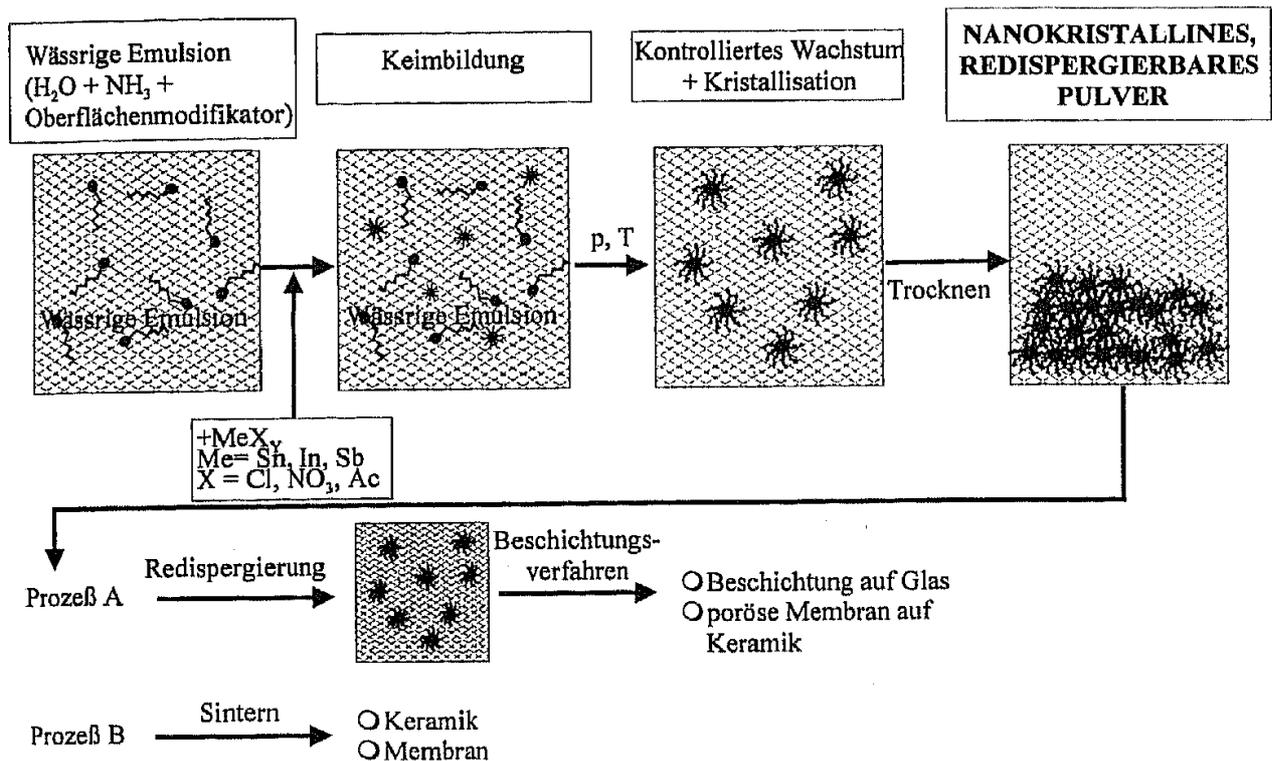
Die Zielsetzung der Grundlagenarbeiten basiert im wesentlichen auf neu entwickelten Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln und nanostrukturierten Werkstoffen über chemisch synthetische Verfahren. Der Stand der Technik zur Herstellung von Nanopartikeln umfaßt Inertgasverdampfung, hochenergetisches Mahlen, Gasphasenreaktionen und chemische Synthesen. Während in den Gasphasenverfahren schon sehr viele Ergebnisse vorliegen, werden chemische Synthesen zunehmend interessant, besonders deswegen, weil die chemische Verfahrenstechnik die Möglichkeit zur preisgünstigen Herstellung bietet. Die Arbeiten finden im Bereich der keramischen Werkstoffe, der Glaswerkstoffe, der Beschichtungswerkstoffe von Glaskeramik und Kunststoffen mit nanostrukturierten Werkstoffen und im Bereich der anorganisch-organischen Nanokomposite (NANOMER®e) statt.

### Ergebnisse (1)

#### 1. Synthese und Verarbeitung nanoskaliger keramischer Pulver (2)

Die entwickelten Syntheseverfahren für redispergierbare nanokristalline keramische Pulver beruhen auf der in-situ Oberflächenmodifizierung von bei Fällungs- und Wachstumsprozessen in der Lösungsphase entstehenden nanoskaligen Partikeln. Durch Kontrolle der freien Oberflächenenergie der entstehenden Teilchen und solvothermale Verfahren kann ihr Wachstum und Kristallitgröße kontrolliert und die Aggregation vermieden werden (Bild 1).

Ein weiterer Vorteil ist die weitgehende Entkopplung von Kristallisations- und Sintertemperatur in der Verarbeitung von Schichten und hoch homogenen Keramiken für funktionelle Beschichtungen, für medizintechnische Anwendungen und für Polymermatrix-Nanokomposite. Tabelle 1 zeigt eine Liste der am INM hergestellten nanoskaligen, redispergierbaren Pulvern.



**Bild 1:** Prinzip der Synthese und der Verarbeitung von in Wasser (oder in Alkohol) redispersiblen Nanopartikeln.

Stoff	Teilchengröße (nm)	Dotierung (Me, mol%)	Anwendung
ZrO <sub>2</sub>	5 - 10	0-8% Y <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup>	Sensorik, SOFC, Katalyse
SnO <sub>2</sub>	3 - 5	0-10% Sb <sup>3+</sup>	Sensorik, transp. Elektroden
PZT	10 - 20		Sensorik, Aktorik
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 20	0-3% Eu <sup>3+</sup>	Leuchtpigment
TiO <sub>2</sub>	5 - 50	0,5% Al <sup>3+</sup>	Photovoltaik, UV-Schutz
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 30		Sensorik, transp. Elektroden
ITO	10 - 30	1-10% Sn <sup>4+</sup>	Sensorik, transp. Elektroden
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60		Substrate
HAP	5 - 30		Medizintechnik
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5 - 10		Medizintechnik,
ZnO	5 - 10	0,1-5% Al <sup>3+</sup>	Sensorik, transp. Elektroden
Talkum	500/5 - 10		Füllstoff
BaTiO <sub>3</sub>	50 - 100		Aktorik, Sensorik

**Tabelle 1:** Eigenschaften und Anwendungen von nanoskaligen redispersiblen INM-Pulvern

Diese in Wasser oder Alkohol redispersiblen Teilchen (Bild 2) werden genutzt für die Entwicklung von: mikrostrukturierten Oberflächen, transparenten leitfähigen Beschichtungen (SnO<sub>2</sub>:Sb und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) (3), gestützten und nicht gestützten Ultrafiltrations-Membranen (SnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>:Sb) (3), defektfreien keramischen Ultrafiltrations-Membranen, basierend auf der Foliengießtechnik von

15  $\mu\text{m}$   $\text{ZrO}_2$ -Grüschichten direkt auf vorgesinterten porösen Trägern ohne den Einsatz von Zwischenschichten (4), spritzgegossenen defektfreien hochverdichteten Mikrobauteilen aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  (Bild 3).

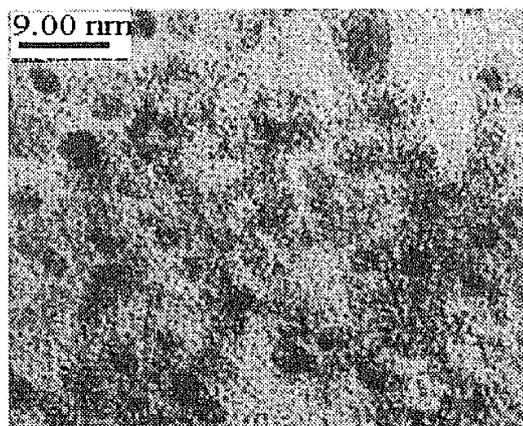


Bild 2: TEM-Aufnahme von redispergierten Nanopartikeln am Beispiel von mit 5 % Sb dotierten  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln.



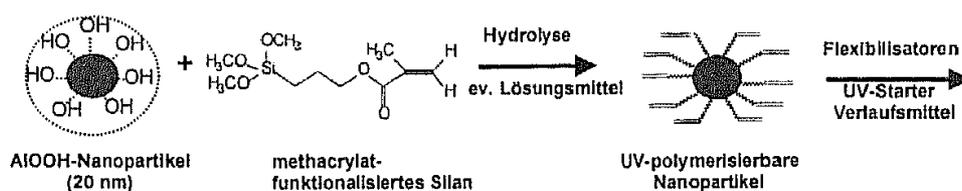
Bild 3: Spritzgegossenes Mikrobauteil aus nanoskaligem  $\text{ZrO}_2$ .

## 2. NANOMER<sup>®e</sup>

Es wurden Untersuchungen zur Herstellung nanoskaliger Sole (einstellbar mit Teilchengröße zwischen 10 nm und 30 nm bei Feststoffgehalten bis zu 15 Vol-%) über kontrollierte Keimbildungs- und Wachstumsprozesse mit anschließender sterischer oder elektrostatischer Stabilisierung durchgeführt. Das Konzept für die Herstellung von nanoskaligen Metalloxid-haltigen Solen, deren Oberfläche mit funktionalisierten Silanen modifiziert werden sowie für die Beschichtungsverfahren ist in Bild 4 gezeigt.

### ● Synthese von polymerisierbaren Nanopartikeln

- Oberflächenmodifikation von nanoskaligen Partikeln mit funktionalisierten Silanen



- Applikation und Härtung

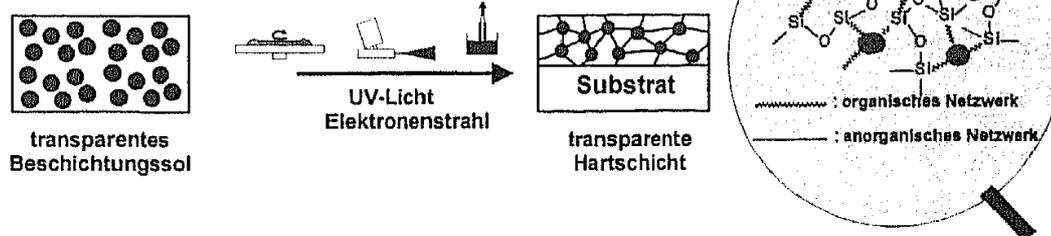
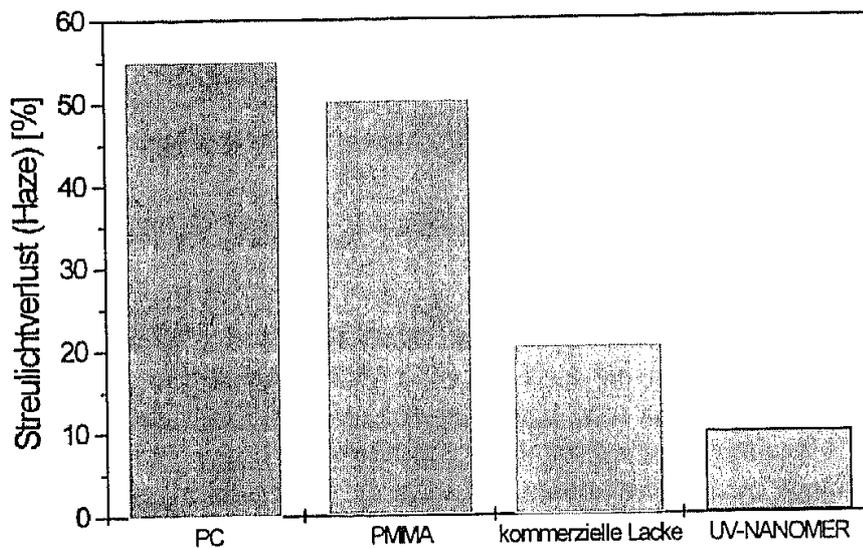


Bild 4: Wissenschaftlicher Ansatz zur Herstellung polymerisierbarer Nanopartikel.

Unter den vielen Anwendungen ist die Möglichkeit der Herstellung NANOMER<sup>®</sup>haltiger Schichten auf Kunststoffsubstraten, die im Vergleich zu Glassubstraten die Möglichkeit erhöhter Bruchfestigkeit, die Verringerung des Gewichts, einfache Formgebung und hohe Flexibilität eröffnen, besonders bedeutend.

Eines der wichtigsten Ergebnisse der Grundlagenforschung wurde mit der Umstellung der meisten Beschichtungswerkstoffe auf der Basis von NANOMER<sup>®</sup>en auf wasserbasierte Systeme und Pulverlacke erzielt.

Transparente, harte, kratzfeste Schichten auf PMMA oder PC durch Füllen mit AlOOH mit mehr als 40 Gew.-% zeigen höhere Abriebsfestigkeiten, Temperatur- und UV-Stabilität als kommerziell erhältliche Schichten (5). Anwendungen auf: Displays, Bildschirmen, Fenstern, Sanitärausstattungen u.v.a. (Bild 5).



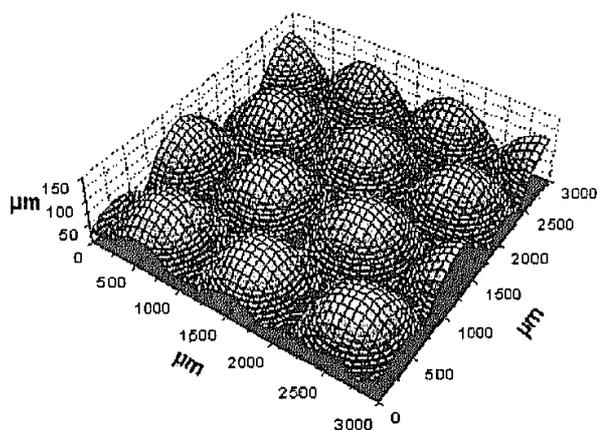
**Bild 5: Abriebbeständigkeiten (Taber Abraser Test/DIN 52347/1000 Zyklen/CS10F/5,4 N) von unbeschichtetem Kunststoff und kommerziellen Beschichtungsmaterialien im Vergleich mit einem UV härtbaren Beschichtungsmaterial auf NANOMER<sup>®</sup> Basis.**

Andere funktionelle Eigenschaften können zu diesen Hartschichten hinzugefügt werden, wie z. B. Easy-to-clean-, Antigrffiti-, antistatische, antibakterielle Eigenschaften, und Arzneistoff-Trägersysteme.

Radiale GRIN-Linsen mit 1 cm Durchmesser wurden durch Elektrophorese mit funktionalisierten ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln hergestellt (6). Die Diffusion der Teilchen in dem Sol im elektrischen Feld führt zu einer parabolischen Verteilung des Brechungsindex, welche mit UV-Polymerisierung eingefroren werden kann.

Optische Gitter mit Tantaloxid-gefüllten NANOMER<sup>®</sup>en (Modulation des Brechungsindex von  $\Delta n = 10^{-2}$  und Linienabständen von 2,4  $\mu\text{m}$ ) konnten durch eine Lasertechnik realisiert werden. Mikrolinsenfelder von 4,5 cm Durchmesser aus organisch-anorganischen SiO<sub>2</sub>-Nanokompositen konnten durch ein Prägedruckverfahren hergestellt werden (Bild 6).

Ein elektrosterisch stabilisiertes Zwischenprodukt, welches in einer wässrigen Umgebung stabil ist, erlaubt die Entwicklung von hydrophilen Beschichtungssystemen (Bild 7).



**Bild 6:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines geprägten Mikrolinsenfeldes mit einer Amplitude von 120 μm.



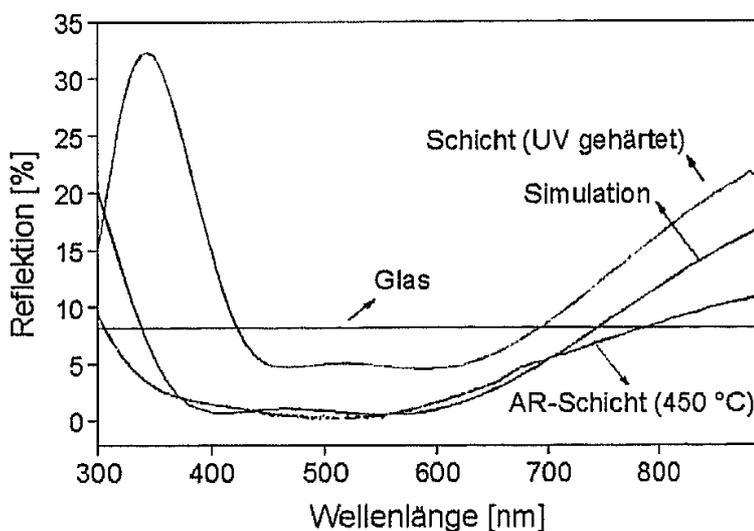
**Bild 7:** Wasserbeschlag erscheint auf der nicht-beschichteten Brille, aber nicht auf dem hydrophil beschichteten Spiegel, welcher vollständig spiegelnd bleibt.

### 3. Beschichtungstechnologie

Die Entwicklung dieser neuen Materialien hat den Weg für die Verwendung von neuen Beschichtungstechnologien geöffnet. Hierfür gibt es folgende Beispiele:

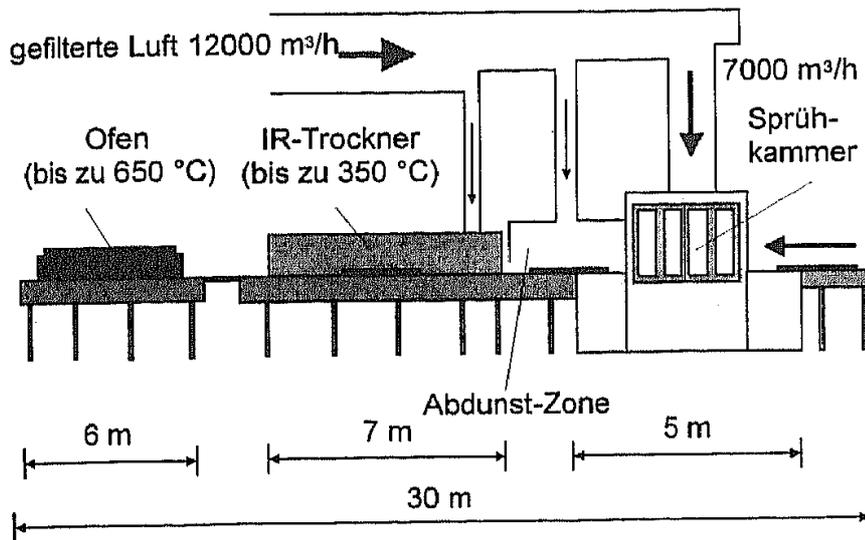
Das „Angle-Dependent Dip-coating“ Verfahren (ADDC) erlaubt die individuelle Kontrolle der Schichtdicke auf Vorder- und Rückseite eines Plastik- oder Glassubstrates bei gleichzeitiger Auftragung und die Anzahl der Verfahrensschritte drastisch zu reduzieren.

Unter Verwendung einer Sequenz aus mit  $\text{TiO}_2$  und mit  $\text{SiO}_2$  gefüllten  $\lambda/4$ -Schichten mit entsprechend hohem und niedrigem Brechungsindex wurden durch UV-Polymerisation Interferenzfilter wie z.B. „notch filter“ und Antireflexbeschichtungen (Bild 8) hergestellt (7).



**Bild 8:** Aus drei  $\lambda/4$ -Schichten ( $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) mit einer Reflexion von 1% zwischen 450 und 560 nm und 2% zwischen 380 und 610 nm hergestellter Antireflexfilter auf Glas. Die drei Schichten wurden einzeln mit UV-Licht polymerisiert und anschließend gemeinsam bei 450 °C ausgeheizt.

Das Ink-jet-Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten für die Entwicklung von Beschichtungen im Mikrobereich (8). Es wurden bereits Mikroabstandshalter, Mikrofarbfilter, einzelne und Felder von refraktiven Mikrolinsen hergestellt, die durch Behandlung mit UV-Licht polymerisiert werden. Konventionelle Beschichtungstechnologien wie ein Sprühverfahren bei Raumtemperatur mit Online-UV- oder Hitzebehandlung (Bild 9), erlauben eine schnelle Umsetzung und die Herstellung von Schichten hoher optischer Qualität von z.B. für auf Au-Kolloiden basierende farbige Beschichtungen (9).



**Bild 9: Prinzip der Flachspritzanlage zur Herstellung Nanopartikel-haltiger Beschichtungen optisch hoher Qualität in größerem Umfang.**

### Danksagung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie im Programm MaTech unter dem Förderkennzeichen: 03 N 89040 gefördert.

### Literatur

- (1) INM Jahrestätigkeitsbericht 1997, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken
- (2) H.K. Schmidt, R. Nass, D. Burgard, R. Nonninger, Proc. MRS 520, 21-32 (1998)
- (3) C. Goebbert, M.A. Aegerter, D. Burgard, R. Nass, H. Schmidt, Proc. MRS 520, 293-304 (1998)
- (4) R. Naß, R. Ravagni, B. Walther, H. Schmidt, DECHEMA 1998, Poster E.19
- (5) H. Schmidt et. al., Patentanmeldung DE 19719948.8 (13. 05. 1997)
- (6) P.W. Oliviera, H. Krug, H. Schmidt, Proc. SPIE, Sol-Gel Optics IV, 442-451 (1997)
- (7) P.W. Oliviera, M. Mennig, H. Schmidt, 72. Glastechnische Tagung der DGG 1998, 223
- (8) S. Biehl, R. Danzebrink, R. Maschek, A. Mehrrens, M.A. Aegerter, 18<sup>th</sup> International Congress on Glass (ICG), San Francisco (1998), to be published in Cer. Trans.
- (9) M. Mennig, C. Fink-Straube, T. Koch, A. Kalleder, H. Schmidt, 2<sup>nd</sup> International Conference on Coatings on Glass (ICCG), Saarbrücken 1998, to be published in the proceedings