

Anorganische Synthesemethoden

Das Sol-Gel-Verfahren

HELMUT KARL SCHMIDT

Was haben kratzfeste Beschichtungen von Kunststoffgläsern für Brillen gemeinsam mit Hologrammen? Das Stichwort heißt Sol-Gel-Prozess: Die Synthesemethode ist eine Basis für die chemische Nanotechnologie und findet zahlreiche Anwendungen in der Beschichtung von Oberflächen aber auch für die optische Datenspeicherung.

Unter den vielfältigen Syntheseverfahren auf der Basis chemischer Reaktionen hat sich der Sol-Gel-Prozess als ein Verfahrenstyp herauskristallisiert, der sehr spezifische Syntheseabläufe beschreibt. Dazu ist es zunächst erforderlich, sich mit der Begriffsdefinition auseinanderzusetzen.

Gele sind Stoffe, die jedermann kennt und die in der Medizin, in der Kosmetik, im Lebensmittelbereich, in der industriellen Produktion, aber auch in der Natur relativ häufig vorkommen. Sie alle sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine sehr geringe mechanische Stabilität aufweisen und von ihrer Struktur her mindestens zweiphasig sind, d. h. es liegt eine feste Phase in Form eines weitmaschigen Netzwerkes vor, dessen Zwischenräume entweder mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase „gefüllt“ sind. Nach Art dieser Porenfüllung lassen sich z. B. Hydrogele (mit einer wäss-

rigen Phase gefüllt), Alkogege (mit einer alkoholischen Phase gefüllt) oder Xerogege (mit einer gasförmigen Phase gefüllt) unterscheiden. Dabei kommt es zunächst nicht auf die Art des Netzwerkes an, sondern lediglich auf die weitmaschige Verknüpfung, die aus einem organischen Polymer (Organogel) oder aus einem anorganischen Netzwerk bestehen kann. Allerdings verbindet man mit dem Gelzustand eine gewisse Transparenz bzw. Transluzenz, die auf die Bausteingröße rückschließen lässt. Diese ist im allgemeinen im Bereich noch relativ geringer Lichtstreuung, also unter 100 nm. Haufwerke solcher Gele können jedoch zu größeren Korrelationslängen führen und damit ihre Transparenz verlieren.

Sole sind kolloidale Lösungen, bei denen Partikel oder Makromoleküle in einer Flüssigkeit dispergiert sind und zwar so, dass ihre Wechselwirkung untereinander sehr klein ist (Stabilisierung). Diese Stabilisierung ist erforderlich, da sonst bedingt durch die große Oberfläche der kleinen Teilchen eine Aggregation zu größeren Teilchen mit insgesamt kleinerer Oberfläche stattfindet, die wiederum zur Präzipitation führt. Die Partikelgröße der Sole liegt in einer Dimension, bei der die Rayleigh-Streuung noch keine nennenswerte Rolle spielt, also wiederum im unteren nm-Bereich. Damit sind Sole auch gleichzeitig nanopartikuläre Dispersionen.

Der Begriff Sol-Gel-Prozess hat sich als eine Definition etabliert, die sich im Wesentlichen auf anorganische Reaktionsprinzipien bezieht. Wenn man von Solen im Zusammenhang mit dem Sol-Gel-Prozess spricht, sind meistens anorganische Sole gemeint. Dies wiederum bedeutet, dass die Teilchen über Syntheseprozesse der anorganischen Chemie hergestellt werden. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Reaktionsprinzipien gegeben sowie über die Möglichkeiten, die sich aus diesen Prinzipien ergeben.

Kolloidchemische Grundlagen

Das Interesse am „anorganischen“ Sol-Gel-Prozess hat sich zunächst an mehreren Anwendungsmöglichkeiten entzündet [1]. Die eine Richtung befasste sich mit der Herstellung von Kieselgelen für verschiedenste Zwecke, von der Ad-

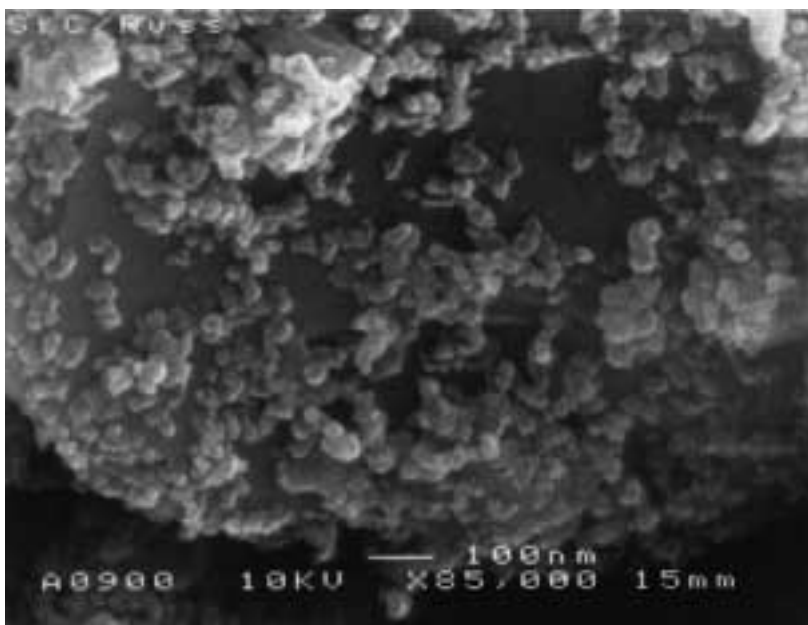
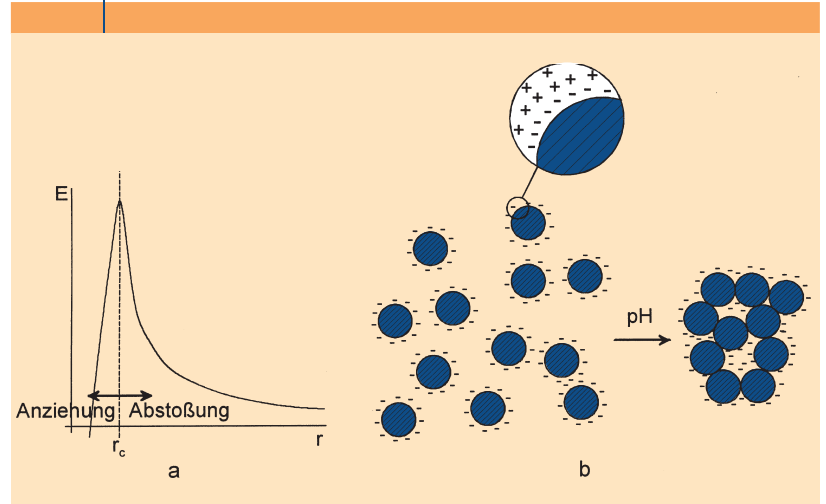


Abb. 1 Beschichtung von SiC-Partikeln mit nanoskaligem Ruß-Sol über chemische Reaktionen an die Oberflächen von SiC.

sorption bis zur Chromatographie [2], und die andere Richtung mit der Möglichkeit, einfache anorganische transparente Beschichtungen durch Tauchen eines Substrats in ein anorganisches Sol herzustellen. Im ersten Fall wird die Gelbildung durch eine Destabilisierung der Sole herbeigeführt, bei der z. B. durch eine pH-Änderung die stabilisierende Oberflächenladung neutralisiert wird. Beim Tauchbeschichtungsprozess dagegen tritt die Gelbildung ein, weil die Abstoßung (Stern-Potential) beim - durch das Verdampfen des Lösungsmittels hervorgerufenen - Annähern der Partikel aneinander in Anziehung umkippt [3, 4]. Diese Prozesse sind in den Abbildungen 2 und 3 schematisch dargestellt. Besonders beim Beschichtungsprozess gelingt es meistens, den Agglomerationsvorgang so zu gestalten, dass keine Inhomogenitäten in der Partikelverteilung auftreten, die zur Rayleigh-Streuung führen, wenn bestimmte Schichtdicken nicht überschritten werden ($< 1\mu\text{m}$). Damit ist es möglich, transparente Gelschichten herzustellen. Aufgrund der hohen Reaktivität der Nanopartikel (bedingt durch ihre hohe Oberflächenenergie) lassen sich diese „ausgetrockneten“ Kolloidpartikel durch Temperaturbehandlung (in der Regel über $400\text{ }^\circ\text{C}$) zu kompakten Schichten verdichten.

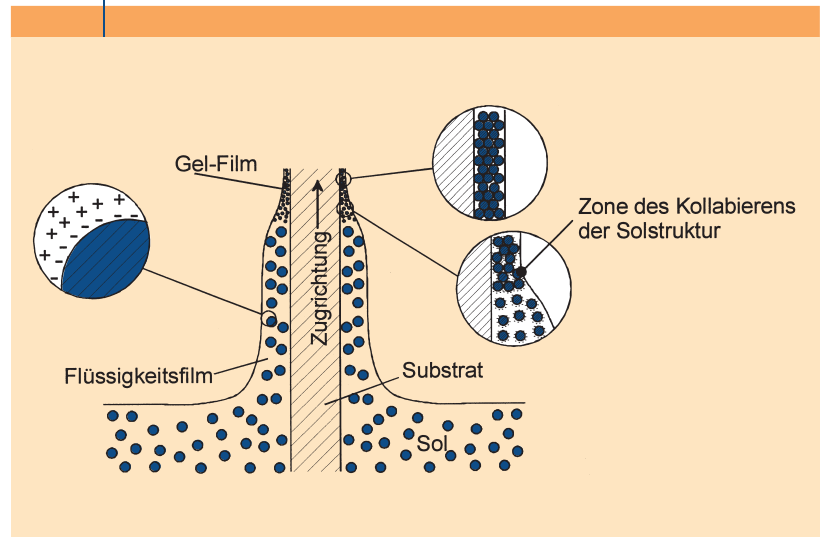
Die Stabilisierung nach dem Sternschen Modell beruht auf der Ausbildung einer „Doppelladungswolke“ (Abbildung 2a), die durch Adsorption von geladenen Atomen oder Gruppen an die Oberfläche entstehen. Die einzige Möglichkeit dies zu erreichen, ist die Variation des pH-Werts, so dass je nach Größe entweder Protonen oder Hydroxylionen an die Oberfläche gebunden werden und damit entweder eine positive oder negative Ladung entsteht. Durch die abstoßende Kraft dieser Ladung wird eine Aggregation der Teilchen verhindert (Sternsches Potential). Damit ist aber auch schon eine ganz wesentliche Einschränkung in Bezug auf die physikalischen Daten dieser Sole und damit über prozesstechnische Möglichkeiten gegeben. Der „Füllgrad“, d. h. der Feststoffgehalt einer solchen Dispersion, ist gegeben durch die minimale erzielbare Distanz der Teilchen - die im Bereich von wenigen bis zu 10 nm liegt - sowie die geringe Teilchengröße. Er liegt in der Regel bei wenigen Volumenprozent. Bis zu Partikelgrößen (es spielt selbstverständlich die Dichte eine Rolle) von ca. 50 nm lassen sich solche Kolloidsysteme mühelos stabilisieren, ggf. sogar bis zu einigen 100 nm . Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, dass unter den gegebenen Voraussetzungen Feststoffgehalte von 10 Volumenprozent einer solchen kolloidalen Lösung kaum überschritten werden können, d. h. der Feststoffgehalt ist relativ klein. Reduziert man die Ladungsmenge z. B. durch pH-Wert-Änderung gegen 0 , so erreicht man den isoelektrischen Punkt. Hier bricht die elektrostatische Stabilisierung zusammen, und aufgrund der hohen Oberflächenenergie tritt spontan eine Gelbildung ein, bei der jetzt wiederum die Teilchen, die meist (z. B. bei Oxiden) über sehr viele oberflächenreaktive Gruppen verfügen, sehr stark wechselwirken und zur Bildung unregelmäßiger Netzwerke in den Gelen führen.

ABB. 2 | GELBILDUNG DURCH DESTABILISIERUNG DES SOLS



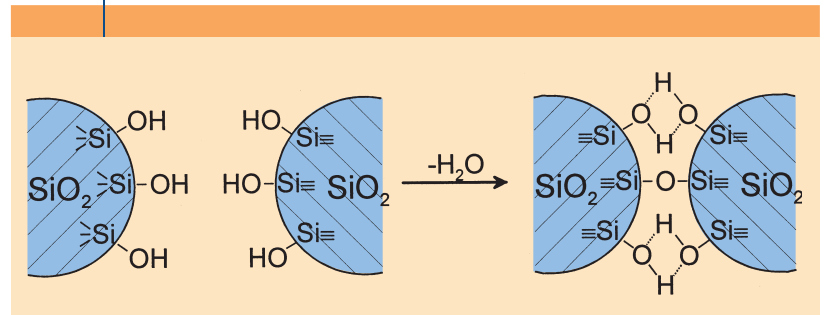
a: Stern-Potential und elektrostatische Stabilisierung; b: und Destabilisierung mit anschließender Gelbildung; r_c = kritischer Radius; E = freie Enthalpie des Systems.

ABB. 3 | GELBILDUNG DURCH VERDAMPFEN DES LÖSUNGSMITTELS



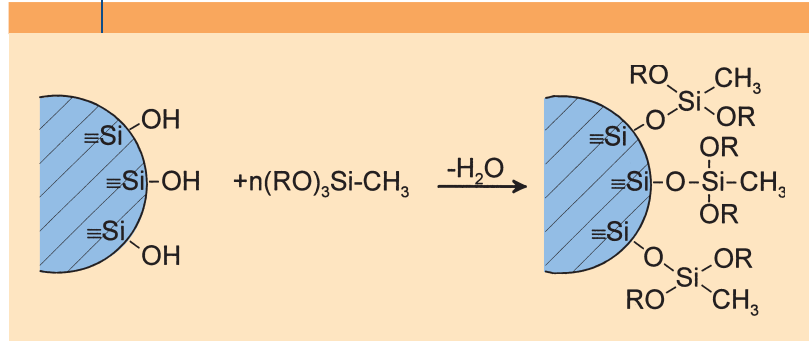
Gelbildung bei der Entstehung von Schichten über „Austrocknen“ des Sols.

ABB. 4 | KONDENSATIONSPROZESSE



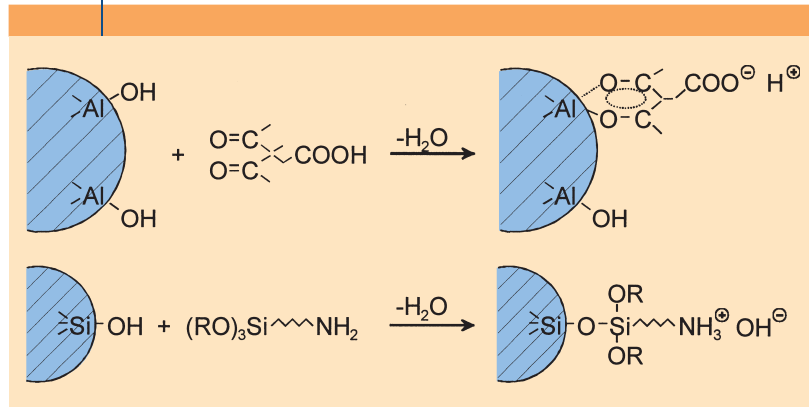
Bildung von Sauerstoff-Metall-Bindungen durch Kondensationsprozesse bei der Gelbildung sowie die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Sol-Partikeln.

ABB. 5 | MODIFIZIERUNG VON SOL-TEILCHEN



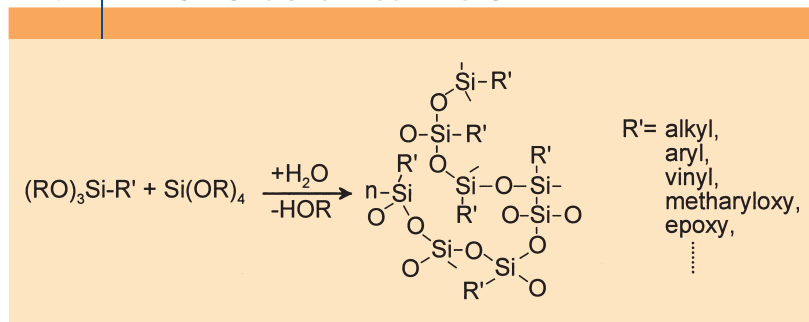
Prinzip der Oberflächenmodifizierung von SiO_2 -Partikeln mit inerten Gruppen über Silanisierung.

ABB. 6 | ANBINDUNG GELADENER TEILCHEN



Elektrosterische Stabilisierung am Beispiel der Ankopplung einer Säuregruppe über Komplexbildung und einer Silanisierung mit Ammosilanen auf Nanopartikeloberflächen.

ABB. 7 | EINFÜHRUNG ORGANISCHER GRUPPEN



Prinzip der Herstellung von organisch modifizierten Sol-Gel-Kondensaten.

Bei der Gelbildung werden, sofern anorganische Systeme vorliegen und man in wässrigen Lösungsmitteln arbeitet, u. U. auch schon bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser in alkoholischen Phasen, sehr stabile Bindungen zwischen den Partikeln ausgebildet (Abbildung 4). Dies bedeutet, dass beim anorganischen Sol-Gel-Prozess irreversible Kondensationsprozesse ablaufen, die zu sehr stabilen Gelen führen. Eine sehr einfache und viel praktizierte Me-

thode zur Herstellung von Solen ist die Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden (1). Die Hydroxide sind unbeständig und kondensieren sofort zu ladungsstabilisierten größeren Einheiten (Nanopartikel, oder wie bei $\langle \text{SiOH}_4 \rangle$ in Säuren zu Oligomeren).

Andere, insgesamt jedoch noch relativ wenig untersuchte Prinzipien befassen sich mit der chemischen Modifizierung von Sol-Teilchen mit der Absicht, von den rein elektrostatischen Stabilisierungsprinzipien wegzukommen. Beschichtet man z. B. ein SiO_2 -Teilchen über einen Silanisierungsprozess mit Methylgruppen (Abbildung 5), so gelingt es, durch Reduzierung der Wechselwirkung zwischen den Partikeln zu einer reversiblen Aggregation zu kommen. Solche modifizierten Sole können im Unterschied zu elektrostatisch stabilisierten mit wesentlich höheren Konzentrationen hergestellt werden, ohne dass eine Gelbildung eintritt (30 – 40 Vol.-%) [5]. Eine andere Möglichkeit, das elektrostatische Prinzip zwar zu nutzen, ohne jedoch dessen Irreversibilität ausgesetzt zu sein, ist die elektrosterische Stabilisierung. Dabei werden, wie in Abbildung 6 gezeigt wird, geladene Gruppen an die Oberflächen fest gebunden, die eine elektrostatische Stabilisierung zwar ermöglichen, jedoch eine irreversible Vernetzung verhindern. Dies lässt sich z. B. durch die Modifizierung von SiO_2 -Teilchen des Typs γ -Aminopropyltriethoxysilan realisieren. Durch die Aminogruppe können jetzt wiederum als Funktion des pH-Wertes (Zetapotentialkurve) Oberflächenladungen aufgebaut werden, die jedoch im Gegensatz zu Oberflächen-SiOH-Gruppen nicht irreversibel miteinander reagieren können.

Nach diesen dargelegten Grundprinzipien lassen sich nun sehr viele Sol-Typen mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen und über einen nachfolgenden Kondensationsprozess eine große Vielfalt von Festkörpern herstellen. Von besonderer Bedeutung dabei ist die Möglichkeit, über Organoalkoxysilane organische Gruppen in solche Systeme einzuführen und den „anorganischen“ Sol-Gel-Prozess in eine organisch modifizierten Variante überzuführen (Abbildungen 6 und 7).

Dieses Prinzip ist nicht nur auf Organoalkoxysilane beschränkt, sondern lässt sich selbstverständlich auf alle Elemente bzw. Oxide oder Hydroxide erweitern, bei denen an anorganischen Zentralatomen organische Liganden anknüpfbar sind. Die einzige Voraussetzung, die hier erfüllt sein muss, ist, dass das Bindungsprinzip die nachfolgenden Reaktionsschritte wie Gelbildung, Trocknung, Verdichtung überdauert. In Abbildung 8 sind einige Beispiele solcher „organisch modifizierter“ Precursormoleküle bzw. organisch modifizierter Sole dargestellt. Wie inzwischen gezeigt werden konnte [6, 7, 8], reagieren Oberflächenatome kleiner Teilchen ähnlich wie Ionen in Lösung und können z. B. Komplexbindungen eingehen. Bei oxidischen Systeme (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 u. ä.) besteht die Möglichkeit, über β -Diketone stabile Oberflächenkomplexe zu erzeugen, deren hydrolytische Stabilität so groß ist, dass sie einen Gelbildungsprozess in Anwesenheit von Wasser „überleben“ und

auch nach der Gelbildung noch stabil sind. Durch die Verwendung von Komplexbildnern mit entsprechenden organischen Gruppen (andere Beispiele sind Aminosäuren, Ethanolamine, oder Ätheralkohole) gelingt es, organisch modifizierte Sole mit sehr unterschiedlichen organischen Gruppen zu synthetisieren. Bei Verwendung von reaktiven Liganden (z. B. Epoxiden, Methacrylaten, Abbildung 9) kann man Sole mit Basiseigenschaften wie Polymerisierbarkeit oder Polyaddierbarkeit herstellen. Solche Sole lassen sich z. B. mit organischen Monomeren mischen und über einen entsprechenden Verknüpfungsprozess zu Nanokompositen weiterreagieren.

Aus dieser kurzen Darstellung geht hervor, dass der Sol-Gel-Prozess neben seiner rein anorganischen auch eine organisch modifizierte Variante aufweist, die für weitere Reaktionen zu Festkörpern mit Hybridcharakter genutzt werden kann.

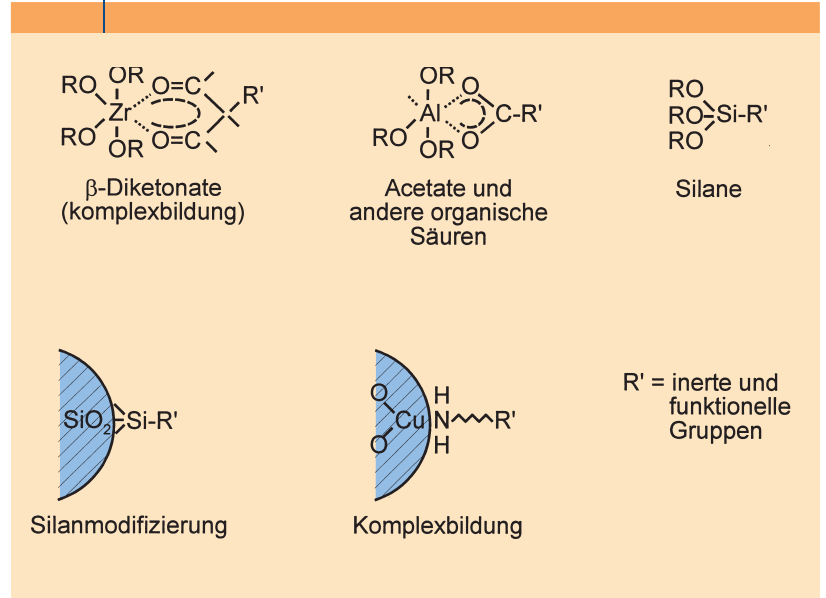
Reaktionsprinzipien

Anorganische Systeme: Gläser

Der bekannteste Glastype, die Silicatgläser, hat eine auf dem SiO_2 -Tetraeder als Basiseinheit aufgebaute Struktur, die dem physikalischen Zustand einer unterkühlten Schmelze entspricht [9]. Die infolge der amorphen Struktur auftretenden „Inhomogenitäten“ liegen in Dimensionen, die im sichtbaren Licht keinerlei Streueffekte erzeugen, das Glas ist daher hochtransparent. Jeder Prozess, der zu Glas führt, muss diese Prinzipien berücksichtigen. Meist wird das über Schmelzprozesse realisiert, bei denen die Bausteine thermisch auf die geforderten Dimensionen „zerkleinert“ werden. Das Sol-Gel-Prinzip hingegen geht von molekularen Precursoren aus, und hier wird durch einen Lösungsprozess eine Dispersion erhalten, die den genannten Bedingungen genügt. Damit kommt man automatisch in den unteren nm-Bereich. Lösliche Precursoren für Sol-Gel-Prozesse sind z. B. Natriumsilicate (Wasserglas), lösliche Oxide oder Alkoxide, von glasbildenden Verbindungen wie SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Hydroxide wie Borsäure oder Natriumhydroxid. Für reines SiO_2 hingegen werden Kieselsäureester herangezogen.

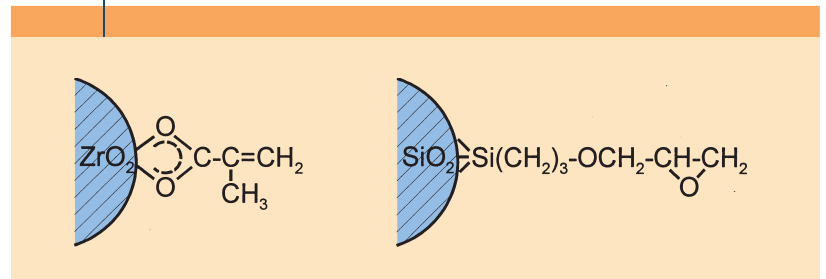
Die Verwendung von Kieselsäureestern zur Herstellung von SiO_2 -haltigen Solen und Gelen ist in der Literatur sehr breit beschrieben. In Abbildung 10 sind die grundsätzlichen Reaktionsmöglichkeiten dargestellt. Die Hydrolyse läuft nach den Prinzipien von Substitutionsreaktionen ab. Von großer Bedeutung dabei ist, dass als Funktion des pH-Wertes unterschiedliche Sol-Strukturen erzielt werden können. Im schwach Säuren zwischen pH 2 und 6 entstehen kettenförmige, z. T. verzweigte Makromoleküle, die, mit einer positiven Ladung ausgestattet, Sole bilden. Im stark Säuren verläuft der Prozess relativ rasch, wobei Gele mit globulärer Primärstruktur entstehen, die aus zunächst entstehenden kolloidalen Teilchen gebildet werden. Im Basischen bzw. Ammoniakalischen hingegen entstehen kugelige Teilchen, die in Teilchengrößen von wenigen bis 300 nm eingestellt werden (Stöber-Prozess). Durch Hinzufügen weiterer Glasbestandteile wie Alkalimetalle, Bor oder Alumin-

ABB. 8 ORGANISCHER PRECURSOR UND SOLE



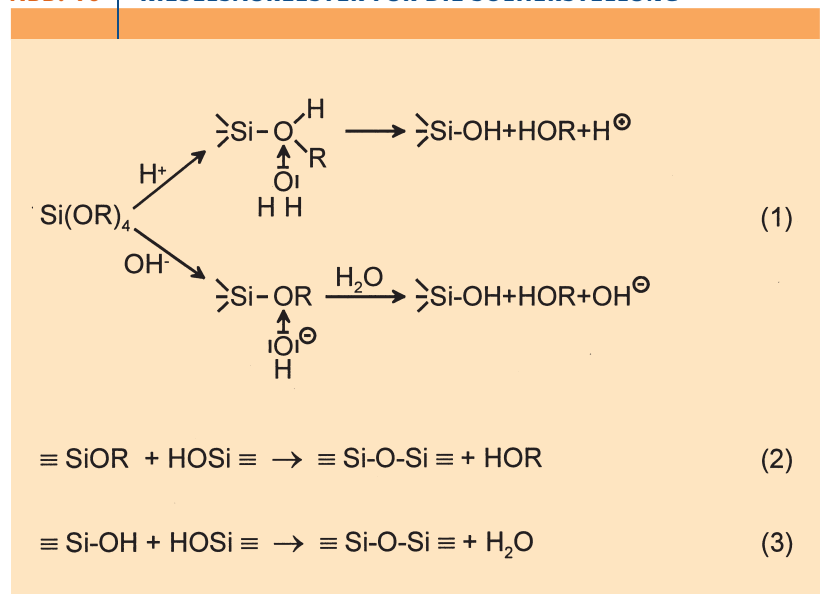
Beispiele für die organische Modifizierung von anorganischen Ausgangsmolekülen bzw. Solen.

ABB. 9 POLYMERISIERBARE SOLE



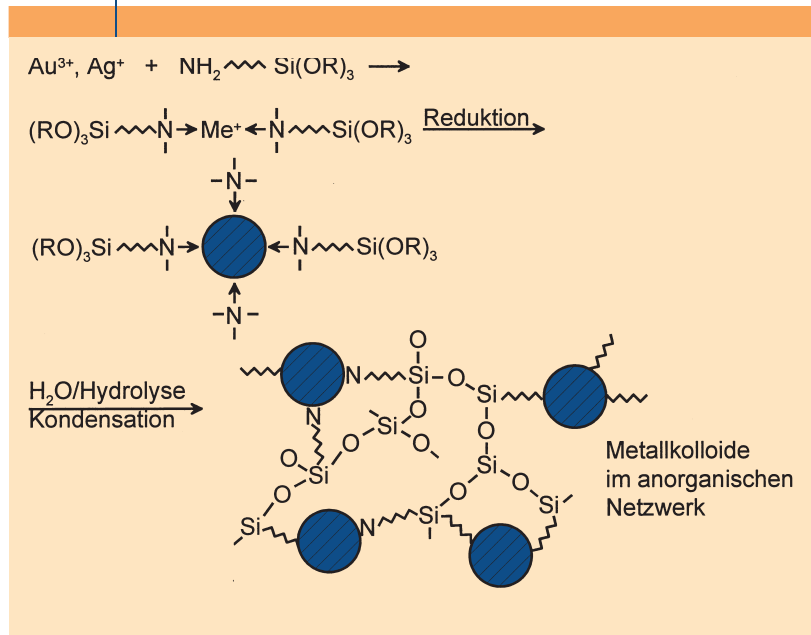
Kolloide mit reaktiven Oberflächen.

ABB. 10 KIESELSÄUREESTER FÜR DIE SOLHERSTELLUNG



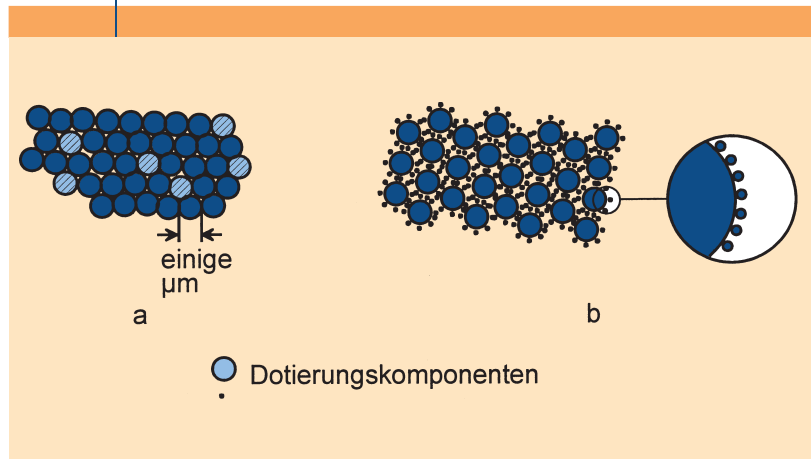
Reaktionsmechanismen der Hydrolyse von Kieselsäureestern.

ABB. 11 | FARBIGE GLASSCHICHTEN DURCH METALLKOLLOIDE



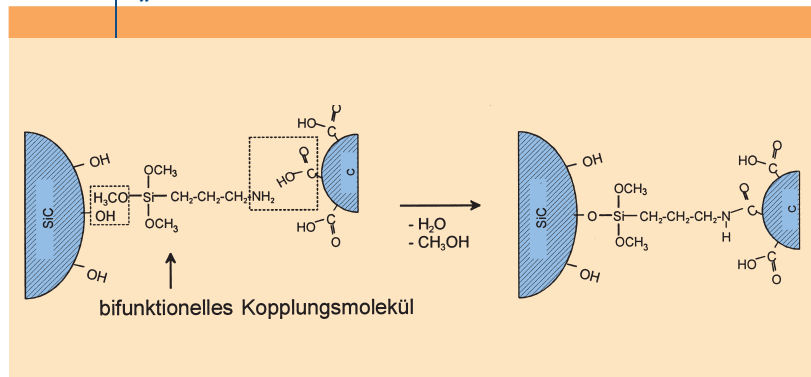
Herstellungsschema von Metallkolloiden in anorganischen Netzwerken [10].

ABB. 12 | VERTEILUNG VON DOTIERUNGSKOMPONENTEN



Prinzipskizze der Verteilung von Additiven in keramischen Ausgangspulvern. a: $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ Verteilung (z. B. Mahlen); b: $\mu\text{m}/\text{nm}$.

ABB. 13 | „CORE-SHELL-PRINZIP“



Prinzip der Kopplung von Ruß-Nanopartikeln an SiC-Oberflächen.

um in niedrigen Konzentrationen erhält man verschiedene Glassole, die zu Beschichtungszwecken eingesetzt werden können. Bei Temperaturen um 500 °C werden diese Schichten zu Gläsern verdichtet. Auf dieser Basis werden in der Industrie beschichtete Gläser hergestellt, und zwar in der Regel über Tauchprozesse und anschließende thermische Behandlung. Werden Ausgangsmaterialien mit unterschiedlichen Brechwerten verwendet, z. B. SiO_2 -haltige Schichten gegen TiO_2 -haltige Schichten, so lassen sich optische Wirkungen, z. B. reflexerhöhende oder reflexvermindernde Schichten, erzielen.

Durch den Einbau von Metallkolloiden (Abbildung 11) lassen sich farbige Glasschichten herstellen, da Metallkolloide über spezielle optische Eigenschaften verfügen (Plasmonenresonanzen), bei denen ein Teil des sichtbaren Lichtes absorbiert wird und Farben entstehen. So führen Goldkolloide in Glas zu einer Rotfärbung (Goldrubinglas), in TiO_2 zu einer Blaufärbung, Silberkolloide zu Gelbfärbungen, Platin- und Palladiumkolloide zu Braunfärbungen und Kupferkolloide unter bestimmten Voraussetzungen zu Grünfärbungen. Damit ist es möglich, über den Sol-Gel-Prozess Beschichtungen mit verschiedenen Farben auf Glas herzustellen [10].

Besonders über SiO_2 -Sole, die mit polymerartigen Strukturen hergestellt wurden (saure Hydrolyse), gelang es zudem, verspinnbare Sole zu erhalten [11]. Aus diesen wurden Gelfasern im Trockenspinnverfahren hergestellt und bei Temperaturen von 800 bis 900 °C zu reinem SiO_2 -Glas getempert. In jüngster Zeit ist es auch gelungen, über die erwähnten methylgruppenhaltigen SiO_2 -Sole auf Si-Wafern dicke SiO_2 -Glasschichten herzustellen, die für optische Wellenleiter verwendet werden können.

Keramische Werkstoffe

Keramische Werkstoffe werden in den meisten Fällen über Pulverprozesse hergestellt, d. h. ausgehend von keramischen Pulvern werden Grünkörper produziert, die thermisch zu keramischen Bauteilen oder Erzeugnissen gesintert werden. Eine wichtige Zielsetzung jeder keramischen Prozesstechnik ist es, die Defekte in den fertigen Bauteilen möglichst klein und in ihrer Anzahl möglichst gering zu halten, was für die Zuverlässigkeit und die Festigkeit dieser Bauteile ausschlaggebend ist.

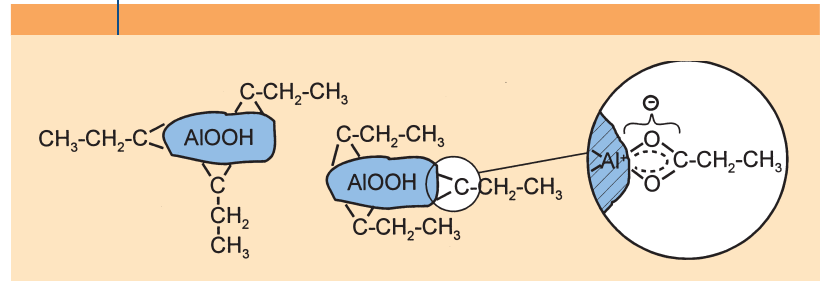
Im Gegensatz zu Metallen können Defekte nicht einfach durch plastische Verformung „unschädlich“ gemacht werden. Darüber hinaus ist für viele Anwendungen eine möglichst niedrige Sinter Temperatur erforderlich, besonders dann, wenn der Sinterprozess nicht am Bauteil allein, sondern im Verbund mit anderen Werkstoffen durchzuführen ist. Wie praktisch und theoretisch bewiesen ist, ist die Sinter Temperatur u. a. auch eine Funktion der Ausgangsteilchengröße. Es ist daher verständlich, dass versucht wird, diese Teilchengröße möglichst klein zu halten, da neben der niedrigen Sinter Temperatur auch die Möglichkeit der Reduzierung der Defektgröße gegeben ist. Je kleiner die Teilchen sind, um so schwieriger wird jedoch die Pro-

zesstechnik, insbesondere weil kleine Teilchen über eine sehr große Oberfläche verfügen und auf der Oberfläche adsorbierte Komponenten in ihrer Konzentration stark zunehmen. Darüber hinaus ist es auch schwierig hohe Feststoffgehalte mit kleinen Teilchen in Lösung zu erzielen. Dies ist jedoch wiederum für die Grünkörperherstellung von Bedeutung, da man nur über hohe Feststoffgehalte bei den in der Keramik sehr verbreiteten Naßformgebungstechniken zu großen Gründichten der Grünkörper kommt. Dies wiederum sind wichtig, um die Maßhaltigkeit beim Sinterprozess und das Auftreten von Eigenspannungen optimal zu gestalten.

Diese Probleme haben verhindert, dass der Sol-Gel-Prozess bei der keramischen Prozesstechnik eine größere Bedeutung gewonnen hat. Hinzu kommen die relativ hohen Rohstoffkosten. Jedoch gibt es spezielle Ansatzpunkte, die den Prozess auch für die Keramik interessant machen, z. B. bei der Verteilung von Additiven, die für die meisten keramischen Prozesse eine Rolle spielen, seien es Sinteradditive, wie beim Al_2O_3 , dem Magnesiumoxid zugesetzt wird, oder dem Siliciumcarbid, dem Kohlenstoff zugesetzt wird, oder Funktionskeramiken, bei denen sehr geringe Mengen an Additiven die Eigenschaften hervorrufen (z. B. Niob bei Zirkontitanat, der häufigsten Piezokeramik, oder Dotierungskomponenten wie Wismut bei Zinkoxid als Varistor-keramik). Um eine möglichst homogene Verteilung der Additive zu erzielen, werden diese zusammen mit dem eigentlichen keramischen Hauptbestandteil vermahlen. In der Regel erzielt man jedoch zwischen Additiv und Hauptbestandteil eine ähnliche Größenverteilung, so dass in Abhängigkeit von der Konzentration der Dotierungskomponente eine mehr oder weniger ungleichmäßige Verteilung entsteht. In Abbildung 12 sind die Prinzipien einer Verteilung von gleichen und von ungleichen Größen der Dotierungskomponenten schematisch dargestellt: Eine Beschichtung eines „normalen“ keramischen Pulvers mit gleichmäßig auf die Oberfläche des Kornes aufgebrachtener Dotierungskomponente ist die günstigste Situation. An dieser Stelle ist wiederum der Sol-Gel-Prozess hervorragend geeignet, da die Dotierungskomponenten in Lösung auf das keramische Korn aufreagiert werden kann. So gelingt es, extrem gleichmäßige Verteilungen der Dotierungskomponenten zu erzielen. Dies kann entweder über eine molekulare Reaktion oder über die Bindung von Solpartikeln im nm-Bereich geschehen (Abbildung 1). Beim Siliciumcarbid ist der Kohlenstoff erforderlich, um SiO_2 , das an der Oberfläche durch Oxidation entstanden ist, während des Sinterprozesses zu reduzieren. Man vermeidet so eine unerwünschte Glasphase im fertig gesinterten SiC (Abbildung 13). Analoges gilt z. B. für die Beschichtung von ZrO_2 mit Y_2O_3 zur Herstellung von YZrO_2 . Dieses „Core-Shell“-Prinzip ist allgemein anwendbar.

Eine andere Möglichkeit des Sol-Gel-Prozesses bei keramischen Werkstoffen ist die Herstellung von nanoskaligen Pulvern und ihre direkte Verarbeitung zu Keramik. Dazu müssen jedoch verschiedene Vorsichtsmaßnahmen getro-

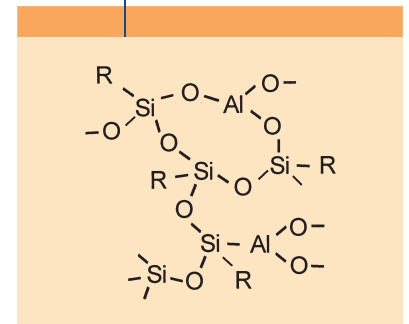
ABB. 14 | SCHUTZGRUPPEN ZUR AGGLOMERATIONS-KONTROLLE



Belegen von AIOOH-Sol-Partikeln mit Schutzgruppen (hier mit Propionsäure).

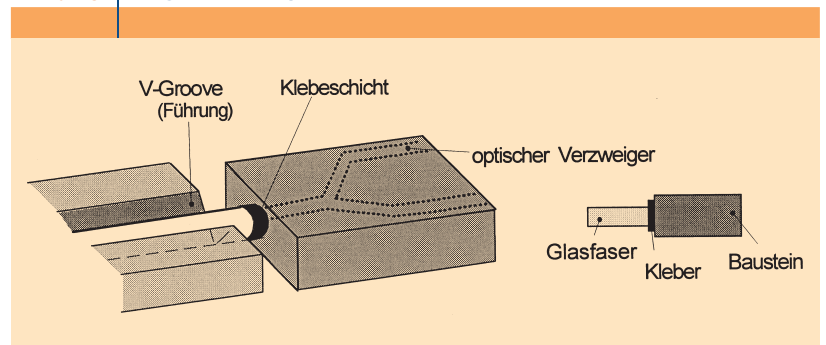
fen werden. Die Herstellung von Solen und anschließende Gelbildung führt zwar zu kleinen Primärpartikeln, die sehr intensive Aggregation beim Gelbildungsprozess verhindert jedoch die direkte Weiterverarbeitung nanoskaliger Teilchen. Malt man solche Agglomerate auf, erhält man bis μm -große keramische Pulver, die keine prozesstechnischen Vorteile gegenüber üblichen Pulvern haben, da eine bimodale Porenverteilung (nm-Poren in den Gelteilchen, μm -Poren in den Zwickeln), die ein inhomogenes Sintern verursacht.

ABB. 15 | NANOMERE



Hybridstruktur von Ormosilen und Ormoceren; R = Alkyl, Aryl, organische Säure- und Base-Gruppen, Doppelbindungen, etc.

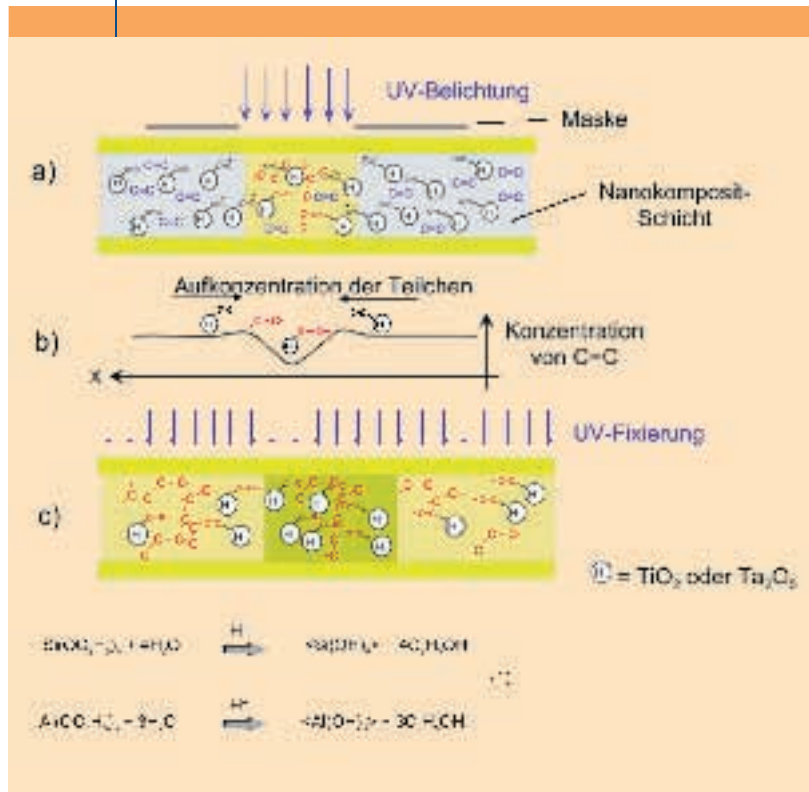
ABB. 16 | LICHTLEITFASER



Prinzip der Faser-Chip-Kopplung für die optische Nachrichtentechnik

Belegt man die Oberfläche während der Solbildung jedoch mit entsprechenden Schutzgruppen (Abbildung 14), so lässt sich beim Trocknen die Agglomeration kontrollieren. Solche Systeme können nun wiederum mit entsprechenden Lösungsmitteln für die Naßformgebung herangezogen werden. Besonders von Naß und Mitarbeitern wurde gezeigt, dass es mit solchen Prinzipien gelingt, über die Naßformgebung (Schlicker- und Folienguss) keramische Bauteile über diese als Nanotechnologie bezeichnete Route herzustellen und die Sinteremperatur drastisch zu senken (bei Titanitrid von 2.200 auf 1.300 ° [12], bei Zirkon-

ABB. 19 | HOLOGRAMMHHERSTELLUNG



Prinzip der photolithographischen Herstellung von Gittern und Hologrammen über Aufkonzentration von Nanopartikeln.

dioxid von 1.700 auf 1.100 °C [13]. Damit erscheint der oberflächenkontrollierte Sol-Gel-Prozess für keramische Anwendungen über die nanotechnologische Route wieder von zunehmendem Interesse zu sein. Anwendungsbereiche sind die Herstellung von keramischen Folien für Hochtemperaturbrennstoffzellen oder für Cofiringsprozesse in der Mikroelektronik, bei denen unterschiedliche keramische Werkstoffe auf ein synchrones Sinterverhalten hin getrimmt werden müssen. Dies lässt sich durch geeignete Mischungen von nanoskaligen und μm -Pulvern erzielen. In Abbildung 17 ist eine über eine solche Nanotechnologie hergestellte Zirkondioxidfolie gezeigt. Eine Anwendungsmöglichkeit solcher keramischer Folien ist, sie auf keramischen Substraten aufzulammern und bei einer geeigneten Porosität (keramische Membranen) oder dicht (Transfer-Beschichtungstechnik) zu sintern.

Anorganisch-organische Nanokomposite: Nanomere

Hybridmaterialien aus anorganischen Netzwerken verbunden mit organischen Komponenten wurden von Schmidt et al. seit 1976 [14] entwickelt und unter dem Namen Ormosile und Ormocere bekannt. Sie sind durch ein über den Sol-Gel-Prozess synthetisiertes Gerüst gekennzeichnet, bei dem über eine Si-C -Bindung organische Komponenten an die

ses Netzwerk gebunden werden. Damit wurden z. B. die ersten Hartschichten auf Plastikbrillengläsern auf den Markt gebracht [15]. Das anorganische Netzwerk wird dabei zur Festlegung der Struktur des Materials benutzt (Abbildung 15). Die für Ormosile und Ormocere typischen anorganischen Netzwerke bewirken Eigenschaften wie Sprödigkeit oder bringen additiv-elektronische Eigenschaften der jeweiligen Elemente in diese Werkstoffe mit ein. Die festkörperphysikalischen Eigenschaften anorganischer Strukturen, z. B. Brechzahlen, Halbleitereigenschaften oder mit der kristallinen Struktur verknüpften weiteren Eigenschaften, lassen sich jedoch mit diesem Prinzip nicht in die Hybridmaterialien integrieren. Wegen der Kleinheit der strukturellen Dimensionen dieser Werkstoffe sind sie jedoch in der Regel hoch transparent und finden auch deswegen Anwendung als transparente Beschichtungswerkstoffe.

Vor diesem Hintergrund lag es daher nahe, die Dimension der Strukturparameter so weit zu vergrößern, dass Kristallinität erzeugt wird, ohne jedoch die optischen Eigenschaften, z. B. die hohe Transparenz, zu beeinträchtigen. Dazu erschienen Nanopartikel besonders geeignet, weil sie nach der Rayleigh-Streuformel sehr wenig Licht streuen. Die Lichtstreuung ist der dritten Potenz des Teilchendurchmessers direkt und der vierten Potenz der einstrahlten Lichtmenge umgekehrt proportional. Darüber hinaus hängt sie noch von der Brechwertdifferenz zwischen Partikel und Matrix ab. Als Faustregel gilt, dass bei Durchmessern, die kleiner als $1/20$ der Wellenlänge des einstrahlten Lichtes sind, die Rayleigh-Streuung sehr klein wird.

Damit lassen sich Nanokomposite herstellen, die hoch transparent sind und die festkörperphysikalischen Eigenschaften der Nanopartikel mit in den Komposit übertragen. Dies können sehr unterschiedliche Eigenschaften sein, z. B. die hohe Härte keramischer Partikel für abriebfeste transparente Schichten, die Struktur einer Grenzfläche zur Polymermatrix, die dem Polymer neue Eigenschaften verleiht, aber auch nichtlineare optische sowie katalytische Eigenschaften oder Eigenschaften, die durch den Größeneffekt bedingt sind, wie single-domain-Phasen bei magnetischen Werkstoffen, die dann zum Superparamagnetismus führen. Werden polymerartige Matrices verwendet, dann lassen sich Verarbeitungsmöglichkeiten wie von Polymeren nutzen, z. B. Auflackierbarkeit oder thermoplastische Formgebung.

Anhand einiger Beispiele mag dies erläutert werden. Thermoplastische UV-härtbare Kleber spielen in vielen Bereichen eine wichtige Rolle. Im Zusammenhang mit der optischen Nachrichtentechnik ist die Ankopplung von Lichtleitfasern an optische Bausteine ein wichtiger Prozessschritt geworden. Die dafür verwendeten Kleber, PMMA-Epoxy-Copolymere, haben den Nachteil, dass sie sich mit der Wärme erweichen und zu Dejustierungen führen. Außerdem ist der thermische Ausdehnungskoeffizient relativ hoch und die Schrumpfung beim Aushärten ebenfalls. Durch die Einführung von nanoskaligen SiO_2 mit Partikelgrößen von etwa 6 nm mit einer Menge von ca. 20 Vol.-% ist es gelungen, einen Nanokompositkleber zu erhalten, der alle diese Nach-

teile nicht hat. Er lässt sich sehr rasch aushärten, schrumpft deutlich weniger und hat ein Kautschukplateau, das der Thermoplast ohne Filter nicht hat. Selbst über dem Transformationspunkt bleibt eine Restfestigkeit erhalten, die Dejustagen der Phaser-Chip-Kopplung vermeidet (Abbildung 16). Im Detail ist das in [16] beschrieben. Abbildung 18 zeigt die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme. Trotz des hohen Füllgrades ist eine hervorragende Transparenz bei der genutzten Wellenlänge im 1,5 µm-Bereich gegeben. Die Erzielung der ausgezeichneten Dispersion der Nanopartikel, die von Hause aus an der Oberfläche hydrophil sind und in der hydrophoben Matrix und zur Agglomeration neigen, gelingt mit einem Coating von Tetramethylammoniumhydroxid, so dass die Oberfläche der Nanopartikel hydrophob und damit die Agglomeration verhindert wird. Hinzu kommt, dass über den Einbau der Nanopartikel der Kleber ein Kautschukplateau erhält, das auch oberhalb des Transformationsbereiches des Polymeren eine Restfestigkeit von 20 % des Ausgangswertes bewirkt. Weiterhin werden der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Schrumpfung beim Härten des Klebers deutlich verringert.

Ein weiteres Beispiel sind holographische Prozesse auf der Basis von Polymernanokompositen. Werden Nanopartikel mit polymerisierbaren Gruppen oberflächenbeschichtet und in eine polymerisierbare polymerartige Matrix aus Oligomeren gegeben, so sind sie in dieser Matrix frei beweglich und können diffundieren. Durch den Schutz der Oberflächen mit organischen Gruppen, in diesem Falle polymerisierbare Epoxy- oder Methacryloxygruppen, wird wiederum die Agglomeration verhindert, d. h. die OH-Gruppen werden abgeschirmt. Gibt man einen Photokatalysator hinzu und belichtet, so werden die Teilchen miteinander verknüpft. Erfolgt eine Belichtung über eine Maske, so findet die Verknüpfung nur an den belichteten Stellen statt. Damit wird die Konzentration der Teilchen in diesen Bereichen abgesenkt, so dass aus den benachbarten Bereichen weitere Teilchen nachdiffundieren und ebenfalls miteinander verknüpft werden. Auf diese Art und Weise findet eine Aufkonzentration in den belichteten Stellen statt. Nach Wegnahme der Maske und flächiger Belichtung kann dieser Zustand fixiert werden. Haben die Teilchen einen höheren Brechwert als die Matrix (z. B. durch Verwendung von TiO₂ oder Tantaloxid u. ä.) so erhält man eine optische Information in einer solchen Schicht gespeichert (Abbildung 19). Dieser Prozess ist inzwischen so weit entwickelt, dass er nur wenige Sekunden dauert. Durch Zweiwellenmischen kann nun jede optische Information in solche Systeme gespeichert werden und es entstehen sehr stabile Volumenphasenhologramme.

Ein drittes Beispiel sind Hartschichten, die auf diese Art und Weise hergestellt werden können. So kann durch Einbringen von Boehmitnanopartikeln eine Matrix auf der Basis von Epoxysilanen durch die katalytische Aktivität dieser Teilchen (sie polyaddiert Epoxygruppen aneinander) zu einem kompakten anorganisch-organischen Netzwerk mit

eingelagerten Boehmitpartikeln verdichtet werden. Werden solche Schichten nasschemisch auf Oberflächen aufgetragen und thermisch bei 120°C ausgehärtet, so entstehen außerordentlich hohe Abriebsfestigkeiten, die sich durch ein Reibratexperiment (Taber Abrader Test nach DIN) von der Abriebsfestigkeit von Glas kaum unterscheiden (2 % Streulicht nach 1000 Zyklen). Dies bietet eine gute Ausgangsbasis für die Entwicklung von Kunststoffverschleißungen, die besonders für den Automobilsektor aufgrund der guten Gestaltungsmöglichkeiten, der Leichtigkeit und der Bruchsicherheit ein interessantes Potential aufweisen.

Die Herstellung dieser Nanopartikel ist in wesentlichen Stücken identisch mit dem Sol-Gel-Prozess, bei dem über Fällungs- oder Hydrolysereaktionen [8] kolloidale Teilchen hergestellt werden. Lediglich durch die Oberflächenmodifikation solcher Teilchen unterscheidet sich die sol-gel-basierte Nanopartikelroute vom klassischen Sol-Gel-Prozess. Mit dieser Oberflächenmodifizierung werden jedoch essentielle Verarbeitungsvorteile erzielt: Nur mit ihr ist es möglich, die Nanokomposite herzustellen und zu interessanten Werkstoffen weiter zu verarbeiten.

Fazit

Der Sol-Gel-Prozess ist eine interessante Methode zur Herstellung neuer intelligenter Werkstoffe, insbesondere in Form von Beschichtungen. Durch die Feinheit der Solpartikel sind optische Beschichtungen sowohl auf Glas als auch in Form von Nanokompositen möglich. Bei der Keramik ist über die Nutzung von Nanopartikeln ein wesentlicher prozesstechnischer Fortschritt erzielbar. Insbesondere, die Möglichkeit Nanopartikel auch in einer Matrix diffundieren zu lassen, lässt die Herstellung von Gradienten zu, wie



Abb. 17
ZrO₂-Grünfolie auf einer Polymerfolie, hergestellt über Foliengießen („Tape Casting“).

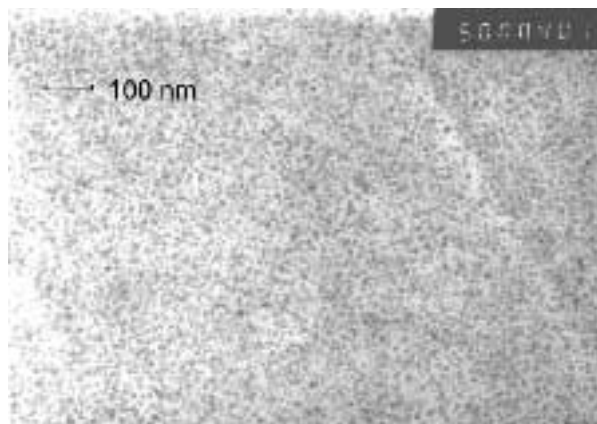


Abb. 18 TEM-Aufnahme eines Nanokompositenklers auf PM-MA-Epoxycopolymerbasis.

Sie z. B. bei der Holographie Eingang finden. Damit eröffnen sich große Anwendungspotentiale, die noch lange nicht erschöpft sind.

Zusammenfassung

Der Sol-Gel-Prozess ist eine chemische Synthesemethode für anorganische Sole (kolloidale Lösungen mit Nanopartikeln) oder anorganisch-organischen Precursor-Lösungen. Die Größenordnungen der anorganischen Solpartikel liegen im Nanometerbereich, weswegen der Sol-Gel-Prozess auch eine interessante Basis für chemische Nanotechnologien darstellt. Durch die Oberflächenmodifizierung mit organofunktionellen Gruppen können sogenannte organomodifizierte Partikel hergestellt werden, die im Gegensatz zu ladungsstabilisierten Solen nicht mehr irreversibel agglomerieren und zur Herstellung von Nanokompositen, optischen Werkstoffen, Hartbeschichtungen auf Kunststoffen und neuen keramischen Prozessen verwendet werden können. Beispiele hierfür sind reflektierende und antireflektierende dielektrische Schichten auf Glas, SiC-Keramiken mit exzellentem Sinterverhalten, Nanokomposite für die optische Datenspeicherung und die Holographie.

Summary

The sol-gel process is an interesting route to prepare inorganic and inorganic-organic sols. These sols, in general, consist of colloidal nanoparticles or oligomers and are stabilized by electrical charges or functional groupings in order to avoid uncontrolled agglomeration. By appropriate processing, many interesting materials such as coatings on glasses and plastics, ceramics or materials for optics, data storage and information technologies can be fabricated.

Literatur

- [1] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Boston, 1990.
- [2] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*. J. Wiley & Sons, New York, 1979.
- [3] H. Dislich, „Angew. Chem.“ 1971, 363.
- [4] O. Stern, *Z. Elektrochem.* 1924, 508.
- [5] M. Mennig, G. Jonschker and H. Schmidt, *SPIE Proc. Sol-Gel Optics: Sol-gel derived thick SiO₂ coatings and their thermomechanical and optical properties*, Band 1758, 1992, 125.
- [6] R. Naß and H. Schmidt, *Deutsche Keramische Gesellschaft e. V.: Ceramic Powder Processing Science* (Hrsg.: H. Hausner, G. L. Messing und S. Hirano.), Köln, 1989.
- [7] C. Sanchez, oral presentation in *Organic/Inorganic Polymer Systems: Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites made via sol-gel chemistry*, Division of Polymer Chemistry, Inc., American Chemical Society, 1995.
- [8] H. Schmidt, *KONA Powder and Particle*: „Relevance of sol-gel methods for synthesis of fine particles“, No. 14, 1996, 92 – 103.
- [9] H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer, Berlin, 1988.
- [10] M. Mennig, M. Schmitt, T. Burkhart, U. Becker, G. Jung and H. Schmidt, *SPIE Sol-Gel Optics III*: „Gold colloids in sol-gel-derived SiO₂ coatings on glass and their linear and nonlinear optical properties“, Vol. 2288, 1994, 130 – 139.
- [11] H. Kozuka, H. Kuroki and S. Sakka, *JNCS: The change of flow characteristics of Si(OC₂H₅)₄ Solutions in the course of sol-to-gel conversion*, 107, 1988, 120 – 122.

- [12] R. Naß, S. Albayrak, M. Aslan and H. Schmidt, in: *Advances in Science and Technology 11: Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies*, 1995, 47 – 54.
- [13] D. Burgard, R. Naß and H. Schmidt, *Mat. Res. Soc., Symp. Proc.*: Synthesis and colloidal processing of nanocrystalline (Y₂O₃ stabilized) ZrO₂ powders by a surface free energy controlled process, 432, 1997, 113.
- [14] H. Schmidt und H. Scholze, *Deutsches Patent DE 27 58 415 C2*: Verfahren zur Herstellung von porösen Kieselsäureheteropolykondensaten und deren Verwendung als Membranen oder Adsorbentien, 28.12.1977.
- [15] H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp and K. Deichmann, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*: Development of organic-inorganic hard coatings by the sol-gel process, 1988, 651-660.
- [16] M. Mennig, H. Schmidt, G. Jonschker und V. Gerhard, *US-Patent Nr. 5,910,522*: Kompositklebstoff für optische und optoelektronische Anwendungen mit besonderen mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften, 08.06.1999.

Der Autor



Prof. Dr. Helmut Schmidt studierte Chemie an der Technischen Universität München. Nach dem Diplom 1969 und der Promotion 1973 folgten Postdoktorandenaufenthalte an der Freien Universität Berlin sowie der Northwestern University Evanston, Illinois/USA. 1975 – 1990 war er am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung beschäftigt, wo er 1981 zum Geschäftsführer ernannt wurde. 1983 – 1986 war er Mitglied des Senats der Fraunhofer-Gesellschaft, 1984 übernahm er die Leitung der Sektion Neue Materialien und Verfahren, 1986 wurde er Direktor des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung. 1990 nahm er einen Ruf als Professor für Materialwissenschaften und Direktor des Instituts für Neue Materialien (INM), Saarbrücken an. Zu seinen Forschungsschwerpunkten gehören Sol-Gel-Techniken für Gläser, Keramiken und Nanokomposite; die Synthese von Nanopartikeln, Beschichtungstechniken, Mikrosystemtechnik. Prof. Schmidt ist Autor zahlreicher Veröffentlichungen und Inhaber von über 100 Patenten.

Korrespondenzadresse: Prof. Dr. Helmut Karl Schmidt, Institut für Neue Materialien Im Stadtwald, Geb. 43, 66123 Saarbrücken
Tel.: +49-681-9300-313/314,
Fax: +49-681-9300-223
E-Mail: schmidt@inm-gmbh.de,
<http://www.inm-gmbh.de>