

# **F Nanopartikel über chemische Synthesen und ihre Verwendung in polymerartigen Matrices**

Prof. Dr. Helmut Schmidt, Saarbrücken

# Nanopartikel über chemische Synthesen und ihre Verwendung in polymerartigen Matrices

## 1. Einleitung

Nanopartikel stellen eine interessante Art der Materie dar, da sie sich im Bereich zwischen Molekülen und makroskopischen Materialien bewegen. Vergleicht man z. B. ein Partikel mit 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser mit einem Partikel von 10 nm Durchmesser, so verändert sich das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Atomen im Volumen (auf die gleiche Masse an Material bezogen) nicht um den Faktor  $10^3$ , sondern um den Faktor  $10^9$ . Da Atome oder Ionen an der Oberfläche eines Materials immer andere Eigenschaften haben als eingebettet im Volumen, lässt sich daraus schließen, dass Nanopartikel in der Summe komplett andere Eigenschaften aufweisen müssen, wie sich schon aus dieser rein statistischen Betrachtung ergibt. Hinzu kommt, dass zusätzlich noch Quanteneffekte auftreten können, die durch die „Einschränkung des Raumes“ verursacht werden. Diese Eigenschaftsänderungen waren und sind immer noch im Mittelpunkt vieler wissenschaftlicher Untersuchungen, seit von Gleiter dies an metallischen nanostrukturierten Verbindungen nachgewiesen wurde [1]. Wie sich die Dominanz der Oberfläche, die gleichzeitig Grenzfläche ist, auswirken kann, zeigt die Umsetzung von Nanopartikeln mit Säuren wie z. B. beim Aluminiumoxid oder Boehmit. Es lassen sich sogenannte kolloidale Salze herstellen, d. h. die Oberflächenatome von Nanopartikeln reagieren praktisch analog der Ionen in Lösung. So wurde beispielsweise bei einem „Boehmitacetat“ die gleiche Verschiebung der Carbonylfrequenz zu niedrigen Wellenlängen gefunden wie im Aluminiumacetat [2]. An Zirkondioxidnanopartikeln wurden Komplexbildungen mit  $\beta$ -Diketonen gefunden, bei denen die Carbonylgruppe die gleiche Verschiebung aufweist wie die entsprechenden Alkoxydkomplexe [3].

Aus diesen wenigen Fakten folgt schon, dass es möglich ist, auf den Oberflächen von Nanopartikeln chemische Reaktionen durchzuführen, die denen der Ionenchemie nahe kommen. Damit eröffnet sich eine interessante Perspektive, sogenannte Hybridnanopartikel herzustellen, deren Kern zwar noch das Nanoteilchen darstellt, deren Oberfläche aber reaktiv ist und die über die nun zur Verfügung stehenden chemischen Bindungen mit einer Vielzahl von Reaktivitäten ausgestattet werden können. Durch die aufgezeigten Möglichkeiten, an der Oberfläche anzuknüpfen, kann nun auch die Bindungsstärke zur Oberfläche sehr präzise eingestellt werden, d. h. neben den genannten koordinativen und Komplexbindungen lassen sich auch Säure-Base-Beziehungen oder auch kovalente Bindungen an die Oberfläche knüpfen. Im Gegensatz zu den aus der keramischen Verfahrenstechnik bekannten Oberflächenmodifikatoren, die in der Regel aus oligomeren Verbindungen bestehen, die über

schwache Wechselwirkungen an der Oberfläche, aber durch eine Vielfachbindung funktioneller Gruppen an den Polymeren durchaus zu stabilen Verbindungen führen, besteht mit dem neuen Konzept die Möglichkeit, auch kleine Moleküle an die Oberfläche von Nanopartikeln anzubinden. Dies ist von großer Bedeutung, da kleine Moleküle wenig zum Volumen der Nanopartikel beitragen und deren Charakter nicht komplett ändern wie das bei einer Oligomerbeschichtung der Fall wäre. Dieses Konzept, das unter der Bezeichnung SMSM-Konzept inzwischen bekannt ist (Small Molecule Surface Modification) bietet nun die Möglichkeit, die Oberflächenchemie von Nanopartikeln verschiedensten verfahrens- und werkstofftechnischen Anforderungen anzupassen. Oberflächen können reaktiv oder inert gestaltet oder mit Säuren- und Basenfunktionen ausgestattet werden.

## 2. Partikelsynthese

In Bild 1 sind die Grundprinzipien der kolloidchemischen Ansätze zur Herstellung von Nanopartikeln aufgezeigt. Eine zunächst relativ überschaubare Basis stellt die Fällung in Lösung dar. Dabei ist die Keimbildungsrate (rechts oben im Bild) im Wesentlichen von der freien Enthalpie der Keimbildung und der freien Enthalpie der Diffusion bestimmt. Von entscheidendem Einfluss ist allerdings auch die freie Oberflächenenthalpie des Keimes, da diese über dessen Stabilität entscheidet. Die freie Oberflächenenthalpie ist von den thermodynamischen Randparametern des Systems abhängig. In einem gegebenen System bei Konstanzhaltung aller Parameter (diese Annahme kann bei der Keimbildung getroffen werden, da sich Konzentrationen und Art der sich in der Lösung befindenden Moleküle sowie das Lösungsmittel in dieser Zeit nicht ändert) lässt sich die Keimbildungsrate durch die Größe  $\sigma$  beeinflussen, und zwar dann, wenn zum keimbildenden System Moleküle mit einer starken Wechselwirkung mit der Oberfläche des gebildeten Keimes auftreten. Ein ähnlicher Formalismus lässt sich für das Wachstum eines kleinen Partikels an der Oberfläche anwenden, wobei die freie Energie der Nukleation in die freie Energie der Kristallisation oder des amorphen Wachstums übergeht. Die Wirkung oberflächenaktiver Komponenten ist jedoch praktisch die gleiche. Über die Wechselwirkung der Oberflächenmodifikatoren lässt sich nun das Wachstum ganz verhindern, in seiner Geschwindigkeit reduzieren oder in den meisten Fällen ein Zusammenwachsen der Partikel verhindern. Dies lässt sich auch verhindern, wie es in der Sol-Gel-Chemie üblich ist, wenn man auf der Oberfläche Ladungen erzeugt und damit das System weit weg vom isoelektrischen Punkt fährt. Der prozesstechnische Nachteil jedoch ist, wenn z. B. aus Gründen der Praktikabilität die Ladung abgebaut wird, man eine rasche Koagulation, ein Zusammenwachsen und damit eine nicht reversible Agglomeration erhält. In Bild 1 sind weiterhin die verschiedenen Einflussmöglichkeiten der Oberflächenmodifikation auf

die Partikeleigenschaften dargestellt. Dabei sind zwei Faktoren von wichtiger Bedeutung. Einmal der Einfluss auf das  $\zeta$ -Potenzial, der in zweifacher Hinsicht möglich ist. Durch die Substitution von pH-aktiven Gruppen (z. B. OH-Gruppen) durch pH-inaktive Gruppen kann die Höhe des  $\zeta$ -Potenzials geändert werden ohne die Lage des Neudurchgangs zu verändern. Durch die Oberflächenmodifikation von Gruppen mit pH-aktiven Eigenschaften lässt sich Höhe und Lage des  $\zeta$ -Potenzials und damit der stabilen Bereiche verändern. Beide Faktoren sind für die weitere Prozesstechnik mit Nanopartikeln von entscheidender Bedeutung.

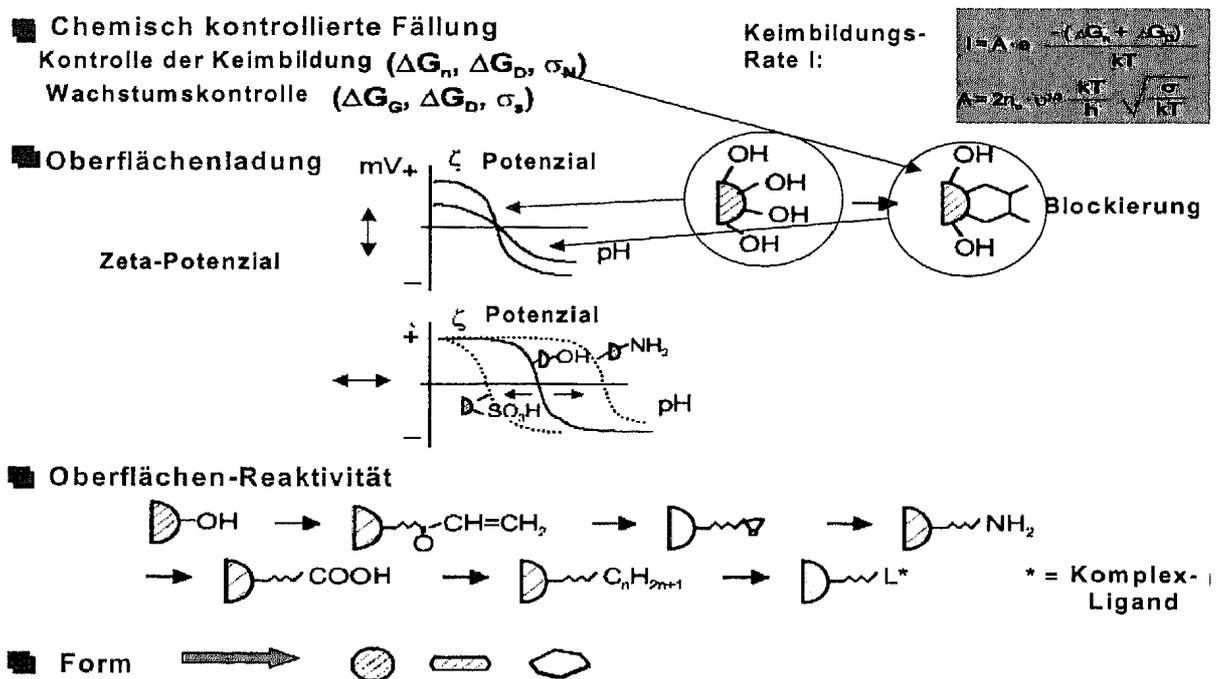


Bild 1: Kolloidchemische Prinzipien bei der chemischen Nanopartikelsynthese

Aufbauend auf den genannten Prinzipien, ist es nun möglich, Nanopartikelsynthesen unter kolloidstabilisierenden Bedingungen durchzuführen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, müssen Kolloide grundsätzlich durch elektrische Ladungen an der Teilchenoberfläche in Lösung stabilisiert werden. Ausnahmen sind z. B.  $\text{SiO}_{2n}$ -Kolloide in wässrigen Lösungen. Wenn die über adsorbierte Wassermoleküle erzielte Oberflächenbelegung mit einer wässrigen Phase kompatibel ist, dann besteht kein Grund zur Agglomeration, da in diesem Fall die freie Grenzflächenenthalpie zur wässrigen Phase ein Minimum darstellt. In der Regel jedoch ist dies nicht in dem Maße der Fall, so dass durch das Aufbringen von Ladung die Kolloide stabilisiert werden müssen. Dazu kann die Wahl des pH-Wertes (elektrostatische Stabilisierung) alleine oder mit einer zusätzlichen Oberflächenbelegung bei gleichzeitiger richtiger Wahl des

pH-Wertes herangezogen werden (elektrosterische Stabilisierung). Während die elektrostatische Stabilisierung in aller Regel bei Wegfallen der Stabilisierungsbedingungen aus der DLVO-Theorie bzw. nach Stern [4] zu einer Aggregation, Agglomeration oder Gelbildung führt, die in vielen Fällen nicht reversibel ist (z. B. Oxiden, die chemische Bindungen eingehen), kann bei der elektrosterischen Stabilisierung durch die Auswahl der Oberflächengruppen eine irreversible Agglomeration verhindert werden. Beim Eintrag in Lösungsmittel können derart hergestellte Pulver wieder vollständig redispersiert werden. Für die Anwendung sind viele oxidische Materialien von Interesse, fallen jedoch beim Fällungsprozess vielfach nicht in kristalliner Form an, sondern müssen nachkristallisiert werden. Dies kann in aller Regel sehr elegant durch eine Hydrothermalbehandlung oder Hydrothermalnachbehandlung erfolgen [5]. So gelingt es z. B. Zirkondioxid, das bei einem Fällungsprozess quasi nicht kristallin anfällt, durch eine hydrothermale Nachbehandlung in gut kristallisierter Form zu erhalten. Die dafür entwickelte kontinuierlich arbeitende Anlage [6] ist in Bild 2 dargestellt.

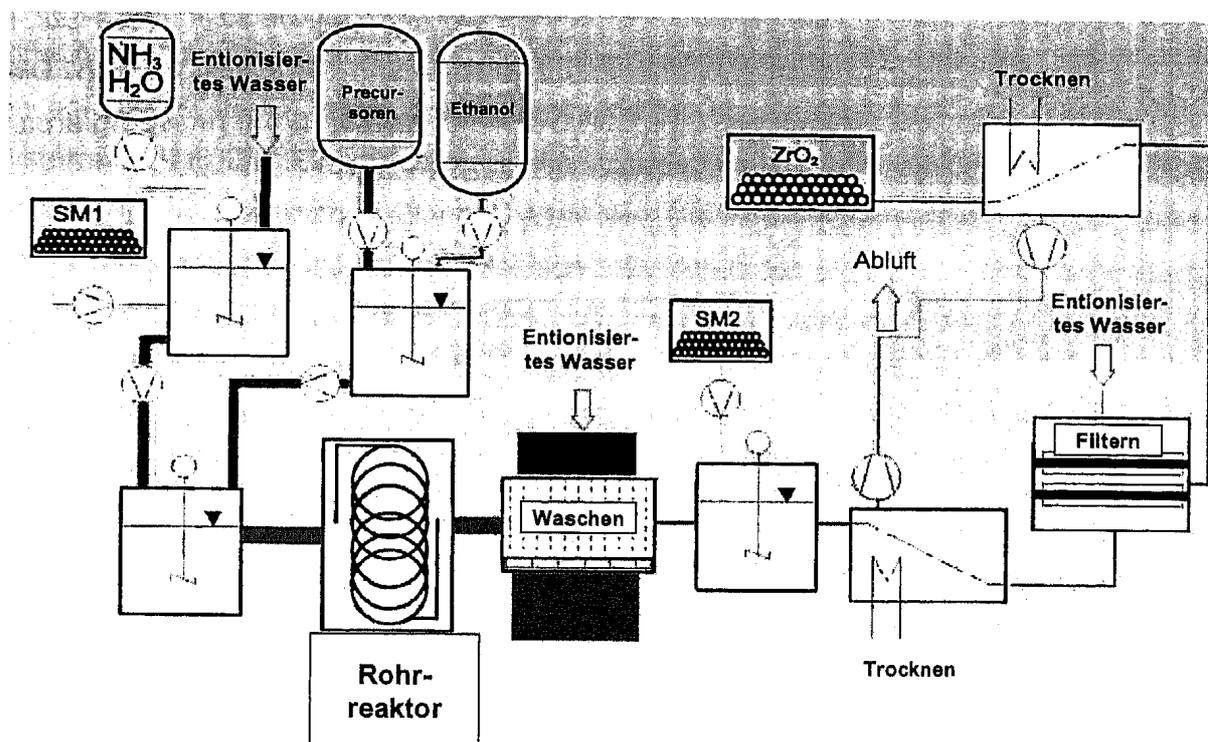


Bild 2. Herstellung von gefällten Nanopartikeln mit einem kontinuierlich arbeitenden Rohrreaktor

Die kontinuierlich arbeitende Hochdrucksynthese hat als Kernstück einen Rohrreaktor, bei dem Druck und Temperatur exakt kontrolliert werden. Der Fällungsprozess erfolgt in einem Rührkesselreaktor, bei der zur Verhinderung der Agglomeration ein Oberflächenmodifikator zugegeben wird, der mit SM 1 gekennzeichnet ist. Im Falle von  $ZrO_2$  haben sich Ölsäureester als sehr wirksam erwiesen, die als Schutzkolloid fungieren. Nach der Fällung ist das

Produkt nanokristallin (6-10 nm Durchmesser) und röntgenamorph. Beim Durchlauf durch den Rohrreaktor erfolgt eine Kristallisation ohne Größenveränderung, so dass eine gut kristallisierte Suspension erhalten wird. Durch Einstellung eines pH-Wertes nahe am isoelektrischen Punkt erfolgt eine Flokulation (redispersible Aggregation), die es erlaubt, das Produkt zu waschen und zu filtrieren. Bei diesem Schritt wird auch der Ester von der Oberfläche entfernt. Als nächster Schritt wird durch die Zugabe eines zweiten Modifikators SM 2 (hier haben sich höhere Carbonsäuren wie Di- oder Trioxadecansäuren bewährt) eine „Ummodifizierung“ durchgeführt. Nach einem Vortrocknungsschritt und einem weiteren Waschprozess wird das Produkt filtriert und kann nun als Paste weiterverarbeitet oder zu einem leicht agglomerierten Pulver getrocknet werden. Diese Pulver sind dank ihrer Oberflächenmodifizierung sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln redispersierbar und können auch in Polymere eincompoundiert werden. In Bild 3 sind einige über diesen Prozess hergestellte nanokristalline Pulver gezeigt. Am Beispiel des Indiumzinnoxids (ITO) ist dargestellt, wie gut kristallisiert die Pulver sind, da die Dichte von 6,4 praktisch der kristallinen Dichte von ITO entspricht. Andere Beispiele sind FTO, fluordotiertes Zinnoxid, Zirkondioxid und Rutil. In der Zwischenzeit sind etwa 30 verschiedene Zusammensetzungen hergestellt worden. Die Verfahrenstechnik für Zirkondioxid wurde auf eine Kapazität von 25 kg/8 h redispersierbares oberflächenmodifizierbares Produkt aufgebaut.

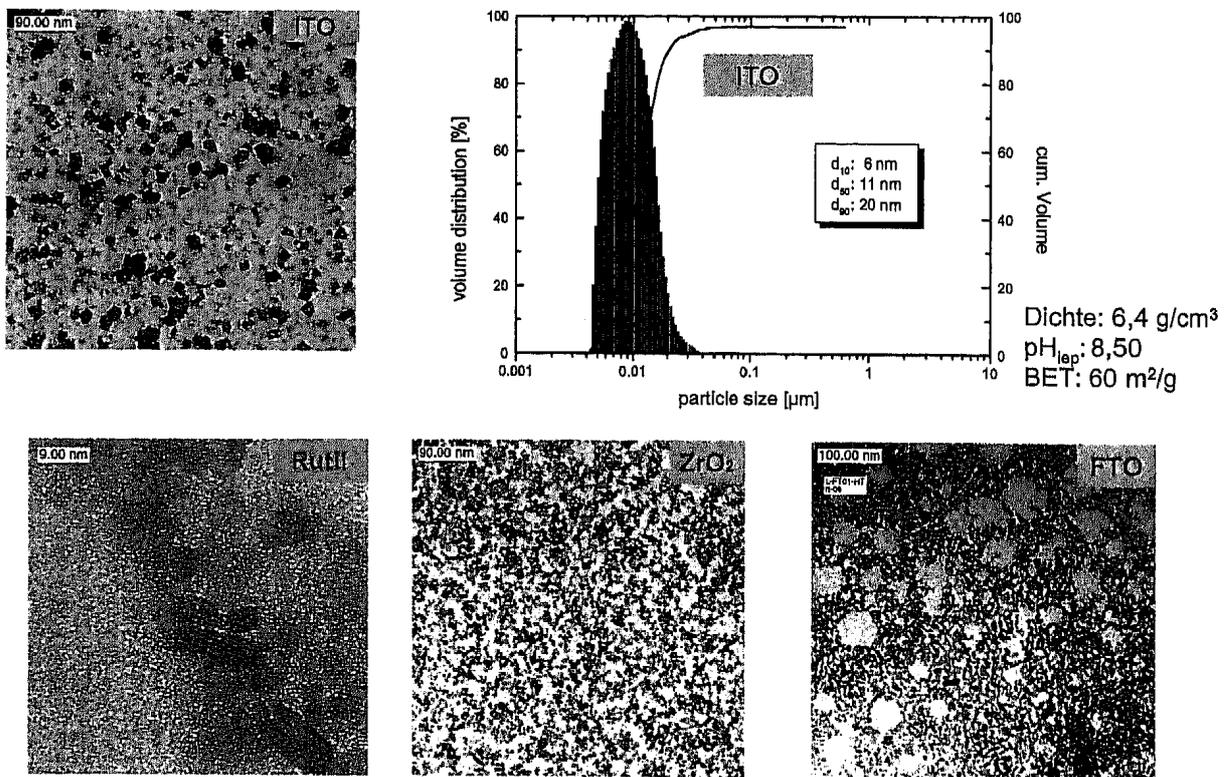


Bild 3. Beispiele für agglomeratfreie Nanopartikel

### 3. Nanokomposite

Die Dispergierung von Nanopartikeln in polymerartigen Matrices führt zu Nanokompositen. Dabei ist es hilfreich, zwischen Beschichtungswerkstoffen und Kompaktmaterialien zu unterscheiden, und zwar aus dem einfachen Grund, weil Beschichtungswerkstoffe in der Regel flüssig aufgetragen werden. Dies führt zu der Möglichkeit, die Dispergierung in flüssiger Phase durchzuführen. Bei Kompaktwerkstoffen sind im Polymerbereich die Thermoplaste die wichtigste Gattung, da sie thermoplastisch verformbar sind und verschiedensten Formgebungsprozessen unterworfen werden können. Der Eintrag in die Matrix kann daher in aller Regel nicht über die Lösungsphase, sondern über eine Schmelzphase oder eine viskose Phase erfolgen, so dass Kompoundierungsprozesse erforderlich werden.

#### Beschichtungen

Beschichtungswerkstoffe auf Nanokompositbasis sind in der Zwischenzeit weit verbreitet. Über die Nanokompositierung lassen sich interessante Eigenschaften wie z. B. besonders hohe Abriebsfestigkeiten erzielen. So konnte gezeigt werden [7], dass die Abriebsfestigkeiten solcher Systeme durch die Nanokompositierung deutlich über den nanopartikelfreien Systemen liegt. Der Einbau weiterer chemischer Funktionen in solche Beschichtungswerkstoffe führt zu zusätzlichen Eigenschaften wie Niedrigenergieoberflächen oder Korrosionsschutz. Wie in [8] gezeigt wurde, lässt sich z. B. durch den Einbau von photokatalytisch wirksamen Nanopartikeln in Polymermatrices oder Hybridmatrices eine Gradientenschicht erzeugen, die darauf beruht, dass Komponenten mit perfluorierten Seitenketten an die Oberfläche „gezogen“ werden. Dies lässt sich mit Nanopartikeln, die mit Fluorsilanen gecoatet sind, realisieren. Eine Dekompatibilisierung der fluorierten Nanopartikel, die beim Trocknen der Schicht auftritt, führt zu einer thermodynamischen lateralen Phasenseparation. Dies ist in Bild 4 schematisch gezeigt. In Bild 5 ist das Verhalten einer solchen Schicht bei Lichteinwirkung gezeigt.

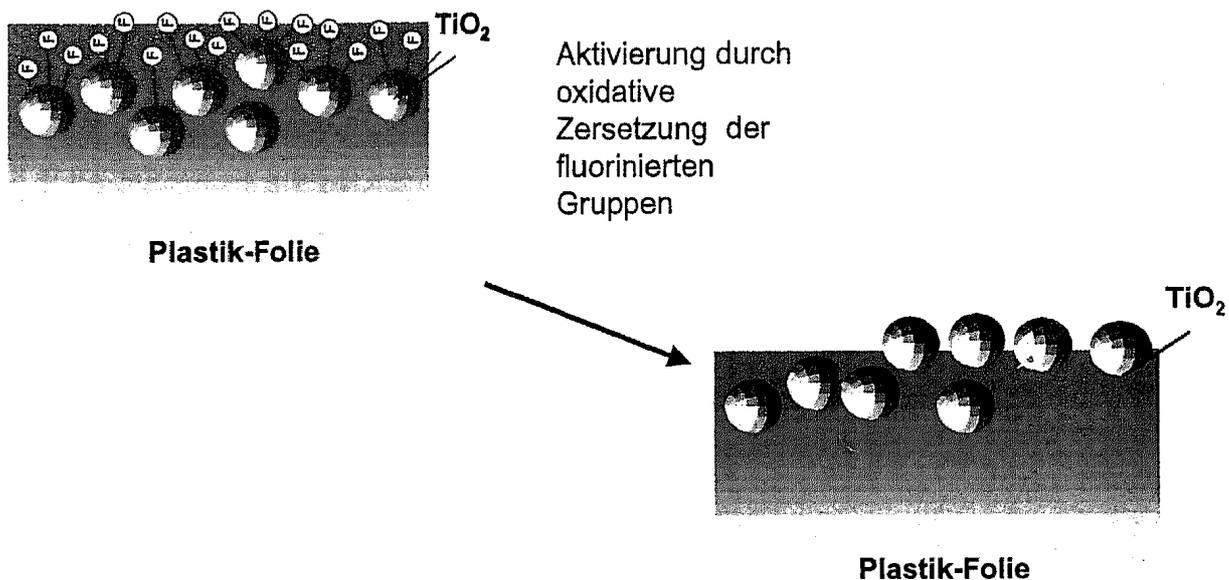


Bild 4. Prinzip der selbstorganisierenden photokatalytische Schichten

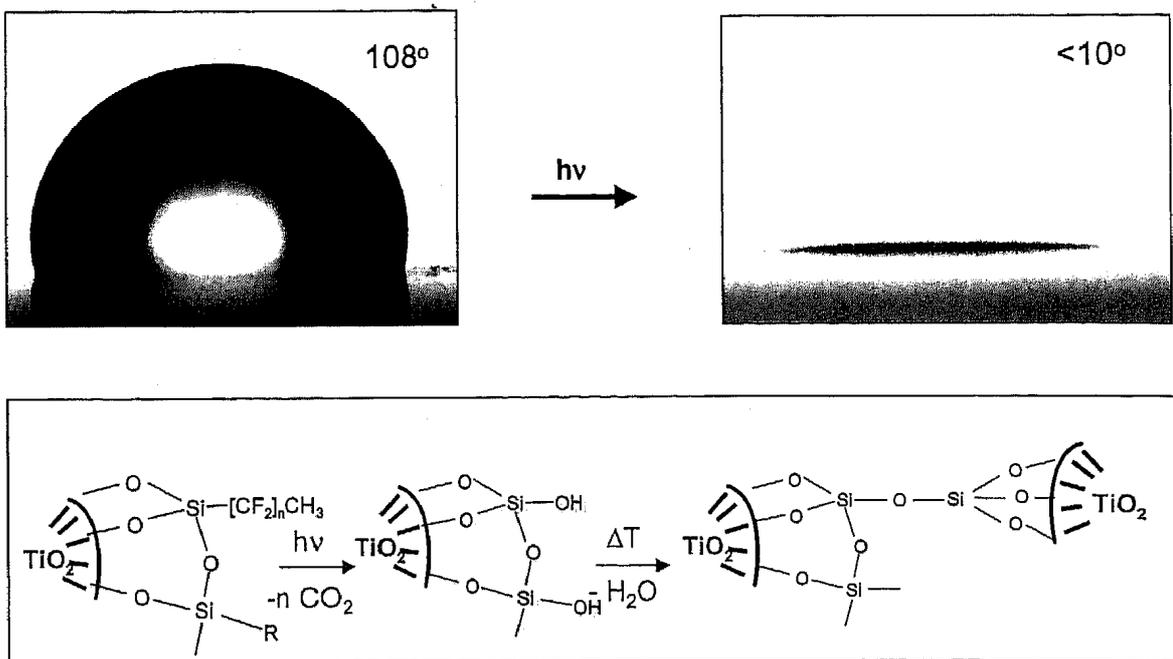


Bild 5. Aktivierung der oberflächenmodifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel durch photokatalytische Oxidation der Seitenketten

Durch die fluorinierte Oberfläche bildet sich mit einem Wassertropfen ein Grenzwinkel von  $108^\circ$ , bei fluorfreien Systemen dagegen nur von etwas über  $90^\circ$ . Während bei dem fluorierten System nach einigen Stunden Lichteinwirkung der Grenzwinkel auf  $< 10^\circ$  zurückgeht, tut

er das bei nichtfluorierten Systemen nicht. Der postulierte Mechanismus ist ebenfalls in Bild 5 gezeigt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Grenzwinkelerhöhung durch die Wegoxidation der perfluorierten Seitenketten erfolgt, so dass die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche aktiv wird. Bei nichtfluorierten Systemen erfolgt eine Degradation des gesamten Films, aber erst nach längerer Lichteinwirkung. Die Gradientenbildung wurde durch Glanzwinkelmessungen über EDX sowie über SIMS (Profil-Messungen) nachgewiesen [9].

Mit diesem Prinzip lassen sich nun photokatalytische Schichten auf viele Substrate, auch auf Kunststoffe „auflackieren“.

Die photoinduzierte Diffusion von Nanopartikeln in Schichten ist ein anderes Prinzip zur Nutzung der Funktion von Nanopartikeln [10]. Dabei wurde von der Idee ausgegangen, dass Nanopartikel, die eine polymerisierbare Gruppe als Oberflächenmodifikation aufweisen, durch einen UV-Polymerisationsprozess mit Photoinitiatoren vernetzt werden können. Durch die Vernetzung verlieren die Nanopartikel ihre ursprüngliche Identität und erzeugen damit eine chemische Potenzialsenke, die die unvernetzten Nanopartikel in der Umgebung zu einer Diffusion in diese Senke veranlasst. Dort angekommen, werden sie ebenfalls vernetzt. Dieser Vorgang findet in nicht stark vernetzten Matrices statt, da sonst die Diffusionskoeffizienten zu niedrig sind [11]. Belichtet man nun mit einer Maske oder über einen Zweiwellenmischprozess, so gibt es eine Aufkonzentration der Nanopartikel in den belichteten Zonen und durch die Ausnutzung der hohen Brechwerte keramischer Nanopartikel (Zirkondioxid oder Tantalpentoxid) lassen sich holographische Prozesse durchführen. Das Prinzip dieses Prozesses und die Anfertigung eines holographischen Gitters ist in Bild 6 dargestellt. In Bild 7 ist die Anfertigung von holographischen Gittern oder Fresnellinsen über einen Zweiwellenmischprozess dargestellt, der sich für die Fresnellinse der Mischung einer planaren und einer konzentrischen Welle bedient. Mit diesen Systemen sind technologische Prozesse zur Herstellung von Diffusern für die Displaytechnik entwickelt worden.

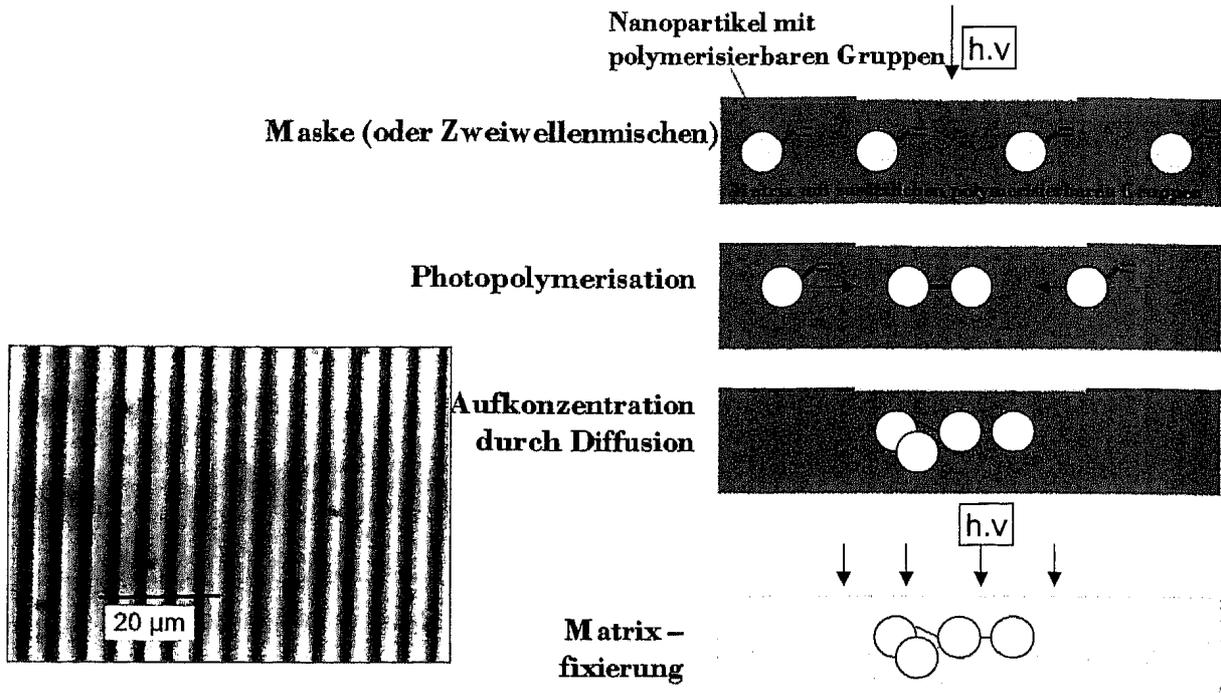


Bild 6. Das Konzept der photoinduzierten Nanopartikel-Diffusion [12]

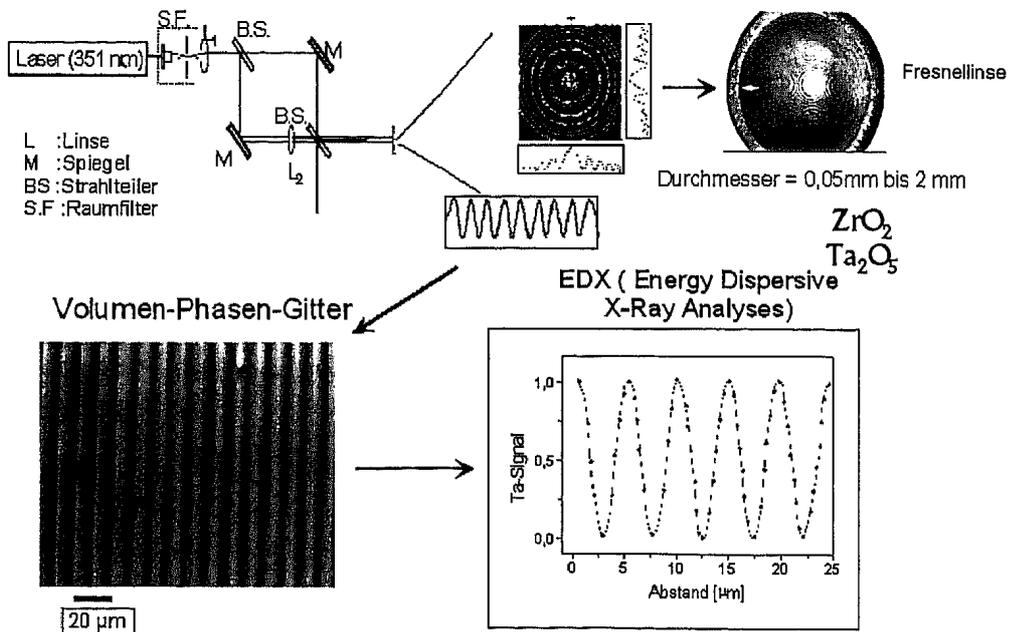


Bild 7. Fresnel-Linsen- und Gitterherstellung über diffundierende Nanopartikeln [11]

### Kompakte Werkstoffe

Die Wirkung von Nanopartikeln in Polymeren beruht auf unterschiedlichen Prinzipien. Einmal ist die „Materialeigenschaft“ des Nanopartikels von Bedeutung. Dies ist insbesondere bei optischen Werkstoffen von Interesse, wenn die festkörperphysikalischen Eigenschaften des

Partikels genutzt werden. Zum anderen ist jedoch auch die Grenzfläche ein wichtiges „Element“. Wie in Bild 8 gezeigt wird [13], ist die Grenzfläche eines Polymers in der Regel in seiner Struktur nicht identisch mit den Nichtgrenzflächenbereichen. Wie im Bild gezeigt ist, wird der Grenzflächenanteil schon bei sehr geringen angenommenen „Schichtdicken“ der Grenzfläche als Funktion des Durchmessers der Nanopartikel und des Anteils sehr groß.

### A: Volumenanteil Grenzschicht am Gesamt-Matrixvolumen

$$A = [f/v(1-f)] \cdot (V-v) \cdot 100$$

f: Füllstoffgehalt,  $d = 2r$ : Partikelgröße, g: Grenzschichtdicke

$$v = 4/3\pi r^3, V = 4/3\pi(r+g)^3$$

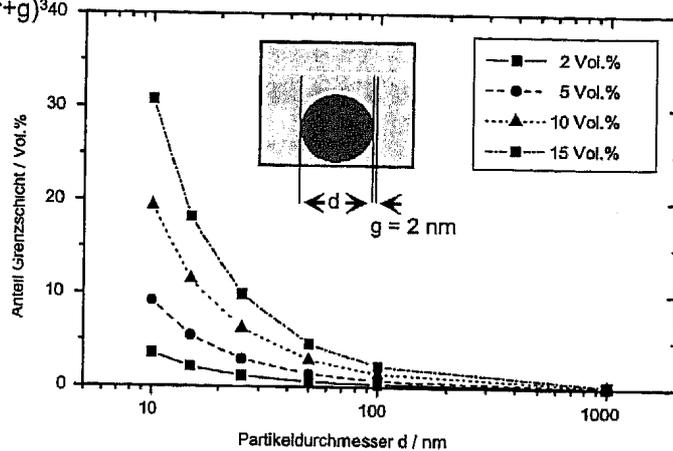
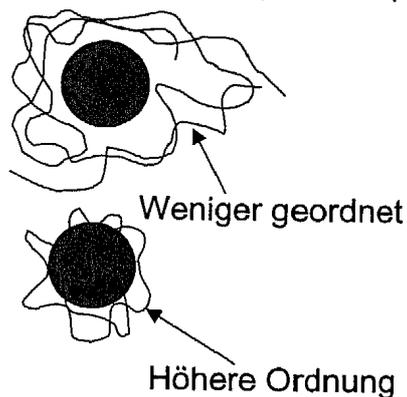
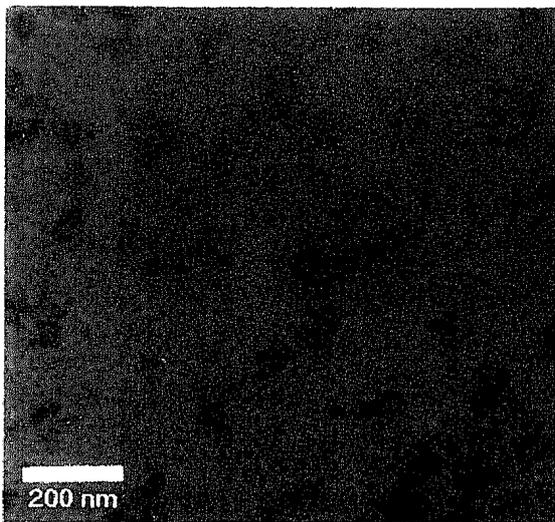
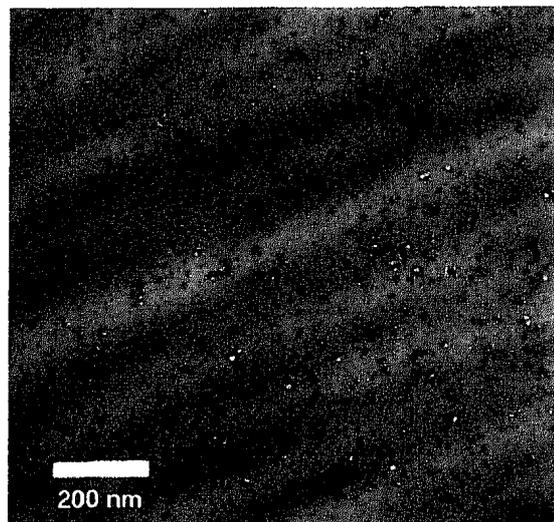


Bild 8. Grenzschichten in Nanokompositen

Es ist daher gerechtfertigt, von grenzflächenbestimmten Materialien zu sprechen. Daraus resultiert, dass sich die Eigenschaften von Nanokompositen nicht linear mit dem Anteil des Nanopartikels und dessen Eigenschaften verändern, sondern eine Grenzflächenphase zunehmend an Einfluss gewinnen kann. Untersuchungen an PMMA haben gezeigt, dass zu einer guten Dispergierung der Nanopartikel ein Oberflächenmodifikator erforderlich ist. Dazu wurden Compoundierversuche im Zweiwellenextruder durchgeführt. Die Compoundierung erfolgte mit und ohne Methacryloxysilan als Oberflächenmodifikator, jeweils unter identischen Bedingungen. Während es ohne Oberflächenmodifikator nicht gelingt, eine homogene Dispergierung zu erzeugen, gelingt dies mit dem Oberflächenmodifikator sehr gut (Bild 9). Ähnliche Ergebnisse wurden in anderen Polymermatrices wie z. B. bei Polyimiden mit  $\text{SiO}_2$  oder bei Polyurethanen mit  $\text{ZrO}_2$  erhalten. Nur durch die Verwendung geeigneter Oberflächenmodifikatoren ist eine Compoundierung möglich. Der Nachweis, dass zur Veränderung der Polymereigenschaften die Grenzfläche eine wichtige Rolle spielt, zeigt die Untersuchung



TEM-Aufnahme: 5 Vol.% 10 nm  $\text{SiO}_2$   
ohne OF-Modifikator



TEM-Aufnahme: 5 Vol.% 10 nm  $\text{SiO}_2$   
mit OF-Modifikator (Methacrylsilan)

Bild 9.  $\text{SiO}_2$  in PMMA-Matrix: Polymerisation in Gegenwart dispergierter Nanopartikel

des Einflusses der Partikelgrößen auf thermomechanische Eigenschaften (s. Bild 10). Dazu wurden PMMA-Nanokomposite mit Partikelgrößen von 250 und 10 nm verglichen, wobei jeweils der identische Volumenanteil verwendet wurde. Während bei den 250 nm großen Partikeln zur ungefüllten Matrix praktisch kein Unterschied im Hinblick auf Speichermodul und Dämpfung zu finden ist, sieht man bei den kleinen Partikelgrößen einen sehr deutlichen Unterschied, z. B. in der Ausbildung eines Kautschukplateaus.

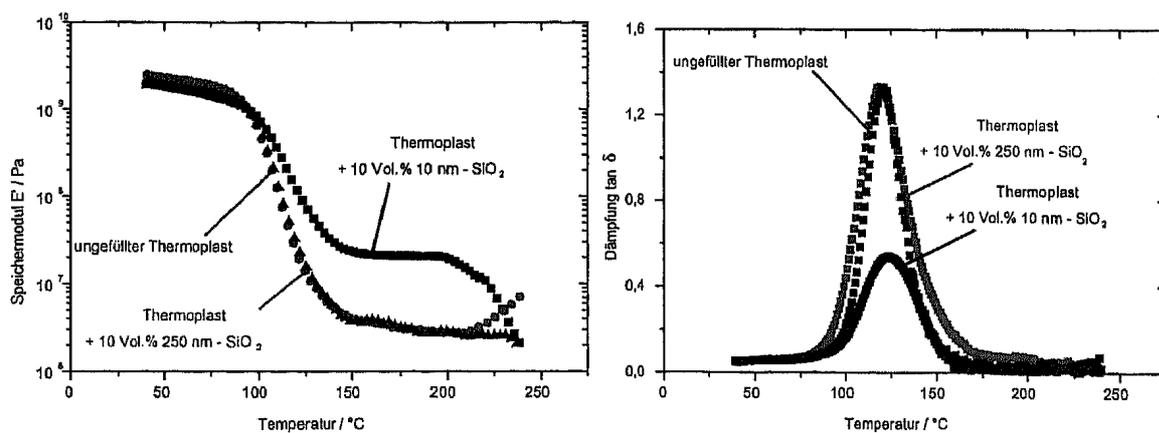
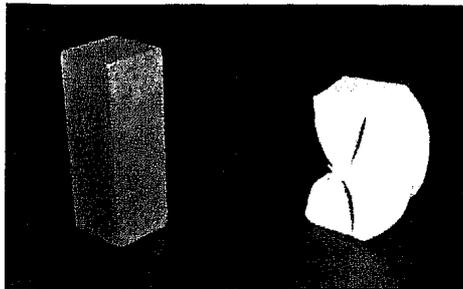


Bild 10. Einfluss der Teilchengröße von Nanopartikeln auf das thermomechanische Verhalten eines PMMA-Nanokomposits

In Bild 11 ist ein Druckversuch bei 100 Megapascal dargestellt, bei der ein Polyurethanformkörper gefüllt mit 8 nm  $\text{ZrO}_2$  und ungefüllt verglichen wird. Wenn der gefüllte Formkörper den

Druckversuch ohne Probleme übersteht, ist beim nicht gefüllten Formkörper eine deutliche Verformung zu bemerken. Dies zeigt, dass bereits mit niedrigen Füllstoffmengen, in diesem Fall kugelförmiges Zirkondioxid, eine deutliche Verbesserung des mechanischen Verhaltens erzielt werden kann.

Druckversuch 100 MPa bei 23 °C



PU-Formkörper  
+ 5 Gew.% 8 nm-ZrO<sub>2</sub>

PU-Formkörper  
ungefüllt

Bild 11. Vergleich von gefüllten und ungefüllten PU-Werkstoffen im Druckversuch

#### 4. Schlussfolgerung

Nanokomposite in polymerartigen Matrices sind von Interesse, weil sich eine interessante Möglichkeit zur Veränderung von Polymereigenschaften gibt. Dies rührt nicht nur aus der Tatsache der additiven Beeinflussung her, sondern die Eigenschaften der Partikel (z. B. Brechzahl,

elektronische Eigenschaften) und die Eigenschaften der Grenzfläche müssen hinzugezählt werden. Für die Nutzung dieser Eigenschaften ist in der Regel eine homogene Dispergierung in der Matrix erforderlich. Dazu ist die Einstellung einer entsprechenden Grenzflächenthermodynamik erforderlich, da eine rein mechanische Kompoundierung nicht mehr die gewünschten Erfolge bringt. Das Potenzial durch den Einbau von Nanopartikeln mit funktionellen Eigenschaften (magnetische, elektrische, optische etc.) ist sehr hoch. Allerdings steht man hier erst am Anfang.

- 
- [1] H. Gleiter, *Nanocrystalline Materials*, Pergamon Press, Oxford, 1989
  - [2] H. Schmidt, *Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications*, Proc. Frascati, Applied Organometallic Chemistry 15, 1 – 13, 2001
  - [3] F. Tiefensee, *Untersuchung des Eigenschaftsprofils von Ormoceren hinsichtlich ihrer Anwendung in der integrierten Optik*, Dissertation Juni 1994, Saarbrücken
  - [4] O. Stern, *Z. Elektrochem.* 508, 1924
  - [5] H. Schmidt, *Relevance of sol-gel methods for synthesis of fine particles*, Kona – Powder and Particle, Nr. 14, 92 – 103, 1996
  - [6] C. Lesniak, R. Naß, T. Schiestel, H. Schmidt, *Verfahren zur Herstellung agglomeratfreier nanoskaliger Eisenoxidteilchen mit hydrolysebeständigem Überzug*, 05.07.2000 Europäisches Patent Nr. EP 0 892 834 B1, Priorität 10.04.1996
  - [7] R. Kasemann, H. Schmidt, S. Brück, *Functional coatings on glass surfaces by the sol-gel process*, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-C, Vol. 7, 75 – 80, 1992
  - [8] H. Schmidt, *Photocatalytic coatings through nanoparticle synthesis*, Proc. 14<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, IPS-14 Conference, Sapporo, Japan, 04. – 09. August 2002, im Druck
  - [9] Th. Krajewski, private Mitteilung
  - [10] H. Schmidt, *Thin films for optics and photonics through nanoparticle technology*, Proc. International Symposium on Photonic Glasses, ISPG 2002, Shanghai, China, 14. – 17. Oktober 2002, im Druck

- 
- [11] H. Krug, F. Tiefensee, P. W. Oliveira, H. Schmidt, Organic-inorganic composite materials: optical properties of laser-patterned and protective-coated waveguides, SPIE Proc. Sol-Gel Optics 1758, 448 – 455, 1992
- [12] P.-W. Oliveira, private Mitteilung
- [13] C. Becker-Willinger, Neue Eigenschaften in Kunststoffen über Nanopartikel, Werkstoffforum Hannover Messe, Hannover, 15 – 20. April 2002