

1

Einführung**In diesem Kapitel ...**

Nanowerkstoffe sind schon immer in der Natur und auch seit Jahrhunderten im Gebrauch des Menschen. Es gibt grundsätzlich zwei mögliche Definitionen für Nanoteilchen, eine die sich auf geometrische Größen beschränkt und eine zweite, die funktionale Gesichtspunkte mit einbezieht. Auch für die Herstellung von Nanostrukturen gibt es grundsätzlich zwei Wege: Der Aufbau aus Atomen oder Molekülen oder das Herausarbeiten aus einem größeren Teil, Wege, die als additive oder subtraktive Verfahren bekannt sind.

Jedermann spricht über Nanowerkstoffe. Zu Nanowerkstoffen gibt es viele Publikationen, Bücher und Zeitschriften die sich genau diesem Thema widmen; das ist nicht erstaunlich, da die ökonomische Bedeutung dieser Werkstoffe ständig im Steigen begriffen ist. Dabei tut sich aber ein Problem auf: Interessierte Personen ohne spezielle Vorbildung auf diesem Gebiet haben kaum eine Chance diese Technologien, ihren Hintergrund und deren Anwendungen zu verstehen. Dieses Buch will helfen, es handelt von den speziellen Phänomenen die bei Nanowerkstoffen gefunden werden und versucht Erklärungen zu geben, die allerdings auf einem Niveau sind, dass sie auch ein wissenschaftlich nicht vorgebildeter Mensch verstehen kann.

Fragt man nach einer Definition von Nanomaterialien, so kann man zwei unterschiedliche Antworten erhalten:

- Die erste und allgemeinste Definition sagt, dass alle Materialien oder Teilchen, bei denen wenigstens eine Dimension kleiner als 100 nm ist, zu den Nanomaterialien zu rechnen ist.
- Die zweite Definition ist strenger, sie fordert, dass neben der Kleinheit auch Eigenschaften vorliegen, die spezifisch für die Teilchenkleinheit sind.

Die zweite, engere Definition ist, wegen des im Allgemeinen recht hohen Preises der Nanowerkstoffe, die angemessenere.

Zunächst ist es einmal wesentlich, dass man sich klar macht wie groß, oder besser gesagt, wie klein Nanoteilchen sind. Stellen wir uns einen Tennisball mit einem Durchmesser von etwas mehr als 6 cm = 6×10^{-2} m vor, vergleicht man diesen



Abb. 1.1 Um die Anwendungen und Eigenschaften von Nanowerkstoffen zu verstehen, sind neben der Kenntnis der Werkstoffkunde auch Grundlagenkenntnisse der Physik und

Chemie notwendig. Da viele Anwendungen in Richtung Biologie und Medizin gehen, sind Kenntnisse in diesen Gebieten von Vorteil.

Ball mit einem Nanoteilchen mit einem Durchmesser von $6 \text{ nm} = 6 \times 10^{-9} \text{ m}$, so haben diese beiden Objekte ein Durchmesser Verhältnis von 10^7 . Ein Objekt welches 10^7 mal größer ist als ein Tennisball, hat einen Durchmesser von etwa 600 km. Dieser einfache Vergleich macht eines klar: Nanoteilchen sind wirklich klein.

Die Schwierigkeit bei dem Verstehen der Eigenschaften von Nanowerkstoffen kommt aus der Tatsache, dass, und das ist im Kontrast zu konventionellen Werkstoffen, die Kenntnis der Werkstoffkunde alleine bei Weitem nicht hinreichend ist. Neben Grundkenntnissen der Werkstoffkunde sind in diesem Zusammenhang Kenntnisse, vielleicht sogar vertiefte Kenntnisse, der Physik und der Chemie nötig und bei vielen modernen Anwendungen sind Grundkenntnisse der Biologie und Medizin von großem Vorteil. Dieses ist schematisch in Abb. 1.1 dargestellt.

Für den Verbraucher ist die Situation aber nicht so schwierig, wie sie aussehen mag, da die Zahl der zusätzlichen Phänomene, die verstanden werden sollten, nicht allzu groß sind. Anders liegen die Dinge bei dem industriellen Nutzer dieser Werkstoffe; der sollte schon ein tieferes Verständnis der Physik und der Chemie dieser Materialien haben. Grundsätzlich anders liegen die Dinge im Hinblick auf die Biologie und Medizin. Bei konventionellen Werkstoffen ergibt sich die Verbindung aus der Anwendung. Das kann bei Nanowerkstoffen anders sein, da biologische Moleküle, wie Proteine oder DNS (DNA) Stränge, häufig als Bausteine für Materialien verwendet werden, die außerhalb von Medizin und Biologie Anwendung finden.

Vergleicht man Nanotechnologien mit konventionellen Technologien, so findet sich ein weiterer wesentlicher Unterschied: Konventionelle Technologien sind subtraktive (top-down) Technologien, das heißt, dass man im Allgemeinen von einem größeren Stück ausgeht und durch mechanische oder chemische Verfahren das gewünschte Werkstück herstellt (Abb. 1.2).

Im Bereich der Nanotechnologien bedient man sich nach Möglichkeit der additiven (bottom-up) Prozesse, d. h., dass man das gewünschte Objekt aus Atomen oder Molekülen, z. B. durch chemische Synthesen, direkt herstellt. Dieses ist in Abb. 1.3 grafisch dargestellt. Zu den additiven Prozessen müssen allerdings auch Verfahren gezählt werden, die sich der Selbstorganisation bedienen.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Verfahrensweisen sei anhand der Herstellung eines Pulvers dargestellt. Man kann größere Teilchen oder

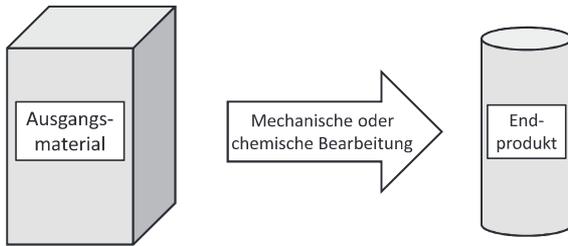


Abb. 1.2 Konventionell benutzt man subtraktive (top-down) Verfahren, man geht von größeren Teilen aus und stellt die gewünschte Form unter Anwendung mechanischer oder chemischer Verfahren her.

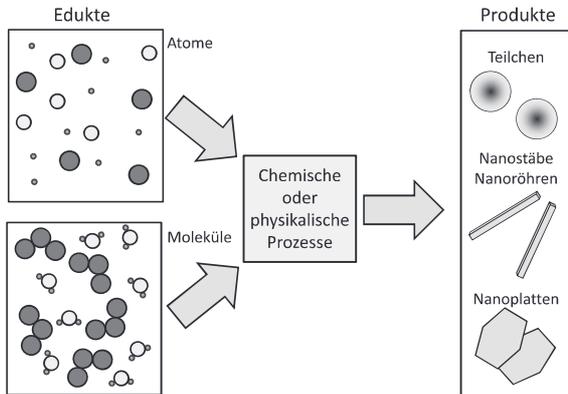


Abb. 1.3 Die chemische Synthese ist das Musterbeispiel für einen additiven (bottom-up) Prozess. Man fertigt Teilchen, Stäbchen oder auch Schichten bzw. Plättchen aus Atomen oder Molekülen.

Brocken in einer Mühle zu Pulver mahlen. Das ist ein subtraktives Verfahren. Dieses Pulver kann aber auch in einem additiven Verfahren chemisch synthetisiert werden. In Allgemeinen wird man feststellen, dass das durch Mahlen hergestellte Pulver gröber ist als das, welches über eine chemische Synthese erhalten wurde.

Additive und subtraktive Verfahren haben bestimmte Größenbereiche, in denen deren Anwendung optimal ist. Diese Bereiche sind in der Abb. 1.4 dargestellt. In diesem Graphen ist die Häufigkeit der Anwendung als Funktion der Strukturgrößen dargestellt. Wie nicht anders zu vermuten, gibt es einen breiten Bereich der Überlappung, in dem beide Verfahren mit Vorteil angewandt werden können. Von besonderem Interesse ist die Kurve, die den Anwendungsbereich fortgeschrittener subtraktiver Prozesse beschreibt. Solche Prozesse, zumeist fotolithografische Verfahren, die sich des extremen UV-Lichts oder der Röntgenstrah-

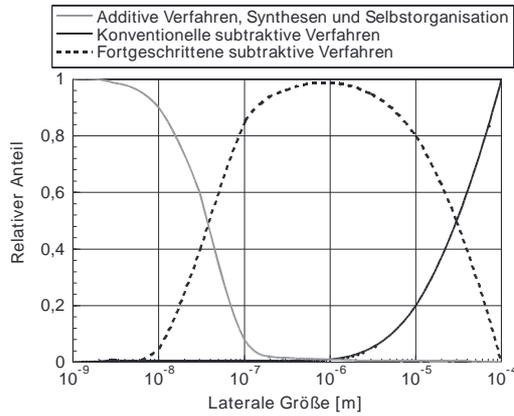


Abb. 1.4 Geschätzte Größenbereiche, in denen additive und subtraktive Verfahren mit Vorteil angewandt werden. Neue, fortschrittliche subtraktive Verfahren sind aber längst in Größenbereiche vorgedrungen, die typisch für additive Prozesse waren.

len bedienen, beherrschen heute durchaus Größenbereiche, die bis vor Kurzem additiven Verfahren vorbehalten waren.

Durch die Verwendung von Nanowerkstoffen ist die industrielle Fertigung neuer oder zumindest verbesserter Produkte möglich. Der Geschäftserfolg hängt aber nicht zuletzt vom Preis des Produktes ab. Das kann schwierig sein, da Nanowerkstoffe häufig recht teuer sind. Hier muss man grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden: Durch die Verwendung von Nanowerkstoffen wird ein Produkt verbessert aber auch teurer. Da stellt sich die Frage, ob die Verbesserungen den erhöhten Preis rechtfertigen. Man kann dies auch allgemeiner formulieren: Immer dann, wenn ein bestehendes Produkt durch die Verwendung von Nanowerkstoffen verbessert wird, trifft es auf eine harte preisliche Konkurrenz, die den finanziellen Erfolg infrage stellt. Das ist anders, wenn es durch die Verwendung von Nanowerkstoffen möglich wird, ein völlig neues Produkt zu entwickeln. Da dieses Produkt dann kaum auf Konkurrenz trifft, ist die Wahrscheinlichkeit eines geschäftlichen Erfolges größer. Ganz allgemein kann man sagen, dass man im Falle von Nanowerkstoffen eher Wissen und nicht Tonnen verkauft. Diese Feststellung schließt nicht aus, dass es Nanowerkstoffe, wie z. B. Ruß oder amorphes Siliciumdioxid („weißer Ruß“), gibt, die in Tausenden Tonnen pro Jahr gefertigt werden.

Nanowerkstoffe und Nanoteilchen sind weder neu noch unnatürlich, neu ist jedoch, dass diese Materialien heute verstanden und daher auch in verstärktem Maße industriell verwertet werden. In der Natur verwenden Vögel und auch einige Mammalia magnetische Nanoteilchen zur Orientierung, ein Sinn, der Magnetozeption genannt wird. Pflanzen nutzen nanostrukturierte Oberflächen zur Selbstreinigung, ein Mechanismus, der unter der Bezeichnung „Lotuseffekt“ be-

kannt wurde. Dieser Effekt wird heute für selbstreinigende Oberflächen von Gläsern oder auch Sanitärkeramik genutzt. Die erste schriftlich dokumentierte Anwendung von Nanoteilchen begann vor mehr als 2500 Jahren bei den Sumerern. Damals wurden Gold-Nanoteilchen als rotes Pigment in Glasuren für die Töpferei eingeschmolzen. Erst Ende des 19. Jahrhunderts begann man zu verstehen, dass diese rote Färbung von Gold-Teilchen mit Größen im Bereich von etwa 50 nm verursacht wird. In China wurde bereits vor mehr als 4000 Jahren feinteiliger Ruß mit Teilchengrößen unter 100 nm als schwarzes Pigment für Tuschen hergestellt.

Ergänzung 1.1: Der Lotuseffekt

Als Beispiel für ein natürliches, makroskopisch beobachtbares Phänomen, das seine Ursache in einer nanostrukturierten Oberfläche hat, sei der Lotuseffekt erläutert. Es ist wohlbekannt und auch Ursache einer besonderen Verehrung, dass die Blätter der Lotuspflanze immer sauber sind. Diese Selbstreinigung hat ihren Ursprung in der Tatsache, dass die Lotusblätter nicht befeuchtet werden können; sie sind hydrophob. Jeder Tropfen Wasser läuft unmittelbar ab und nimmt die im Allgemeinen hydrophilen Staubteilchen mit. Daher sind diese Blätter immer sauber.

Der Lotuseffekt wird durch eine scheinbare Vergrößerung des Kontaktwinkels der Wassertropfen mit dem Blatt verursacht. Die grundsätzliche Situation eines Tropfens auf einer ebenen Fläche ist in Abb. 1.5 dargestellt.

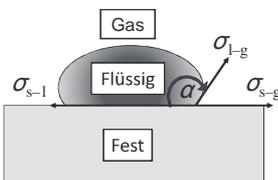


Abb. 1.5 Kontaktwinkel an der Grenze zwischen einer ebenen Fläche und einem Wassertropfen sowie die zugehörigen Oberflächenspannungen.

Der Kontaktwinkel an der Grenzfläche zwischen einem Wassertropfen und einer ebenen Fläche ist maximal 110° . Dieser Winkel ergibt sich aus dem Gleichgewicht der Oberflächenspannungen:

$$\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l} = \sigma_{l-g} \cos \alpha \quad (1.1)$$

In Gl. (1.1) steht die Größe σ_{s-g} für die Oberflächenspannung an der Grenzfläche fest-gasförmig, σ_{s-l} für die an der Grenzfläche fest-flüssig und schließlich

σ_{l-g} für die an der Grenzfläche flüssig-gasförmig; α steht für den Kontaktwinkel.¹⁾

Die Oberfläche eines Lotusblattes ist mit etwa 10–20 μm hohen Warzen (Papillen) bedeckt, die jeweils 10–15 μm voneinander entfernt sind. Die Oberfläche der Papillen ist nun ihrerseits wieder mit kleinen nanostrukturierten Papillen bedeckt. Dies ist in der Abb. 1.6 dargestellt.

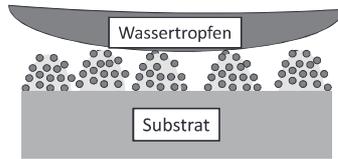


Abb. 1.6 Der Lotuseffekt. Die Skizze zeigt einen Wassertropfen auf einer doppelt gewellten Oberfläche. Da das Wasser wegen seiner Oberflächenspannung nicht in die Räume zwischen den Papillen eindringen kann, vermittelt diese Anordnung den Ein-

druck eines deutlich vergrößerten Kontaktwinkels. Betrachtet man jedoch jedes einzelne Teilchen an der Oberfläche der Papillen, so findet man exakt den erwarteten Kontaktwinkel.

Wegen der Oberflächenspannung kann nun das Wasser nicht in den Raum zwischen den kleineren und auch den größeren Papillen eindringen. Es kann also nur ein sehr kleiner Teil der Blattoberfläche vom Wasser benetzt werden. Die Anordnung vermittelt den Eindruck als wäre der Kontaktwinkel viel größer als der zwischen einem Tropfen und einer ebenen Fläche.

Wichtig zu wissen

Die Tierwelt benutzt magnetische Nanoteilchen zur Orientierung im Raum (Magnetozeption). Synthetisch wurden Nanoteilchen für die Verwendung als rotes Pigment schon vor mehr als 2000 Jahren hergestellt; die Verwendung von nanoskaligen Rußteilchen in der Tusche hat in China eine noch längere Tradition.

Die Herstellung von Nanoteilchen kann mittels additiver oder subtraktiver Verfahren erfolgen. Je kleiner die Strukturen werden, umso mehr rücken die additiven Verfahren in den Vordergrund.

Oberflächen, die mit Nanoteilchen belegt sind, zeigen zum Teil neue und auf den ersten Blick scheinbar den Naturgesetzen widersprechende Eigenschaften.

1) Mathematisch exakt müsste die Oberflächenspannung durch Vektoren beschrieben werden; für diese eher kursorische Betrachtungen ist es korrekt, mit den Absolutbeträgen der Vektoren zu rechnen.