

Rapid Nanomaterial Manufacturing: Lasergenerierte Nanopartikel zur Anwendung auf Oberflächen und in Materialien

Christin Meneking, Stephan Barcikowski

Laserzentrum Hannover e.V., Hollerithallee 8, 30419 Hannover

Kurzfassung

Nanopartikel haben in den letzten Jahren immens an Bedeutung für eine Vielzahl industrieller Anwendungen gewonnen. Ein viel versprechender Ansatz für die Herstellung von Nanopartikeln stellt die Generierung durch Laserablation dar. Dieses physikalische Verfahren weist kaum Limitierungen bezüglich der verwendbaren Materialien auf und ermöglicht somit eine große Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten. Beispiele hierfür sind: Die Beschichtung von Oberflächen, das Einbringen von Nanopartikeln in eine Polymermatrix, was unter anderem im Bereich *drug release* und bei der Verstärkung von Materialien Anwendung findet, und die Verwendung von Nanopartikeln für Bio-Imaging.

Einleitung

Gemessen an den Patenten in Europa gilt die Nanotechnologie als Zukunftsmotor für die Energie-, Umwelt-, Informations- und Medizintechnik. Diese kleinsten Strukturen zeigen besondere Eigenschaften, die sich von den makroskopischen Eigenschaften unterscheiden. Beispielsweise sorgen bereits in der Serienproduktion Keramik-Nanopartikel unsichtbar für kratzfeste Autolacke und Partikel aus Silber schützen vor Biofilmbildung und Infektionen. Gold-Nanopartikel und magnetische Nanopartikel werden in der medizinischen Diagnose und Therapie vom Schwangerschaftstest bis hin zur Krebsbekämpfung eingesetzt.

Laut einer Studie der DG-Bank im Auftrag der BASF betrug 2001 der Weltmarkt für Nanopartikel und Nanomaterialien, welche $\frac{1}{4}$ des Nanotechnologiemarktes darstellen, bereits 15 Milliarden Euro, eine Vervielfachung des Marktvolumens bis zum Jahr 2010 wird erwartet [1]. Für die Herstellung der Nanomaterialien haben sich verschiedene Verfahren etabliert. Ein Großteil der kommerziell erhältlichen Nanopartikel wird über Methoden wie das Sol-Gel-Verfahren oder die Gasphasensynthese hergestellt. Jedoch weisen konventionelle Verfahren zur Herstellung dieser Materialien eklatante Defizite auf. Nanopartikel, die in der Gasphase oder nasschemisch hergestellt werden, können zu Verklumpungen (Agglomeration) neigen oder Verunreinigungen durch Hilfsstoffe (Precursor und Additive) aufweisen. Gerade für anspruchsvolle Anwendungen in der Kunststoff- und Medizintechnik werden jedoch hochreine und stabile Partikel benötigt. Darüber hinaus verlangen die Anwender oftmals nach Nanopartikeln aus neuen Materialien, Legierungen oder auch nach Mischungen aus Nanopartikeln für den Einbau und die Kombination von Nanoeffekten in ihre Produkte.

In den letzten Jahren wurde daher ein viel versprechender Ansatz zur Generierung von Nanopartikeln mittels laserinduzierter Ablation weiterentwickelt [2, 3, 4]. Mit diesem Ansatz lässt sich eine große Vielfalt an Materialien in Form von Nanopartikeln herstellen. Dies kann sowohl in gasförmigen als auch in flüssigen Medien geschehen. In Abbildung 1 ist die Herstellung von Nanopartikeln mittels Laserablation in flüssigen Medien schematisch skizziert. In einem beliebigen Lösungsmittel (wie Wasser, Aceton, Ethanol oder Tetrahydrofuran) befindet sich ein Target, welches aus dem für die Nanopartikel gewünschten Material in Form eines Festkörpers besteht. Auf dieses Target wird der für die Flüssigkeit transparente Laserstrahl fokussiert, das Material abgetragen und in nanopartikulärer Form in der Flüssigkeit dispergiert.

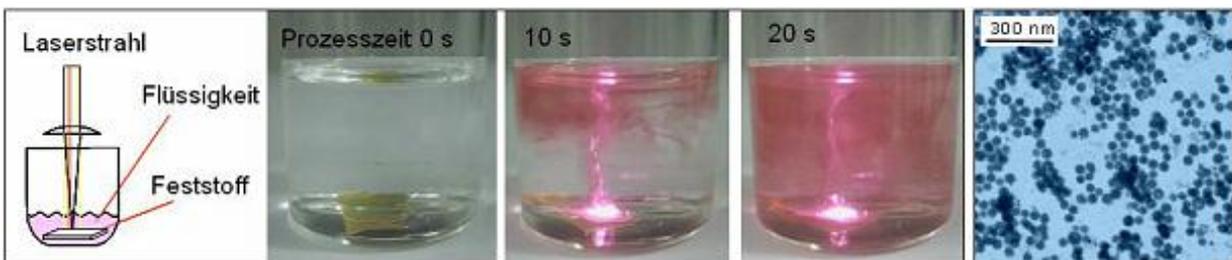


Abb. 1: Laserabtragen in Flüssigkeiten zu Generierung kolloidaler Nanopartikel: Prinzip, Prozessverlauf und Ergebnisbeispiel.

Über die Variation der Laserfluenz und Pulsenergie ist die Möglichkeit der Einstellung der Partikelgröße und -konzentration gegeben [5, 6, 7, 8, 9, 10].

Ein großer Vorteil der Ablation in flüssigen Medien ist in der In-situ-Stabilisierung der Nanopartikel zu sehen. Das heißt, die Nanopartikel werden direkt bei der Entstehung stabilisiert bzw. funktionalisiert. Diese Stabilisierung erfolgt durch die prozessbedingte Ladung der Partikel. Die Nanopartikel fungieren dabei als Elektronenakzeptor und neigen zur Ausbildung einer Solvathülle. Darüber hinaus können mit diesem Verfahren hochreine Nanopartikel erzeugt werden. Diese Eigenschaft ist insbesondere für medizinische Anwendungen wichtig, in welchen Nebenwirkungen durch Verunreinigungen möglichst ausgeschlossen werden müssen.

Das Laserstrahlabtragen von Feststoffen in Flüssigkeiten weist eine nahezu unbegrenzte Variationsmöglichkeit der generierten Nanopartikel-Materialien und der verwendeten Solvens auf. Zur Nd:YAG-Lasergenerierung von Nanopartikeln in Flüssigkeiten liegen zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten vor, die allerdings überwiegend in Wasser [11,12,13] und nur in einzelnen Arbeiten in organischen Lösungsmitteln [14,15] durchgeführt wurden. Beim Laserstrahlabtragen mittels ultrakurzen Laserpulsen ist die Ausprägung der thermischen Einflusszone minimal [16,17]. Dieser minimale thermische Energieeintrag ist vorteilhaft für den Laserabtrag in brennbaren oder pyrolysierbaren Flüssigkeiten wie organischen Lösungsmitteln und Monomeren [18]. Insbesondere vor dem Hintergrund medizinischer Applikationen sollten Pyrolyseprodukte minimiert werden, da diese möglicherweise toxische Nebenwirkungen hervorrufen können.

Anwendung

Die durch Laserablation hergestellten Dispersionen können auf die unterschiedlichste Art und Weise eingesetzt werden. Im Wesentlichen sollen hier drei Anwendungen vorgestellt werden: Beschichtungen, Nanokomposite und Biokonjugate.

Beschichtungen:

Nanopartikel-Beschichtungen lassen sich über unterschiedliche Techniken aufbringen. Oft geht aber bei diesen Prozessen die Nanorauheit verloren, die einen wichtigen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften haben kann. Durch die Abscheidung aus einer Dispersion kann dieses Problem umgangen werden. Die Rauheit bleibt erhalten, es bildet sich keine lackartige Schicht aus, wie sie bei Tauchbeschichtungen aus dem Sol-Gel-Prozess entsteht. Zudem lassen sich mit der Abscheidung aus einem Kolloid auch komplexe Werkstückgeometrien beschichten. Neben metallischen Nanopartikeln lassen sich auch keramische lasergenerierte Nanopartikel zur Beschichtung einsetzen. Dadurch können unter anderem harte Verschleißschichten aufgebracht werden.

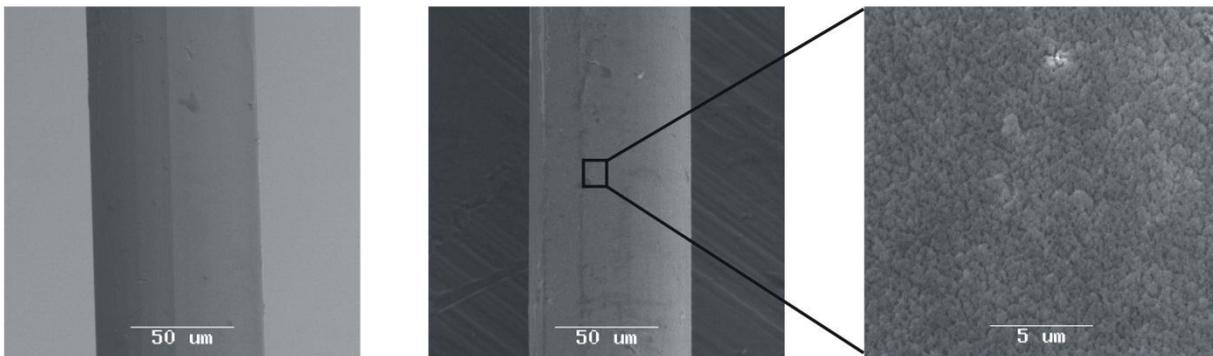


Abb. 2. Links: REM-Aufnahmen der unbeschichteten Hirnstammelektrode. Mitte und rechts: REM-Aufnahmen der mit lasergenerierten Pt-Ir-Nanopartikeln beschichteten Hirnstammelektrode.

Für die Anwendung als Beschichtungsmaterialien lässt sich insbesondere eine Eigenschaft der durch Laserablation hergestellten Nanopartikel ausnutzen. Die lasergenerierten Nanopartikel besitzen eine Ladung und können daher elektrophoretisch abgeschieden werden. Dazu wird das zu beschichtende Material und eine Gegenelektrode in ein Kolloid getaucht und eine entsprechende Spannung angelegt. Die Partikel wandern im elektrischen Feld zu der ihrer Ladung konträr geladenen Elektrode und scheiden sich dort ab. Dieses Verfahren lässt sich ebenfalls auf eine breite Anzahl von Materialien anwenden. Durch die hohen Reinheiten, die mit Hilfe der Laserablation erzeugt werden können, eignet sich dieses Verfahren insbesondere für medizinische Anwendungen, beispielsweise für Implantate. Beschichtungen mit Silber weisen eine antientzündliche Wirkung auf. Zudem besteht die Möglichkeit über solche Beschichtungen das Einwachsverhalten des Implantats zu verbessern. Eine weitere Möglichkeit, die Zellanhaftung zu

kontrollieren, ist in der Oberflächenrauheit zu sehen [19]. In der Gruppe Nanomaterialien am Laserzentrum Hannover wird beispielsweise die Beschichtung von Hirnstammelektroden (Abbildung 2) oder die Beschichtung von Formgedächtnis-Legierungen experimentell untersucht.

Nanokomposite:

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Kolloide ist das Einbringen der Partikel in eine Polymermatrix. Die resultierenden Nanokomposite können ganz neue oder von den Polymereigenschaften wesentlich abweichende Eigenschaften aufweisen [20].

Zurzeit wird allerdings nur eine begrenzte Anzahl von Nanomaterialien technisch eingesetzt. Dies sind insbesondere Silica und andere Füllstoffe. Ein einfacher Zugang zu neuen Materialien mit konventionellen Methoden besteht allerdings nur bedingt, da diese Methoden nur aufwendig oder gar nicht an komplexe Polymermatrices angepasst werden können. Zudem spielt die Benetzbarkeit des Nanopartikels bzw. des Kolloides mit dem Polymer bzw. Oligomer eine wichtige Rolle. Insbesondere bei Silikonen und Teflon treten dabei immer wieder Probleme auf. Durch die In-situ-Funktionalisierung kann dieses Problem minimiert werden. Ein weiteres Problem ist die mangelnde Verfügbarkeit von Nanopartikeln in polymerkompatiblen Solvenzien. Durch Laserstrahlabtrag in Flüssigkeiten können die Trägerfluide an die Prozessroute des Polymers angepasst werden.

In Abbildung 3 ist ein Übersichtsschema zu sehen. Zum einen kann schon die Erzeugung der Nanopartikel in einem Monomer stattfinden. Das Monomer-Nanopartikelgemisch wird anschließend vernetzt und es entsteht direkt das Komposit. Dies stellt einen sehr einfachen Zugang zu Nanokompositen dar. Sollte es aufgrund von photochemischen Effekten nicht möglich sein im Monomer zu ablatieren, kann die Erzeugung der Nanopartikel auch in einem organischen Solvens erfolgen, welches später wieder aus dem Prozess entfernt wird.

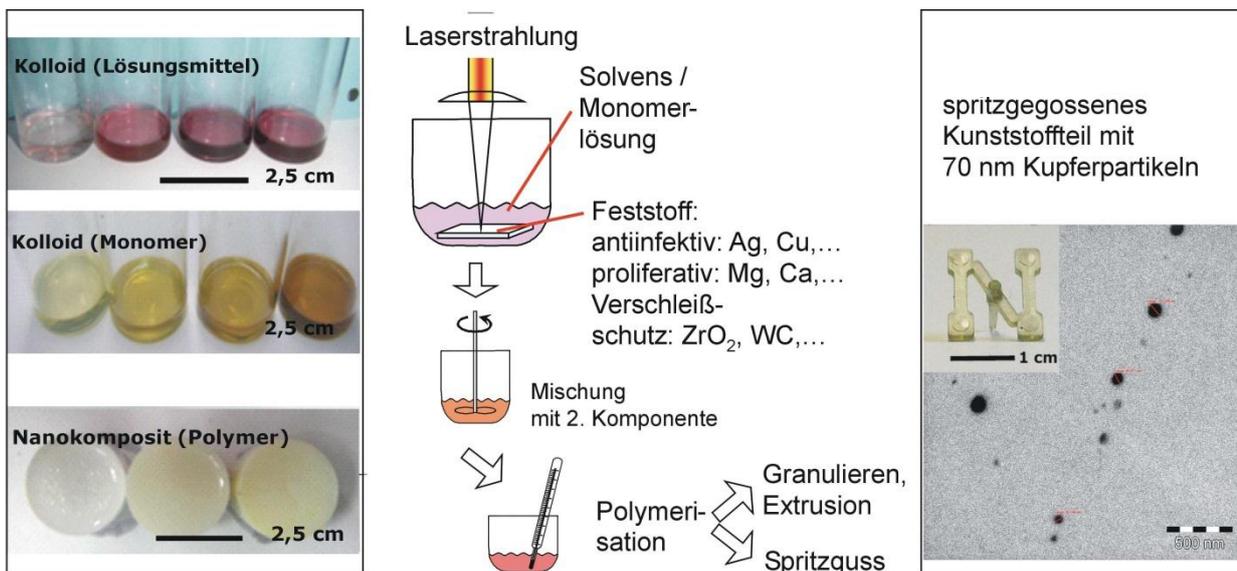


Abb. 3: Grundprinzip der Erzeugung hochreiner Nano-Kunststoffe mittels Laserabtrag in Flüssigkeiten und anschließender Polymerisation zu Nanopartikel-Polymerkomposite.

Die hohe Vielfalt herstellbarer Materialkombinationen ist darüber hinaus geeignet, Entwicklungsarbeiten mittels systematischer Variation der Nanopartikel-Materialien (und damit des Nanopartikel-Polymerkomposites) und -Konzentrationen durchzuführen. Beispielsweise sollen Silber-Nanopartikel antientzündlich wirken, gleichzeitig aber die Proliferation von Gewebezellen für das Einwachsverhalten nicht beeinträchtigen. Ein nach der Laser-Methode hergestelltes bioaktives Silber-Nanopartikelkomposit ist in Abbildung 4 dargestellt.

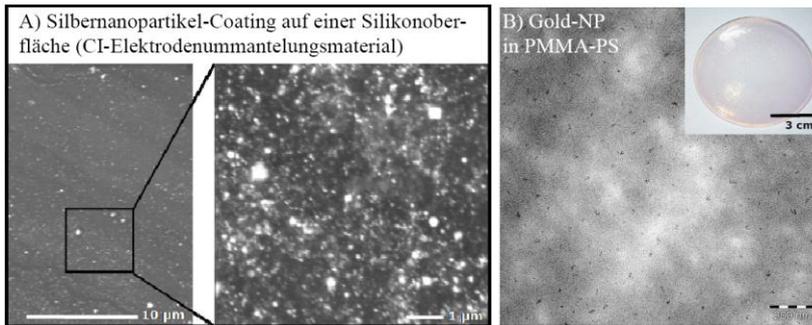


Abb. 4: A) Silbrenanopartikel-Silikonkomposit. B) TEM-Aufnahme eines Nanopartikel-Polymerkomposites, generiert durch Laserstrahlabtragen im Monomer und anschließender Polymerisation (Maßbalken: 200 nm). Eingefügt: Visuelles Erscheinungsbild der Probe.

Erste Versuche zur Proliferation von Endothelzellen auf nanofunktionalisierten Polymeren (Beispiel: Silikon) sind in Abbildung 5 dargestellt. Diese weisen das gewünschte Wachstum von Endothelzellen auf dem mit antibakteriellen Silbernanopartikeln ausgestatteten Kunststoff nach welches ein ausreichendes Wachstum zur Integration des Implantates ermöglicht.

Um neue Wirkmechanismen zu nutzen, können verschiedene bioaktive Metalle als Nanomaterial im Komposit kombiniert werden. Das kann zum Beispiel bei Gold und Silber zu einer gegenseitigen Verstärkung der Effekte der Einzelmaterialien führen [21]. Hierzu können durch Laserstrahlabtrag in einem Reservoir Nanopartikel aus zwei unterschiedlichen Materialien als Multimaterial-Kolloid generiert werden [22]. Dadurch gelingt ein einfacher Zugang zu Multimaterial-Nanokomposten.

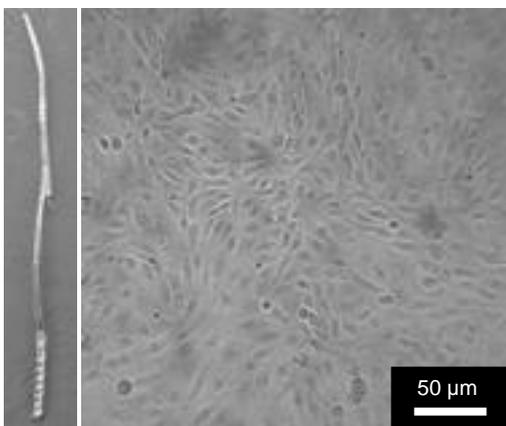


Abb. 5. Links: Ohrchirurgisches Implantat (Cochlea-Implantat-Elektrode, Länge ca. 10 cm). Rechts: Mikroskopischer Nachweis des Zellwachstums (Endothelzellen) auf dem hergestellten Silber-Nanopartikel-Silikonkomposit (aus Abb. 4 A)

In Abbildung 6 ist ein Beispiel für das Anwendungspotenzial einer mit dem „Rapid Nanomaterial Prototyping“ Verfahren hergestellten Materialkombination. Hierbei sollen mittels unterschiedlicher Silber- und Kupfernanopartikelanteile eine selektive Wachstumsunterdrückung für bestimmte Zelltypen (die unterschiedliche Reaktionschwellen für die Metallionen ausweisen) am Beispiel von Gefäßprothesen realisiert werden (Abbildung 6). Dabei ist es wichtig, dass die Freisetzung der Ionen konstant innerhalb des therapeutischen Fensters erfolgt. Ist es somit möglich, Nanomaterialien zu designen, die zellselektiv auf die Proliferation oder Adhärenz wirken, ergäben sich eine Vielzahl an Applikationsmöglichkeiten in allen Bereichen der Medizintechnik, von der Zellkulturtechnik über den medizinischen Gerätebau bis hin zu chirurgischen Instrumenten, Operationshilfen und allen Arten von Implantaten aus Polymerwerkstoffen.

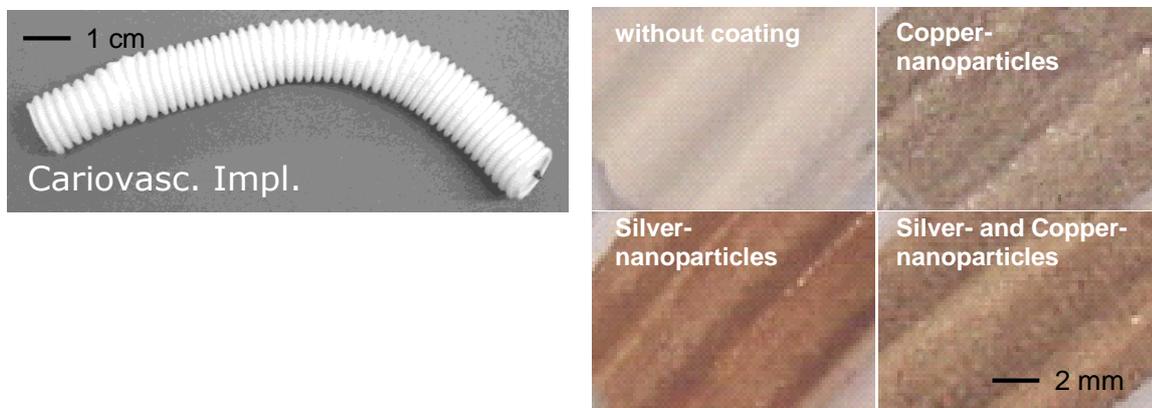


Abb. 6: Nanopartikel-Funktionalisierung eines kardiovaskulären Implantates. Links: Photo des unbehandelten Gefäßimplantates. Rechts: unbehandelte und mit hochreinen lasergenerierten Kupfer-Nanopartikel- bzw. Silber-Nanopartikel-Kolloiden modifizierte Implantatoberfläche.

Biofunktionalisierung:

Neben den Funktionalitäten, die wie im Falle der Komposite über die Materialeigenschaften eingebracht werden, können auch die Nanopartikel selbst mit weiteren Funktionen ausgestattet werden. Besonderes Potenzial bietet die In-situ-Funktionalisierung von lasergenerierten Nanopartikeln [23, 24]. Wie in Abbildung 7 dargestellt, können auf diese Weise metallische Nanopartikel bereits während der Herstellung mit einer Hülle versehen werden. Diese Hülle kann eine Schutzfunktion aufweisen oder als Bindungsstelle für biologische Funktionen verwendet werden. Die Schutzfunktion dient dazu, eine Barrierefunktion gegen Nanopartikel-Korrosion auszuüben und die Freisetzung von in physiologischer Umgebung ggf. toxischen Metallionen zu minimieren. In Abbildung 8 wurde dies mit der Funktionalisierung von Kupfer-Nanopartikeln mit einem Alkoxysilan (TEOS) und anschließender Umsetzung zu einer Silica-Hülle demonstriert: selbst nach Behandlung mit einem Korrosionsmittel (konzentrierte Salpetersäure) lassen sich – im Gegensatz zum ungeschützten Nanopartikel - keine Metallionen nachweisen. Die Silica-Hülle kann darüber hinaus als Bindungsstelle für Biomoleküle dienen. Einsatzgebiete biokonjugierter Nanopartikel finden sich in den Bereichen der medizinischen Diagnose (Bioimaging) und Therapie

(Krebsbekämpfung, Drug Targeting). Mittels der Innovation der In-Situ-Funktionalisierung von Nanopartikeln beim gepulsten Laserstrahlabtragen in Flüssigkeiten eröffnen sich völlig neue Möglichkeiten, hochreine Nanobiomaterialien für die medizinische Diagnose und Therapie zu entwickeln.

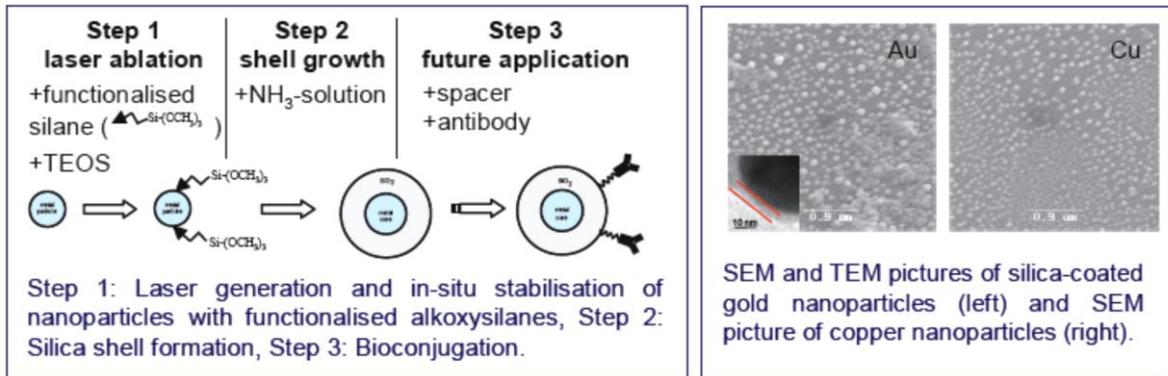


Abb. 7: In-Situ-Funktionalisierung von Nanopartikeln beim Femtosekunden-Laserstrahlabtragen.

Resümee

Das hier vorgestellte Laser-Verfahren „Rapid Nanomaterial Manufacturing“ zur Herstellung hochreiner Nanopartikel-Dispersionen besitzt eine hochgradige Flexibilität in Bezug auf die Material- und Solvensauswahl. Aus den aufgeführten Variationsmöglichkeiten ergibt sich ein hohes Potenzial für die industrielle Anwendung insbesondere in der Medizintechnik. Lasergenerierte Nanopartikel weisen eine Ladung auf. Die daraus resultierende Elektromobilität und Elektroaffinität kann auf verschiedene Weise ausgenutzt werden. Zum einen lassen sich durch elektrophoretische Abscheidungen Schichten ausbilden (Elektromobilität). Des Weiteren ermöglicht die Ladung auch eine Konjugation z.B. mit einer Polymermatrix oder aber mit Biomolekülen (Elektroaffinität). Mittels des Laserstrahlabtragens in Flüssigkeiten sind somit neue Funktionalisierungen von Oberflächen, Kunststoffbauteilen sowie der Nanopartikelhülle zugänglich, sodass mittels dieser Plattform-technologie zahlreiche neue Anwendungsbereiche erschlossen und bestehende Applikationen über Multifunktionalitäten (z.B. verschleißfest + antientzündlich) optimiert werden können.

Literatur:

- 1 DG-Bank. Industrial Nanotechnology World Market (In: BASF Future Business GmbH, 2004)
- 2 S. Barcikowski, A. Hahn, N. Bärsch. Laserbasierte Herstellung hochreiner Nanokomposite als Wirkstoff freisetzende Materialien für die Chirurgie. Biomaterialien. 8, S1 (2007), 12-13
- 3 F. Mafuné, J. Johno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 5114
- 4 A. Hahn, S. Barcikowski, B. Chichkov. Influences on nanoparticle production during pulsed laser ablation. JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 3, No. 2 (2008) 73-77
- 5 Ausanio, Get al.: Magnetic and morphological characteristics of nickel nanoparticles films produced by femtosecond laser ablation. In: Applied Physics Letters. 2004, Vol 85, Nr. 18, S. 4103 – 4105

-
- 6 Kabashin, A. V., Meunier, M.: Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water. In: Journal of Applied Physics. 2003, Vol. 94, Nr. 12, 7941 – 7943
 - 7 Sylvestre, et al.: Stabilization and Size Control of Gold Nanoparticles during Laser Ablation in Aqueous Cyclodextrins. In: Journal Am. Chem. Soc. 2004, Vol 126, S. 7176 – 7177
 - 8 G. Ausanio, etv al."Magnetic and morphological characteristics of nickel nanoparticles films produced by femtosecond laser ablation" Appl. Phys. Lett., Vol. 85, pp. 4103 – 4105, 2004
 - 9 A.V. Kabashin, M. Meunier, "Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water" J. of Appl. Phys., Vol 94, pp. 7941 – 7943, 2003
 - 10 J.P. Sylvestre et al. „Stabilization and Size Control of Gold Nanoparticles during Laser Ablation in Aqueous Cyclodextrins" J. Am. Chem. Soc, Vol. 126, pp. 7176 – 7177, 2004
 - 11 G.W. Yang. Laser ablation in liquids : Applications in the synthesis of nanocrystals. Progress in Materials Science 52 (2007) 648-698
 - 12 A. Pyatenko et al.; J. Phys. Chem. C. 111 (22), 7910 -7917, 2007
 - 13 T.Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, Appl. Surf. Sc. 202, 80-85 (2002)
 - 14 Compagnini, G., Scalisi, A.A., Puglisi, O.: Ablation of noble metals in liquids. A method to obtain nanoparticles in a thin polymeric film. In: Physical Chemistry Chemical Physics. 2002, Vol.4, S.2787-2791
 - 15 Compagnini, G., Scalisi, A.A., Puglisi, O.: Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes. In: Journal of Applied Physics. 2003, Vol.94, No.12, S.7874-7877
 - 16 F. Korte, J. Koch, B.N. Chichkov, "Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses", Appl.Phys.A, 79, 879, 2004
 - 17 Wu, M. H., Mu, R., Ueda, A., Henderson, D. O.: Production of III-V Nanocrystals by Picosecond Pulsed Laser Ablation. Materials Research Society, Proceedings Vol 780, 2003
 - 18 S. Barcikowski, M. Hustedt, B. Chichkov: Nanocomposite Manufacturing using Ultrashort-Pulsed Laser Ablation in Solvents and Monomers. Polimery, in press
 - 19 Reichert, J.; Brückner, S.; Bartelt, H.; Jandt, K.; Tuning cell adhesion on PTFE Surfaces by laser induced microstructures, Advanced Engineering Materials, 2007 9 1104-1113
 - 20 Epple, M.; Biomaterialien und Biomineralisation, Teubner, Stuttgart 2003
 - 21 Zaporojtchenko, V.; Podschun, R.; Schürmann, U.; Kulkarni, A.; Faupel, F.; Physico.chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag-Au/PTFE nanocomposite coatings Nanotechnology 17 (2006) 4904-4908
 - 22 Barcikowski, S.; Hahn, A. ; Kabashin A.V.; Chichkov, B.N.; Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining an air and water., Appl. Phys. A 87, 47-55 (2007)
 - 23 S. Barcikowski, Jurij Jakobi, Svea Petersen, Anne Hahn, Niko Bärsch, B. Chichkov. Adding functionality to metal nanoparticles during femtosecond laser ablation in liquids. In: Proceedings of 24nd International Conference on Applications of Lasers and Electro-Optics ICALEO, 10/29/2007 to 11/01/2007, Orlando, FL, USA. 108-113
 - 24 S. Petersen, J. Jakobi, S. Barcikowski. Coating of metal nanoparticles using in-situ functionalisation during femtosecond laser ablation in solution – a novel method aiming at ultra-pure drug and gene delivery. Biomaterialien 8 (3) 2007. 155-156