

Abschlussbericht Teilprojekt Nr. 5

Energieeffiziente Herstellung strukturierter Biokeramik

Projektverbund BayBionik

Von der Natur zur Technik

Finanziert durch

Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz Rosenkavalierplatz 2 81925 München

Projektnehmer

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Lehrstuhl WW3: Glas und Keramik PD Dr. rer. nat. Stephan E. Wolf Martensstr. 5 91058 Erlangen Tel.: +49 9131 8527565 Fax: +49 9131 8528311 E-Mail: stephan.e.wolf@fau.de Web: www.the-wolf-group.de, www.glass-ceramics.tf.fau.de

Berichtszeitraum:

1. Januar 2019 bis 28. Februar 2022



Inhaltsverzeichnis

Inha	altsvei	rzeichnis	5	2			
1	Kurzzusammenfassung3						
2	Einfü	Einführung4					
3	Zielsetzung						
	3.1	Arbeits	paket 1	6			
	3.2	Arbeits	paket 2	7			
	3.3	Arbeits	paket 3	7			
	3.4	Ursprü	nglicher Zeitplan und Meilensteinplanung	7			
	3.5	Meilens	steine	9			
4	Ergebnisse und Diskussion						
	4.1	Arbeits	paket 1	9			
		4.1.1	Aufgabe 1: Einweisung und Einarbeitung	10			
		4.1.2	Aufgabe 2: Etablierung experimenteller Aufbau	10			
		4.1.3	Aufgabe 3 und 4: Prozessoptimierung der Abscheidung sowie.				
			Nanocharakterisierung der Hybridkeramiken	15			
	4.2	Arbeits	paket 2				
	4.3	Arbeits	paket 3	27			
		4.3.1	Aufgabe 1: Auswahl passender biologischer Vorbilder	27			
5	Veröf	fentlichu	ngen und Vorträge im Rahmen des Projekts	29			
6	Zusa	mmenfa	ssung	31			
7	Ausb	lick		32			
8	Litera	aturverze	eichnis	33			
9	Abkü	irzungsv	erzeichnis				

1 Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieses Projektes war es, Hybridkeramiken nach dem Vorbild von biologischen Keramiken – also Biomineralen wie Zähne, Knochen und insbesondere Muscheln – zu synthetisieren. Hybride Materialien verbinden auf der Nanoskala organische mit anorganischen Komponenten und verleihen so dem entstehenden Kompositmaterial außergewöhnliche Eigenschaften. Die besondere Materialklasse der Hybridkeramiken ist bislang synthetisch nicht zugänglich, da das Sintern im klassischen keramischen Verfahren jedwede Organik zerstört. Dieses Projekt zielte darauf ab, einen milden, lösungsbasierten Prozess zu etablieren, der die Synthese einer solchen hybriden Keramik erlaubt und es darüber hinaus ermöglicht, dieser Keramik zusätzlich Material- oder Strukturgradienten aufzuprägen. Solche Gradienten prägen in biologischen Keramiken dem Material besondere Funktionalitäten auf, die von erhöhter Rissfestigkeit bis hin zu Selbstheilungseigenschaften reichen.

Um diese außergewöhnlichen Eigenschaften von biologischen Keramiken erstmals in einem synthetischen Material abzubilden, wurde in diesem Projekt ein vergleichbar milder Syntheseprozess basierend auf dem PILP-Prozess (polymer-induced liquid precursor) - einem nichtklassischen und biomimetischen Kristallisationsprozess – entwickelt. Für die Synthese von Materialgradienten wurde dieser Prozess mit Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren kombiniert, die eine schichtweise Abscheidung von Material ermöglichen und damit den natürlichen Wachstumsprozess imitieren. Entsprechende Vorbilder aus der Natur wurden dazu im Rahmen dieses Projektes - und parallel zu der biomimetischen Synthese - identifiziert und umfassend charakterisiert. Im Falle der schwarzlippigen Perlauster Pinctada margaritifera konnten wir nun erstmals zeigen, dass solche kristallographische Gradienten zu einer Spannungsdelokalisation führen können, ein Mechanismus, der signifikant zur Risszähigkeitssteigerung in biologischen Keramiken beiträgt. Der in diesem Projekt neu entwickelte biomimetische Syntheseansatz eignet sich in besonderem Maße dazu, analoge kristallographische Gradienten zu generieren sowie bioaktive Beschichtungen für biomedizinische Implantate. Dieses Projekt konnte damit erfolgreich einen neuen biomimetischen und energieeffizienten Syntheseansatz für Hybridkeramiken über ein LbL-Verfahren entwickeln, der überdies eine kristallographische Gradientenkontrolle erlaubt – ein für klassische Keramiken bisher meist unbeachteter und synthetisch unzugänglicher Aspekt.

2 Einführung

Nachdem die ersten chinesischen Keramiken im mittelalterlichen Europa eintrafen, wurde lange über die Herstellung des bis dahin unbekannten Werkstoffs gerätselt. Aufgrund frappierender Ähnlichkeiten mit der Kaurischnecke wurde gemutmaßt, dass diese Keramik aus zerkleinerten Schneckenschalen besteht. Ausgehend von dem italienischen Namen der Kaurischnecke (porcellana) wurde dieser neue Werkstoff schließlich Porzellan benannt [1]. Heutzutage ist der Prozess, der die Keramik "Porzellan" liefert, eingehend bekannt – Schneckenschalen spielen hierbei keine Rolle. Jedoch vermittelt diese Anekdote eindrücklich, dass Biominerale mit Keramiken artverwandt sind. Biominerale sind anorganische Funktionsmaterialien, genauer Keramiken, die von Lebewesen gebildet werden. Nicht nur die Schutzpanzer von Weichtieren werden über Biomineralisationsprozesse generiert, sondern unter anderem auch die Fangwerkzeuge von Krebstieren oder die Knochen und Zähne von Vertebraten sowie Hartelemente einiger sensorischer Organe. Durch evolutionäre Optimierung übertreffen Biominerale klassische Keramiken wie Porzellan in vielerlei Hinsicht. Sie weisen Eigenschaften auf, die mit etablierten keramischen Methoden bisher nicht zugänglich sind. Zum Beispiel werden Biominerale bei deutlich geringeren Temperaturen (4 - 40°C) gebildet als konventionelle Keramiken (ca. 1300°C). Konventionelle Keramiken wie auch Biominerale bestehen hauptsächlich aus einem anorganisch nichtmetallischen Werkstoff (Calciumcarbonat, Siliciumdioxid oder Calciumphosphat). Im Gegensatz zu konventionellen Keramiken verbinden diese biologischen Funktionskeramiken einen anorganischen und einen organischen Anteil auf der Nanoskala zu einer funktionellen Einheit. Durch diese Verflechtung von organischen Anteilen mit einem anorganischen Werkstoff ist es Lebewesen möglich, aus mechanisch spröden Rohstoffen wie Calciumcarbonat mechanisch robuste Schutzpanzer zu generieren. Diese biologischen Keramiken (auch "Biokeramiken" genannt) sind eine Antwort auf ein zentrales Problem von keramischen Werkstoffen, die grundsätzlich zwar fest ("hart") aber nicht bruchzäh (also spröde und oft leicht zerbrechlich) sind.

Biominerale können also in zweierlei Hinsicht als herausragendes Vorbild gesehen werden. Auf der einen Seite werden in Organismen keramische Materialien bei milden und energiesparenden Bedingungen generiert. Obwohl Biominerale als Keramiken zu betrachten sind, benötigt ihre Biosynthese keinen Sinterschritt. Eine erfolgreiche Nachahmung dieses Syntheseweges wird es erlauben, Biokeramiken mit weitaus geringerem Energieeinsatz und damit nachhaltiger herzustellen. Darüber hinaus zeichnen Biominerale sich durch ihren Hybridcharakter aus, also durch den Verbund von Organik und Anorganik auf der Nanoskala. Klassische keramische Prozesse erlauben es nicht, hybride Keramiken zu generieren, denn der Sinterschritt zerstört jedwede organischen Bestandteile. Jedoch ist es gerade dieser organische Anteil, der die besonderen Eigenschaften von Biomineralen erzeugt. Darüber hinaus werden die Eigenschaften von Biomineralen noch durch Material- und Strukturgradienten optimiert, denn ihre chemische Zusammensetzung oder strukturelle Organisation (z. B. ihre kristallographische Textur) variiert lokal. Gradierte Materialien erlauben es, außergewöhnliche Materialeigenschaften zu erzeugen – u. a. durch eine gezielte Optimierung des Bruchverhaltens oder Bruchzähigkeitserhöhung durch Spannungsdelokalisation.

Das Konzept der Hybridkeramik ist ein zentraler, aber nicht alleiniger Bestandteil der biologischen Antwort auf diese fundamentale Frage der Werkstoffwissenschaften. Ein weiterer und ebenso zentraler Beitrag ist die Strukturierung und Zusammensetzung der Biokeramiken auf der Mikroskala. Alle Biominerale weisen Materialgradienten auf, also graduelle (zum Beispiel schichtweise) Veränderung in ihrer chemischen Zusammensetzung oder ihrer Struktur. Diese Materialgradienten sind ein Produkt von Jahrmillionen evolutionärer Optimierung der Materialeigenschaften – da sich Eigenschaften wie Bruchzähigkeit direkt auf die Überlebenswahrscheinlichkeit des Individuums auswirkten [2,3]. Prinzipiell gibt es bereits Ansätze, Keramiken einen Materialgradienten aufzuprägen, beispielswiese durch additive Herstellung oder durch präkeramische Papierverfahren. Allerdings ist bei diesen modernen Methoden weiterhin Sintern ein unumgänglicher wenn auch energetisch teurer Schritt. Diese Temperaturbehandlung macht es unmöglich, in Keramiken organische Anteile einzubetten, da der Sinterschritt Temperaturen benötigt, die zur Zersetzung komplexer organischen Verbindungen führen. Hybridkeramiken sind somit bislang selbst über moderne keramische Verfahren nicht zugänglich.

3 Zielsetzung

Es war das Ziel dieses Projektes, eine biomimetische Synthesemethode und Prozessmethodik zu entwickeln, die es uns erlaubt, Hybridkeramiken mit gleichzeitig wohldefinierten Materialoder Strukturgradienten unter milden Bedingungen zu generieren.

Zur Generierung der Hybridkeramik wurde ein Syntheseweg auf Basis nichtklassischer Kristallisation gewählt. Wie im Falle von einer überwiegenden Mehrzahl von Biomineralisationsprozessen wird, durch den Einsatz kristallisationsinhibierender Additive (z. B. Polyaspartat oder Polyacrylsäure) induziert, ein flüssig-amorphes Intermediat bei Raumtemperatur generiert. Diesem sogenannten PILP-Prozess liegt ein molekularer Selbstorganisationprozess zugrunde, der sich an die bislang bekannten Mechanismen der Biomineralisation (z. B. von Calciumcarbonat) anlehnt [4,5]. Durch Einsatz dieses speziellen amorphen Vorläufers können organische Anteile auf der Nanoskala wie auch unterschiedliche Fremdionen (Dotierungen) eingebettet werden. Durch klassische Kristallisation wäre dies in dem angestrebten Maße nicht möglich. Nach pseudomorpher Phasentransformation – also der Kristallisation des amorphen "Grünkörpers" unter Erhalt seiner für Kristalle atypischen Morphologie – in ein nanokristallines Produkt, ist das resultierende Endprodukt ein Hybridmaterial, das einen Polymeranteil von 1 - 2% besitzt, also einem Anteil, der dem in Biomineralen gleicht [4,6,7].

Zur Generierung eines gradierten Materials sollten in diesem Projekt Beschichtungsmethoden (*Coating*) etabliert werden, die die hybride Keramik Schicht um Schicht auf einem Substrat abscheiden. As geeignete LbL-Verfahren wurden solche Verfahren identifiziert, die die für den PILP-Prozess notwendigen Reaktionskonditionen erlauben (u. a. Raumtemperatur oder Abscheidung aus wässriger Lösung). Durch gezielte Variation verschiedener Prozessparameter (insb. Lösungszusammensetzung) im Laufe der schichtweisen Abscheidung sollte dann eine gradierte Hybridkeramik hergestellt werden. Da Selbstorganisationsprozesse, wie der PILP-Prozess, sehr sensitiv gegenüber Veränderungen in Prozessparametern sind, musste zunächst der PILP-Prozess auf die neuen Bedingungen bei LbL-Verfahren adaptiert werden und die strukturellen Veränderungen in der generierten Hybridkeramik als eine Funktion der Prozessparameter kartographiert werden. Nach diesem ersten zentralen Schritt sollte dann zur gezielten Generierung von Gradientenmaterialien übergegangen werden. Hierzu sollte, durch parallele Studien an biologischen Vorbildern, ein passendes Modellsystem identifiziert werden, dass dann durch das neu etablierte biomimetische Syntheseverfahren nachgeahmt werden sollte.

3.1 Arbeitspaket 1

Bei der ersten Arbeitseinheit stand zunächst die Einweisung des wissenschaftlichen Mitarbeiters in die wesentlichen experimentellen Methodiken und Sicherheitsvorschriften an und seine/ihre Einarbeitung in die komplexe Thematik. Nach Lieferung der notwendigen Beschichtungs- und Messsysteme wurden zunächst diese in Betrieb genommen, geprüft und eingerichtet, bevor die Hauptaufgabe des ersten Arbeitspaketes und des gesamten Projektes in Angriff genommen werden konnte: das Etablieren eines reproduzierbaren Synthese-prozesses für Hybridkeramiken mittels LbL-Methodik. Zunächst sollten die Prozessparameter während einer Multilagenabscheidung so stabil gehalten werden, dass eine nichtgradierte Beschichtung entsteht. Der damit verbundene erste Meilenstein ist auch der wichtigste des gesamten Projektes: die Herstellung einer nichtgradierten Hybridkeramik.

3.2 Arbeitspaket 2

Nachdem in Arbeitspaket 1 eine nichtgradierte Hybridkeramik mittels der neuen Methoden erstmals generiert wurde, sollen die Systemparameter während der Abscheidung graduell verändert werden, um so einen gradierten Werkstoff zu erhalten. Dies sollte in zwei unabhängigen und parallelen Experimentalreihen geschehen. In der ersten Experimentalreihe sollten die Einbauraten anorganischer Fremdionen als eine Funktion der Prozessparameter untersucht werden, um schlussendlich ein Gradient in der Dotierung zu generieren. In der zweiten Experimentalreihe sollten die Einbauraten die Einbauraten von organischen Verbindungen in die Hybridkeramik als eine Funktion der Prozessparameter bestimmt werden. Nach diesen Untersuchungen sollten schließlich beide Teilarbeitspakete kombiniert, um so wechselseitige Abhängigkeiten bezüglich der Einbauraten zu bestimmen. Die aus den Experimentalreihen entstandenen gradierten Hybridkeramiken sollten, wie in Arbeitspaket 1, mit verschiedenen Charakterisierungs-methoden untersucht werden.

3.3 Arbeitspaket 3

Nachdem der Prozessierungspfad im Arbeitspaket 2 validiert wurde, war es das Ziel des letzten Arbeitspaketes, einen bio-inspirierten Demonstrator zu synthetisieren, dessen Zusammensetzung und Materialgradient eng an ein biologisches Vorbild anlehnen sollte. Ein konkretes Vorbild sollte erst nach Abschluss des 2. Arbeitspakets final gewählt werden, da die Wahl unter anderem von dem gewählten Prozessierungspfad und Rahmenparametern abhing. Die Demonstratoren sollten anschließend eingehend analysiert werden, wobei modernste und hochauflösende Methoden zum Zuge kommen sollten.

3.4 Ursprünglicher Zeitplan und Meilensteinplanung

Der ursprüngliche im Antrag vorgeschlagene Zeitplan inklusive Meilensteinplanung ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Im Projektantrag vorgeschlagener Zeitplan zur Verteilung der Arbeiten um die gesetztenMeilensteine (M1, M2 sowie Demonstratoren) zu erreichen.

Projektjahr	Projektjahr 2019			2020				2021					
Quartal		2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1
Arbeitspaket 1		1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	
Aufgabe 1: Einweisung, Literatur													
Aufgabe 2: Etablierung experimenteller Aufbau													
Aufgabe 3: Prozessoptimierung der Abscheidung													
Aufgabe 4: Nanocharakterisierung der Hybridkeramiken													
Meilenstein 1: Synthese einer nichtgradierten Hybridkeramik auf Substrate mittels LbL-Methodik				x									
Arbeitspaket 2													
Aufgabe 1: Erweiterung des experimentellen Aufbaus zur Prozessparametervariation <i>in situ</i>													
Aufgabe 2: Bestimmung von Einbauraten anorganischer Fremdionen bei LbL- Abscheidung													
Aufgabe 3: Einbauraten organischer Matrices bei LbL-Abscheidung													
Aufgabe 4: Bestimmung von Interdependenzen bei den Einbauraten unter LbL													
Meilenstein 2: Konsolidierte Einbauraten in Hybridkeramiken bei LbL-Abscheidung									x				
Arbeitspaket 3													
Aufgabe 1: Auswahl passender biologischer Vorbilder													
Aufgabe 2: Syntheseplanung für die Demonstratoren													
Aufgabe 3: Synthese der Demonstratoren													
Aufgabe 4: Charakterisierung der Demonstratoren													
Demonstratoren: bioinspirierte gradierte Hybridkeramiken mittels automatisierter LbL- Abscheidung												x	

3.5 Meilensteine

Das Projekt umfasste drei konsekutive Meilensteine, von denen **Meilenstein 1** die zentrale Aufgabe des Projektes umfasst: die Generierung einer nichtgradierte Hybridkeramik mittels automatisierter LbL-Beschichtung. Meilenstein 1 sollte im ursprünglichen Projektantrag mit Ende des ersten Projektjahres erreicht worden sein.

Meilenstein 2 umfasste die Erweiterung des neuen Syntheseansatzes mittels LbL um die Fähigkeit, auch gradierten Hybridkeramiken zu generieren. Diese Fortschritte, die die Stärke der LbL-Methodik demonstrieren sollte, war laut ursprünglichen Projektantrag im zweiten Projektjahr zu erzielen.

Meilenstein 3 umfasste das Benchmarking des neuen Syntheseansatzes durch die gezielte Mimese eines Materialgradienten, der sich eng an ein biologisches Modelsystem anlehnt. Mit diesem Meilenstein sollte das dreijährige Projekt seinen Abschluss finden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Laufe des Projektes gab es mehrere Faktoren, die zu Verzögerungen im anvisierten Projektablauf führten. Neben Verzögerungen, die durch die Covid-19-Pandemie verursacht wurden (massive Einschränkungen im Laborbetrieb und beim Zugang zentralen Einrichtungen, Personalausfall und -wechsel), traten zudem im ersten Projektjahr massive Verzögerungen durch Lieferprobleme und -schäden bei für das Projekt zu beschaffenden wissenschaftlichen Geräten auf. Durch entsprechende Anpassungen im Zeitplan, eine zeitweilige personelle Verstärkung sowie weitere Personalmaßnahmen konnten die entstandenen Rückstände zum größeren Teil aufgefangen werden, sodass die Kernziele des Projektes erfolgreich etabliert und demonstriert werden konnten, auch wenn nicht alle Meilensteine in ihrer Gänze realisiert werden konnten.

4.1 Arbeitspaket 1

Das erste Arbeitspaket fasst die Aufgaben zusammen, die zur Erzielung des ersten Meilensteines notwendig waren. Dies umfasste nicht nur die eigentliche Entwicklung des Syntheseansatzes, sondern auch die Schaffung der organisatorischen und personellen Voraussetzungen. Das erste Arbeitspaket umfasste damit vier Unteraufgaben: (1) Einweisung & Einarbeitung, (2) Etablierung experimenteller Aufbau, (3) Prozessoptimierung der Abscheidung, **(4)** Nanocharakterisierung der Hybridkeramiken. Da die Prozessoptimierung und die Charakterisierung der Filme Hand in Hand gingen, werden sie im nachfolgenden zusammen dargestellt.

Meilenstein 1 stellt das eigentliche und ambitionierte Kernziel dieses Projektes dar, die Entwicklung eines Syntheseverfahrens, das so in der Art bislang noch nicht existiert und für dessen Etablierung wir nicht auf Erfahrungen oder bisherige Erkenntnisse (z. B. aus der Literatur) zurückgreifen konnten. Daher stießen wir im Lauf des Arbeitspaketes 1 auch auf unvorhergesehene, grundsätzliche Probleme, die zur Erreichung des ersten Meilensteines unweigerlich gelöst werden mussten und, zusätzlich zum ursprünglichen Arbeitsprogramm des Projektantrages, in das Arbeitsprogramm aufgenommen werden mussten (z. B. der Aspekt der Substratvorbehandlung in Aufgabe 2).

4.1.1 Aufgabe 1: Einweisung und Einarbeitung

Zu Beginn des Projektes hat sich der wissenschaftliche Mitarbeiter tief und umfassend in die thematischen Grundlagen und die Theorie der Methoden eingearbeitet und organisatorische Einweisungen abgeschlossen. Ebenso wurde die nachfolgende Mitarbeiterin im Jahr 2020/2021 in die notwendige Methodik, Theorie und sicherheitsrelevanten Aspekte eingewiesen – ein umfangreicher Wissenstransfer zwischen dem ersten Mitarbeiter und seiner Nachfolgerin wurde sichergestellt.

4.1.2 Aufgabe 2: Etablierung experimenteller Aufbau

Im Rahmen der Etablierung des experimentellen Aufbaus erbrachten unsere Arbeiten des ersten Projektjahres wichtige Erkenntnisse bezüglich der LbL-Methodik. Ein relevanter aber bislang nicht bekannter Beschichtungsparameter wurde identifiziert, der in der Projektierungsphase nicht abzusehen war. Es handelte sich hierbei um die chemische Vorbeschichtung der Substrate, die sich nicht nur für die Adhärenz sondern auch für die kristallographische Textur der Beschichtungen von zentraler Bedeutung herausstellte. Im Laufe der experimentellen Etablierung zeigte sich, dass die Abscheidung einer PILP-generierten Hybridkeramik auf einen einfachen Glasträger als Substrat sich nicht ohne weiteres realisieren lässt. Ohne Vorbehandlung bildeten sich nur partikuläre Strukturen auf den Substraten aus, jedoch kein homogener Film. Ein Beispiel für dieses Verhalten zeigen die Ergebnisse aus verschiedenen Spincoating-Experimenten. Bei diesen Experimenten brachten wir mittels des im Rahmen des Projektes beschafften Spincoatingssystems (**Abbildung 1**) durch Kopplung an die Titrando-Dosierungseinheit bzw. eine peristaltische Pumpe unterschiedliche PILP-Reaktionsmischungen auf unbeschichtete Substrate auf.



Abbildung 1: Risszeichnung eines Spincoaters. Ein Substrat wird in schnelle Drehbewegung versetzt; durch die Dosageeinheit werden die Reaktionslösungen aufgetropft – dies führt zu einem Spreiten der Lösung über den Glasträger und so zu der gewünschten Beschichtung. Die Dosageeinheit wird über die Titrando-Dosierungseinheit automatisiert beschickt. In späteren Experimenten wurde die Beschickung im Falle von statischen Zusammensetzungen durch eine externe peristaltische Pumpe realisiert.



Abbildung 2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Spincoating-Experimenten; SLM – Standardlichtmikroskopie, PLM - Polarisationslichtmikroskopie. Der ausbleibende Kontrast bei PLM zeigt an, dass keine kristalline, sondern eine amorphe Phase abgeschieden wurde.
(A) Mineralisierung durch Direktfällung [14], (B) Mineralisierung über die Faatz-Reaktion [22]. Der Kontrast in PLM lässt Rückschlüsse auf die Kristallinität (hier in beiden Fällen sehr gering) und die kristallographische Textur zu.

Bereits lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten (**Abbildung 2**), dass es bei diesen ersten Ansätzen nicht zu einer homogenen Beschichtung kommt, sondern sich vielmehr Inseln ausbilden, die eine Variabilität in der Partikelzahldichte aufwiesen. Wir konnten als Ursache hierfür die Benetzungseigenschaften des Substrates identifizieren. Der zentrale Reaktionsschritt im PILP-Verfahren ist die Induktion einer flüssig/flüssig-Phasenseparation, die durch die

polymeren Additive ausgelöst und gesteuert wird. Dieses flüssige Intermediat war das Agens, mit dem wir die Beschichtungen durchführten. Unbehandelte Substrate, beispielsweise Glasträger oder Siliziumwafer, lassen sich offensichtlich nicht ausreichend durch dieses Agens benetzen. Um eine homogene Beschichtung zu gewährleisten, musste also die Benetzbarkeit des Substrates durch das flüssige Intermediat, dem separierten PILP, optimiert werden. Daher testeten wir eine Reihe von unterschiedlichen Methoden, um die Substrate entsprechend zu funktionalisieren. Übliche Hydrophilisierungsverfahren, wie eine spezielle Säurebehandlung bei Glassubstraten, erschienen zunächst als eine einfache und effiziente Lösung. Unsere Befunde zeigten jedoch, dass diese im vorliegenden Falle keinesfalls ausreichten, da sie kein befriedigendes Benetzungsverhalten der PILP-Phase auslösten, da es sich bei PILP um eine flüssig-kondensierten Phase mit komplexen Chemismus handelt. Durch eine Reihe von weiteren Vorversuchen konnte dagegen eine sehr effiziente Lösung für dieses Problem identifiziert werden. Für diese Lösung konnten wir Anleihen bei biomineralisierenden Organismen machen: Bei der Genese von Exoskeletten von Muscheln und Schnecken wird Calciumcarbonat auf einen Polymersubstrat, welches mit Chitin verwandt ist [8], abgeschieden (vgl. S. 27). Chitin an sich ist hydrophob, jedoch haben Nudelman und Mitarbeiter kürzlich gezeigt, dass in Bivalven sulfatisierte Proteine die Abscheidung von Calciumcarbonat an sogenannten Nukleationsknoten (nucleation knobs) vermitteln [9]. Es wurde deshalb untersucht, ob ein PILP-Film besser auf einer hydrophilen Polymerbeschichtung anwächst und die Ergebnisse bestätigten unseren Ansatz (siehe Abbildung 3). Sowohl Polyvinylalkohol (PVA) als auch das Chitin-abgeleitete Chitosan lieferten sehr gute Ergebnisse. Zunächst bemerkenswert war, dass der Polymerfilm eine Phasentransformation des amorphen Vorläufers auslöste (siehe Kontrast unter polarisierter Lichtmikroskopie in Abbildung 2 vs. Abbildung 3), die wie gewünscht sphärolithisch und damit pseudomorph verläuft. Es fanden keine Umlösungsprozesse statt, damit ist der gewünschte PILP-Prozess in der Tat der dominierende Prozess.



Abbildung 3: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Beschichtungsexperimenten durch eine PILP-Hybridkeramik auf einem Glassubstrat vorbeschichtet mit PVA. (A) Im Innenbereich der PVA-Beschichtung, (B) im Randbereich der PVA-Beschichtung.



Abbildung 4: Idealisierte und real-suboptimale Ergebnisse einer SAM-Synthese mittels Silanen. Die roten Kugeln stellen hierbei die siliziumhaltige Kopfgruppe dar, die bevorzugt auf hydrophilisiertem Siliziumdioxid bindet. Der blaue Anteil stellt die funktionelle Gruppe dar, die die Eigenschaften der Substratoberfläche schließlich definiert.

Besonders bemerkenswert war die Selektivität, mit der die Polymerbeschichtung die Abscheidung des PILP-Filmes kontrollierte: nur in polymerbeschichteten Bereichen war ein sphärolithischer Film zu beobachten; sobald die Beschichtung endete, endete der mineralisierte Bereich. Dies zeigt den Einfluss der Substratchemie und seine entscheidende Auswirkung auf den Erfolg des LbL-Prozess. Die Beschichtung des Polymers war jedoch noch nicht optimal, es kam noch zu Schichtdickenvariationen aufgrund von Strömungsprofilen bei der Trocknung des Polymerfilms [10]. Dadurch wies die Polymerschicht größere Schichtdicken am Rand als im Innenbereich auf; dies führte teilweise sogar zu einer Entnetzung. Um dieser Problematik zu begegnen, wurde zur Aufbringung der Polymerbeschichtung ebenfalls der Spincoater verwendet und die Prozessparameter variiert und optimiert.

Zusätzlich wurden weitere Möglichkeiten untersucht, um die Abscheidung einer Biokeramikschicht auf das Substrat zu verbessern. Wir setzten hierzu sogenannte selbstassemblierende Monoschichten (SAM) auf Glas ein, die es erlauben, mit einfachen Mitteln eine monomolekulare Schicht des Silans auf Glassubstraten aufzubringen (**Abbildung 4**). Diese Methodik ist in der biomimetischen Synthese eine etablierte und besonders elegante Methodik, um Oberflächen in Anlehnung an biologische Membranen zu funktionalisieren. Um zu identifizieren, inwiefern die Oberflächenchemie einen Einfluss auf das Aufbringen der PILP-Schichten hat, wurden die Substrate mit verschiedenen Silanen beschichtet und dann einer PILP-Prozessierung unterworfen. Um zu klären, welche Oberflächeneigenschaften ideal für die Abscheidung von Biokeramikschichten unter LbL-Bedingungen sind, wurde eine Funktionalisierung mit einer Reihe von Silanen getestet. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen kann es auch zu einer Abscheidung von SAM-Multischichten kommen. Dies ist insbesondere der Fall bei Silanen, die durch Hydrolyse zu Silanpoly- oder -oligoolen werden, in **Abbildung 4** unten für den Fall von Tetraethylorthosilicat (TEOS) angedeutet. Im Falle von TEOS bildet sich durch die Quervernetzung eine hochporöse, ungeordnete und gel-artige Beschichtung. Um zu eruieren, welche Folgen dies hat, setzten wir TEOS als Vergleichssystem ein. Dies führte zu überraschenden Ergebnissen, die aber in der Gesamtschau konsistent sind, vgl. **Abbildung 5**. Es zeigte sich, dass die Bildung von Sphäruliten durch die durch TEOS-generierten gel-artige Beschichtung begünstigt wird - für uns ein Beleg dafür, dass pseudomorphe Umwandlungen wie im PILP-Prozess in der Tat durch diffusionslimitierte Reaktionsräume und -bedingungen erzeugt werden. Raue Oberflächen begünstigen offensichtlich die Abscheidung unserer Hybridkeramikfilme. Da diese Befunde keine signifikante Verbesserung gegenüber den zuvor erzielten Ergebnissen im Falle von PVA-Beschichtungen darstellten, wurde im Zuge des Mitarbeiterwechsels diese – wenn gleich auch chemisch elegantere – Variante nicht weiterverfolgt.

Im direkten Vergleich von Einzelansätzen (*single batch*) lieferten PVA-beschichtete Glasträger bessere und einheitlichere Ergebnisse als TEOS- oder andere Silan-beschichtete Trägersysteme (**Abbildung 5** vs. **Abbildung 6**). Im Falle von so aufgebrachten Monolagen war das Substrat nicht immer vollständig bedeckt; vereinzelt traten noch unbeschichtete Bereiche auf. Die in dieser Aufgabe etablierte Substratvorbehandlung mit PVA führte zu einem sehr guten Abscheidungs- und Benetzungsverhalten eines Substrates gegenüber PILP-Prekursoren, eine grundlegende experimentelle Voraussetzung für eine LbL-Beschichtung, die Vollbedeckung und Multischichten erbringen sollte.



Abbildung 5: Durch *slow-diffusion* generiertes CaCO₃ auf TEOS-beschichtete Proben unter PLM. **Links** ohne Zugabe eines Additives; **Rechts** durch das biomimetische Additiv Polyaspartat induzierte PILP-Beschichtung.



Abbildung 6: Lichtmikroskopische Aufnahme einer, mittels Diffusionsmethode erzeugten, hochregulären Calciumcarbonat-Schicht mit PAA auf einem mit PVA beschichteten Glasträger.

4.1.3 Aufgabe 3 und 4: Prozessoptimierung der Abscheidung *sowie* Nanocharakterisierung der Hybridkeramiken

Gefüge und kristallographische Textur der abgeschiedenen Hybridkeramiken

Die Mikro- bis Nanocharakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) der so abgeschiedenen Schichten zeigte eine ausgeprägte konzentrische Morphologie, die sich bei näherer Analyse aus nanopartikulären Assemblaten zusammensetzt (siehe Abbildung 7), die sich aus einzelnen Nanokristalliten von unter 500 nm aufbauen. Die kristallographische Orientierung dieser Kristallite verändert sich graduell, was auf der Mikroskala zu der beobachteten konzentrischen Anordnung führt. Die konzentrische Mesostrukturierung auf der lateralen Ebene entsteht durch eine systematische Kleinwinkelkorngrenze und regelmäßige Rotation der kristallographischen Textur des aufgebrachten Mineralfilmes durch sphärolithische Kristallisationsmechanismen. Klassische Sinterkeramiken dagegen weisen durch die mangelnde Vorzugsausrichtung der Kristallite eine einheitliche Textur auf systematische und sogar rotierende Kristallgitterverkippungen sind nur von biologischgenerierten Keramiken bekannt, z. B. dem Panzer des Genus Homarus (Hummer) [11]. Die in dieser Weise unerwarteten Beobachtungen weisen erstmals darauf hin, dass solche Strukturen substratvermittelt generiert werden können, also ohne eine polymere, flüssigkristalline Matrix, die infiltriert werden muss – wie bislang angenommen, und korrelieren hervorragend mit den im Rahmen dieses Projektes gemachten Befunden bezüglich Texturgradienten in Biomineralen – siehe Arbeitspaket 1, Aufgabe 1 (S. 27). Speziell unsere Ergebnisse zu der Schale der Perlauster Pinctada margaritifera zeigen erstmals, dass Materialien mit solchen veränderlichen Texturgradienten bereits ein gradiertes Funktionsmaterial darstellen und von einer Risszähigkeitssteigerung durch Spannungsdelokalisation profitieren.



Abbildung 7: REM Aufnahme einer mittels Diffusionsmethode erzeugten Calciumcarbonat-Schicht mit PAA auf einem mit PVA beschichteten Glasträger.

Übergang von der Abscheidung im Einzelbatchverfahren zum LbL-Verfahren

Da die Methode der langsamen Diffusion nur zur Generierung von Monolagen dienen kann, wurde das etablierte Substratsystem mittels eines LbL-Verfahrens beschichtet. Hierzu zeigte sich von den beiden angestrebten Beschichtungsprozessen insbesondere das Verfahren mittels Spincoating erfolgreich. In der final etablierten Methode setzten wir den Spincoater in Kombination mit einer programmierbaren peristaltischen Pumpe ein (siehe **Abbildung 8**). Die peristaltischen Pumpe ermöglicht die kontinuierliche Zufuhr der für PILP notwendigen Reaktionslösungen. Durch dieses Durchflussverfahren konnte das Einzelansatzverfahren erfolgreich zu einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess erweitert werden. Zentrale prozessbestimmende Parameter hierbei waren die Flussrate und damit das zugegebene Lösungsvolumen. Durch die programmierbare Steuerung des Spincoaters ließen sich repetitive Arbeitszyklen definieren, die dann mehrfach wiederholt werden können. So ließen sich Multischichtsysteme ohne Unterbrechung im kontinuierlichen Verfahren abscheiden, und zwar in weitaus kürzerer Zeit als im Einzelbatchverfahren mit der weitaus langsameren Diffusionsmethode. Bei der Übertragung des bestehenden Systems auf den neuen Beschichtungsansatz wurden bei Machbarkeitsstudien drei Hauptparameter ermittelt, die



Abbildung 8: Schematische Darstellung des Kombinationsaufbaus aus Spincoater und peristaltischer Pumpe zur Abscheidung von Calciumcarbonat-Schichtsystemen.

weiter optimiert wurden, um eine erfolgreiche Abscheidung einer Hybridkeramik zu erreichen. Einerseits mussten die Eduktlösungen in Konzentration, Zusammensetzung und pH angepasst werden. Im Diffusionsverfahren kommt es in der Reaktionslösung durch die sehr langsame und diffusionsgesteuerte Aufnahme von Kohlendioxid und Ammoniak in einer calcium-haltigen Lösung zur Bildung des PILP-Präkursors, vorausgesetzt es sind biomimetische Proteinanaloga wie Polyaspartat oder Polyacrylat in Lösung. Dieser Ansatz wurde für die kontinuierliche Abscheidung mittels Spincoating von einem diffusions-gesteuerten Ansatz in einen strömungschemischen Ansatz transferiert und musste zunächst entsprechend adaptiert werden, da die beiden Ansätze in ihrer chemischen Kinetik unterschiedlich sind. In dem neuen strömungschemischen Ansatz wurden zwei PILP-generierende Eduktlösungen über einen einfachen T-Mixer vermischt. Innerhalb kürzester Zeit reagierten diese Lösungen miteinander, unter Bildung eines amorphen Präkursors. Ob es sich um eine genuine fluide PILP-Phase oder um bereits festes amorphes Calciumcarbonat handelte, wurde in dieser experimentellen Anordnung durch Lösungsparameter einerseits und Strömungsparameter andererseits bestimmt. Die Bildungs- und Lebensdauer des flüssigen Präkursors musste daher mit der Strömungsgeschwindigkeit abgestimmt werden, dass der Präkursor sich bereits gebildet hat, wenn die Lösung auf das Substrat trifft, und gleichzeitig die Reaktionslösung vom Substrat entfernt wird, bevor sich etwaige feste Partikel aus der Lösung bilden und ablagern können. In der experimentellen Umsetzung stellte sich heraus, dass ein pH-Wert von 8,0 die Lebensdauer der fluiden Präkursoren begünstigte, dies aber mit einer Konzentrationserhöhung der nicht-polymeren Reaktanden auf 160 mM kompensiert werden musste. Als PILP-induzierende Additive wurden vorrangig PAA eingesetzt, wobei auch Polyaspartat (PAsp) zu vergleichbaren Ergebnissen führte.

Nachdem die Lösungsparameter erfolgreich bestimmt worden waren, mussten die Prozessparameter beim Spincoating optimiert werden. Ein typischer Spincoating-Prozess lässt sich in drei Schritte untergliedern. Der erste Schritt – *Delay* – ist im vorliegenden Falle abhängig von der Reaktionszeit, die benötigt wird, dass sich der fluide Präkursor ausbilden kann. So benötigte eine Reaktionsmischung von 160 mM Mineral-Edukte und 100 mg/L PAA eine Reaktionszeit von etwa 65 s. Weiterhin spielt hier die Tropfgeschwindigkeit, bestimmt durch die Flussrate der peristaltischen Pumpe, eine Rolle. Das Aufbringen von 1 ml Lösung dauerte bei den üblicherweise gewählten Flussrate 5 s. Somit ergab sich eine Dauer für den ersten Prozessschritt *Delay* von 70 s. Charakteristisch für den *Delay* Schritt ist eine geringe Drehzahl (1 rpm), d. h. der entsprechende Aufsatz mit dem zu beschichtenden Substrat rotiert fast unmerklich, so dass die durch die peristaltischen Pumpe aufgetropfte Lösung unbeeinflusst von Turbulenzen mit dem Substrat reagieren kann. Dies hatte sich experimentell als förderlich für die Gleichmäßigkeit der erzeugten Schichten ergeben und hatte zudem den Vorteil, dass die Reaktionslösung möglichst effizient genutzt wird, indem möglichst viele der in Lösung erzeugten Nanotröpfchen auf dem Substrat abgeschieden werden konnten. Höhere Drehzahlen würden hier zu einer hohen Verlustrate führen. An den Delay-Schritt schließt sich der eigentliche Spin Schritt an, bei dem durch hohe Drehzahlen der Überstand der Reaktionslösung auf dem Substrat entfernt wird, und der gebildete Präkursor gleichmäßig als neue Schicht auf dem Substrat verteilt werden. Hierbei rotiert das Substrat mit einer Drehzahl von 2000 rpm für 30 s. Dieser Schritt wird zusätzlich von der Verdunstungsrate bestimmt, welcher aufgrund der vorliegenden wässrigen Lösung als schnell bezeichnet werden kann. Die Schritte Delay und Spin bilden einen Zyklus. Nach einer beliebigen Anzahl an Zyklen wird zuletzt noch ein Trocknungsschritt angefügt, um etwaige Lösungsmittelrückstände zu entfernen und die Probe so zu trocknen. Hierbei wird für 20 s eine Drehzahl von 5000 rpm gewählt. In Kombination mit diesem Spincoating-Zyklus zeigte sich, dass niedrige Flussraten vorteilhaft sind. Die experimentelle Optimierung hat eine Flussrate von 12 ml/min (0,2 ml/s) als günstig ergeben. Außerdem zeigte sich, dass für eine ausreichende Beschichtung des kompletten Substrats ein Lösungsvolumen von 1 ml pro Zyklus benötigt wurde. Bei Verwendung eines größeren Substrates lässt sich dieses Volumen ohne weiteres anpassen.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Lösungszusammensetzung den Beschichtungsprozess signifikant beeinflusst. Jegliche Änderung an der Zusammensetzung oder das Einbringen von inhibierenden Additiven verlängerte die Reaktionszeit und damit auch die Prozessdauer. Dieser Aspekt stellte sich insbesondere im Hinblick auf die Generierung eines Gradienten durch alternierende Schichtsysteme als kritisch heraus.

Die Reaktionslösungen wurden über einen einfachen T-Mischer miteinander gemischt und dann über eine Schlauchzuführung mit definierter Länge in den Spincoater eingebracht. Dieses Schlauchstück hat ein gewisses Totvolumen, welches bis zum nächsten Zyklus im Schlauch verbleibt und im anschließenden Zyklus zwangsläufig auf das Substrat aufgebracht wird. Eine Erhöhung der Reaktionszeit führt so auch zu einer Erhöhung der Standzeit des Totvolumen, was unter Umständen zur Abscheidung von unerwünschten Reaktionsprodukten führen kann. Die etablierte Beschichtungsmethode wurde meist mit einer Zyklenzahl von 50 betrieben, da ab diesem Kennwert erfolgreich substanzielle Schichten abgeschieden werden konnten. Bereits ab einer Zyklenzahl von 30 war ein charakteristisches Schichtwachstum zu beobachten.

Die komplexe Prozessüberführung von Monolagen durch *single batch*-Verfahren zu den letztendlichen Multischichten via LbL-System mittels Spincoating erwies sich als überaus umfangreich. So musste unter anderem für das drei-stufige Programm eruiert werden, welche Drehzahlen notwendig sind, wie lange die Programmschritte dauern dürfen und inwieweit eine

Veränderung das Schichtsystem beeinflusst. Unter dem Gesichtspunkt, dass ebenfalls die Lösungskonzentration, der pH-Wert und die Flussrate angepasst wurden, sind umfangreiche Testreihen entstanden, welche zum letztendlich etablierten Verfahren geführt haben.

Die Calciumcarbonat-Schichten zeigten die typische sphärolithische Ringstruktur, wie sie auch mittels Diffusionsmethode generiert wurden (siehe **Abbildung 9**). Weiterhin war es möglich durch den Spincoating-Prozess Schichten zu generieren, welche das komplette Substrat bedecken, wohingegen bei der Diffusionsmethode, durch die aus den unveränderlichen und daher nicht optimierbaren Reaktionsbedingungen, weiterhin Leerstellen in den Schichten zu beobachten waren. Messungen mittels Raman-Spektroskopie zeigten, dass sich die abgeschiedenen Schichten vorrangig aus den Calciumcarbonat-Polymorphen Calcit und Vaterit zusammensetzen. Die Meso- bis Nanocharakterisierung der Schichten zeigte deutliche sphäroidale Ringstrukturen, welche jedoch vereinzelt rhomboedrische Calcit-Kristalle enthielten (siehe **Abbildung 10**).



Abbildung 9: Lichtmikroskopische Aufnahme einer mit dem Spincoating Prozess generierten Calciumcarbonat-Schicht mit PAA auf einem mit PVA beschichteten Glasträger.



Abbildung 10: REM Aufnahme einer mit dem Spincoating Prozess generierten Calciumcarbonat-Schicht mit PAA auf einem mit PVA beschichteten Glasträger. Grün markiert sind vorhandene rhomboedrische Calcit-Kristalle.

Diese zeigten an, dass klassische Kristallisation in Konkurrenz zu der angestrebten nichtklassischen PILP-Mineralisation auftrat. Um dies zu verhindern, versuchten wir die klassische Kristallisation durch effiziente Nukleationsinhibitoren zu unterdrücken. In 2019 haben wir bereits gezeigt, dass der Zusatz von Magnesium die PILP-Phasen stabilisieren, deren Dehydrationsrate reduzieren und somit den Übergang von der flüssigen zur festen Phase verzögern kann [6]. Damit sollte es möglich sein, die Schichten gleichmäßiger abzuscheiden. Herausfordernd hierbei war, die optimale Konzentration an Magnesium-Beischlag zu bestimmen, um einerseits den gewünschten Effekt zu erhalten und andererseits den bereits optimierten Spincoating-Prozess (im Besonderen in Prozessschritt 1 Delay) nicht zu stark zu verändern. Als weiteren interessanten Kandidaten zur Beeinflussung der flüssigen Präkursor-Phase wählten wir Tripolyphosphat (TPP). Unsere neuesten Erkenntnisse (siehe Duchstein, Schodder et al. [12]) zeigen, dass dieses Additiv zum einen die Präkursor-Bildung forciert und zum anderen aktiv in diese eingebaut wird. Zudem wird damit die amorphe Phase gegen weitere Umwandlungsprozesse stabilisiert. Erste Untersuchungen mit TPP zeigten vielversprechende Resultate. Bereits eine geringe Konzentration von 10 µM ist ausreichend, um weiterhin sphärolithische Ringstrukturen generieren zu können. Die Schichten zeigten zudem keine rhomboedrischen Calcite mehr (siehe Abbildung 11).



Abbildung 11: REM Aufnahme einer mit dem Spincoating Prozess generierten Calciumcarbonat-Schicht mit PAA und TPP auf einem mit PVA beschichteten Glasträger.

Bei den mit TPP beschichteten Proben im Spincoating Prozess zeigte sich selbst auf nicht vorbehandelten Glasträgern, d. h. ohne PVA als vermittelnde Zwischenschicht, ein erfolgreich über PILP abgeschiedener Mineralfilm. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen eindeutig den nanopartikulären Aufbau dieser Schichten: die Partikel, die die Filme aufbauen, sind im Bereich von unter 100 nm (vgl. **Abbildung 12**, Mitte bzw. rechts). Jedoch traten bei der Weiterverarbeitung des Films Trocknungsspannungen auf und die so generierte Schicht brach leicht und rollte sich auf. Eine weitere Beschichtung und damit einhergehendes Schichtwachstum würde die Spannungen innerhalb der Schicht nur erhöhen und die Riss-

ausbreitung unterstützen, ein weiterer wichtiger Hinweis auf die Bedeutung einer Oberflächenfunktionalisierung des Substrates durch PVA als Spannungsmediator.

Mit weiteren Versuchen konnten wir eindeutig demonstrieren, dass die gewünschten Schichten nur mit Hilfe des neu etablierten Spincoating-Prozesses erreicht werden können. Dafür wurden die im Spincoating Prozess verwendeten Lösungen zusammengemischt und ein mit PVA beschichteter Glasträger für 30 min in die Lösung eingebracht – also für eine Zeit, die ein Träger im Spincoating-Verfahren der Reaktionslösung ausgesetzt ist. Es zeigte sich, dass keine durchgängige Mineralfilme oder ringförmige sphärolithische Strukturen gebildet wurden, sondern nur vereinzelte rhomboedrische Kristalle (siehe **Abbildung 13**). Die von uns neu etablierten Methodik zur Materialsynthese stellte sich gegenüber klassischen Herangehensweisen aus Lösungen als überlegen dar.



Abbildung 12: REM Aufnahme einer mit dem Spincoating Prozess generierten Calciumcarbonat-Schicht mit PAA und TPP auf einem Glasträger ohne PVA Zwischenschicht.



Abbildung 13: Lichtmikroskopische Aufnahme von Calciumcarbonat-Kristalliten mit PAA auf einem mit PVA beschichteten Glasträger, als Kontrollexperiment zu den LbL-Prozess als Batchexperiment durch Inkubieren in den vorgemischten Reaktionslösungen.

Der etablierte biomimetische Syntheseansatz sollte sich in besonderem Maße eignen, Biokeramiken und bioaktive Beschichtungen für biomedizinische Implantate zu generieren. Um zu überprüfen, ob diese Eignung gegeben ist, wurden Simulated Body Fluid (SBF) Experimente durchgeführt. Die Bioaktivität ist der Schlüssel für das Design von maßgeschneiderten Biomaterialien mit einstellbarer Biokompatibilität, Bioaktivität und Bioresorption; das Biomaterial muss aber überdies auch eine hinreichend strukturelle Integrität über einen ausreichenden Zeitraum aufweisen. Eine zu hohe Reaktivität einer Biokeramik oder einer Beschichtung, z. B. durch ihrer Auf- oder Umlösung, ist nicht erwünscht und kann den klinischen Einsatz eines intendierten Biomaterials unmöglich machen – ein Problem, das beispielsweise bei bioresorbierbaren Metallen wie Magnesium derzeit intensiv bearbeitet wird. SBF Tests also dienen als etablierter Assay zur Untersuchung sowohl der apparenten Bioaktivität wie auch der biologischen Reaktivität eines Biomaterials. In unseren Untersuchungen diente der Assay nach Kokubo et al. als Grundlage [13]. Hierbei wird der Probekörper einer Lösung ausgesetzt, deren Zusammensetzung mit den anorganischen Komponenten des menschlichen Blutplasmas weitestgehend übereinstimmt. Der Kokubo-Assay ist etabliert; er wird als Vorstufe zu genaueren Bioaktivitätstest durchgeführt, die die Interaktion von Knochenzellen mit einem Biomaterial analysieren. Für die Bioaktivität wird üblicherweise die Apatitabscheidung auf dem Probekörper evaluiert. Wir haben gezeigt, dass Calcit in Kokubo-Assays jedoch scheinbar bioinert ist [14]. Calcit löst sich in SBF-Lösungen nicht – wie andere Calciumcarbonat-Phasen – auf; die Auflösung befördert die Bildung von Calciumphosphat zwar massiv, führt jedoch auch in manchen Fällen zu einer Desintegration des Probekörpers [14], was die spätere Nutzung insbesondere als lasttragende Biokeramik verhindert. In vorrangegangenen Arbeiten zeigten wir, dass die apparente Bioaktivität von Calcit sogar von anderen und auch unerwarteten Aspekten (Gefügemorphologie, Oberflächentopographie) maßgeblich beeinflusst wird (Myska et al. 2020 [15], siehe S. 29).

Die mittels Diffusionsmethode generierten biomimetischen Biokeramiken testeten wir daher anhand des SBF-Assays auf ihre Bioaktivität und ihre strukturelle Stabilität unter körperähnlichen Konditionen (siehe **Abbildung 14**). Zunächst fällt auf, dass die Proben keine ausgeprägte Apatit-Abscheidung aufweisen, was als bioinert gedeutet werden könnte. Dieser Schluss ist aber voreilig, da dieser Assay die biologischen Gegebenheiten stark vereinfacht. Um die Bioaktivität und das Verhalten unter realistischeren Bedingungen zu eruieren und die Interaktion mit Knochenzellen zu bestimmen, werden wir die Bioaktivität und -kompatibilität der biomimetischen Schichten durch zellbasierte Tests noch bestimmen. Der zentrale und weniger augenfällige Befund ist, dass sich die nach dem LbL-Verfahren genierte hybridkeramische Beschichtung weder ablöst oder zersetzt; sie sind hinreichend resistent, sodass sie als bioaktive Beschichtung für Implantate geeignet sein könnte.



Abbildung 14: REM Aufnahmen nach dem *Simulated Body Fluid* Experiment zur Evaluierung der Apatit-Bildung nach 1 bis 28 Tagen der mittels Diffusionsmethode erzeugten Calciumcarbonat-Schichten mit PAA auf einem mit PVA beschichteten Glasträger.

Bioinspirierte Keramiken durch Kaltsintern

Um auf die wissenschaftliche Weiterentwicklung im Feld zu reagieren, wurde zusätzlich der Ansatz des Kaltsinterns [16,17] getestet, der eine alternative Strategie für Hybridkeramiken darstellen könnte. Die Herstellung solcher kaltgesinterten Keramiken beginnt bei der Pulversynthese, welche hier nach der Methode der Direktfällung erfolgt, um ein amorphes Calciumcarbonat (ACC) Pulver zu generieren (siehe Abbildung 15). Bereits während der Pulversynthese ist es möglich organische Komponenten – hier zunächst PAA – einzubringen und so den Einbau in die Biokeramik zu ermöglichen. Anschließend wird das Pulver gemahlen und in einer entsprechenden Pressform uniaxial verpresst. Der Vorteil dieser Methodik liegt darin, über dem kompletten Prozess bei Raumtemperatur arbeiten zu können, was eine deutliche Energieeinsparung hinsichtlich der herkömmlichen Keramikherstellung zur Folge hat. Außerdem kann eine organische Phase in die Biokeramik integriert werden. Im Jahr 2021 – also in dem Projektjahr, in dem wir uns mit dem Potential des Kaltsinterns für bioinspirierte Keramiken auseinandergesetzt haben – wurde in der renommierten Zeitschrift Science eine gleichgelagerte Arbeit veröffentlicht [18]. Dies zeigt, dass es strategisch sinnvoll war, auch diesen Ansatz zu verfolgen. Wir haben verschiedene Parameter analysiert, die einen Einfluss auf die Kaltgesinterung nehmen können. Unter anderem wurde der Einfluss der Pressdauer untersucht, um sicherzustellen, dass die Presszeit nicht den amorphen Zustand der gepressten Pellets beeinflusst und keine Kristallisation induziert wird. Hierbei spielt die Menge an Wasser, welches im amorphem Calciumcarbonat gebunden ist, eine wichtige Rolle. Es liegt einerseits in Form von strukturell gebundenem Wasser und andererseits in Form von mobilem, freiem Wasser vor, dessen molarer Anteil stark schwanken kann.



Abbildung 15: REM Aufnahme des verwendeten ACC Pulvers vor dem Kaltsinterungsprozess.

Je nach molaren Anteil an freien Wasser löst der Pressvorgang, der für die Verdichtung des Pulvers nötig ist, die partielle Kristallisation des Probekörpers aus, da der erhöhte Druck zu einem Austreiben des freien Wassers führt. Eine solche Kristallisation während des Verpressens ist unerwünscht, denn die entstehenden Inhomogenitäten erschweren die Verdichtung des Pulvers bzw. induzieren Rissbildung. Auf der anderen Seite ist eine geringe Menge freien Wassers vorteilhaft und notwendig für die Verdichtung. Durch die Einstellung eines optimalen Wasseranteiles kann damit eine Kristallisation der Proben vermieden werden (siehe **Abbildung 16**), auch wenn Druck über einen längeren Zeitraum aufgebracht wird und die Probe dadurch effizient verdichtet wird. Durch Untersuchungen entsprechender Pulverprozessierungen (Vakuumtrocknung, Wärmebehandlung, etc.) gelang es uns, einen definierten Wasseranteil gezielt einzustellen, auch wenn ein entsprechender Anteil eines polymeren Additives (PAA oder PAsp) zur Generierung einer Hybridkeramik beigesetzt wurde (siehe **Abbildung 17**). Hierzu wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) der molare



Abbildung 16: TGA Messung des vorgetrockneten ACC Pulvers (links) im Vergleich zum wärmebehandelten ACC Pulver (rechts).

Anteil an mobilen Wasser bestimmt, und gleichzeitig die Prozessierungstemperatur bestimmt, die einen optimalen Wasseranteil liefert. Weitere Analysen bestätigten, dass die gewählte Pulverprozessierung keine ungewünschte Kristallisation induzierte. Es zeigte sich, dass – neben dem freien Wasseranteil – der Pressdruck den größten Einfluss auf die Verdichtung der Proben hat. In Übereinstimmung mit Mu et al. zeigte sich, dass ab einem Druck von 800 MPa eine entsprechende Fusion erreicht werden kann [18]. Ein polymerer Beischlag hat einen empfindlichen Einfluss auf die Optimierung der Prozessparameter, da der Anteil an freien Wasser deutlich erhöht wird.



Abbildung 17: REM Aufnahmen von kaltgesinterten ACC mit unterschiedlichen Wassergehalten. (A, B) nach Trocknung an Luft, (C, D) nach optimierter Vakuumtrocknung. In A finden sich unerwünschte Kristallite (grün) und Risse, die durch lokale Wasseransammlung entstanden.

Zusammenfassung

In Rahmen von Arbeitspaket 1 wurde erfolgreich ein biomimetischer Syntheseprozess auf Basis einer LbL-Methode etabliert, der über den PILP-Prozess die Generierung einer Hybridkeramik erlaubt. Die Synthese dieser biokeramischen Beschichtung erfolgt bei Raumtemperatur, erfolgt aus wässrigen Lösungen mit einfachsten und ökologisch unbedenklichen Komponenten bei Raumtemperatur. Es sind pro Schicht nur kleinste Volumina notwendig, sodass der Gesamtprozess im Vergleich zu klassischen Verfahren (Sintern oder Plasmaspray) eine weitaus nachhaltigere und energieeffizientere Bilanz vorweisen kann. Als alternative Prozessroute konnte zudem Kaltsintern identifiziert werden, die auch keramischen Körpern führt, ohne den Einsatz von Sinterprozessen. Im Vergleich zur LbL-Methodik eignet sich diese Route vor allem für keramische Körper, nicht jedoch für Beschichtung. Überdies ist der Kaltsinterprozess nur bedingt für die Generierung von Gradientenkeramiken geeignet. Nach unserem aktuellen Wissenstand sind kristallographische Gradienten im Kaltsinter-verfahren nicht möglich.

4.2 Arbeitspaket 2

Das Arbeitspaket 2 zielte darauf ab, den in Arbeitspaket 1 etablierten, neuen Syntheseansatz, um eine reproduzierbare und verlässliche Variabilität in der Zusammensetzung der generierten Hybridkeramik zu erweitern. Dies sollte uns ermöglichen, bioinspirierte Gradientenmaterialien zu generieren, die sich an ein biologisches Vorbild anlehnen. Neben anorganischen Beimengungen in variablen Anteilen (z. B. Magnesium) sind auch andere Konzepte biologischer Gradientenmaterialien bekannt. Ein klassisches Beispiel hierfür ist Perlmutt, das aus alternierenden Schichten von anorganischem Mineral und organischen, intertabularer Matrix besteht. Die aragonitischen Mineralplättchen sind - wie die über PILP generierten Mineralschichten – nanogranulär aufgebaut, vgl. unsere Arbeiten hierzu [19,20]. Gradientenmaterialien in der Natur bauen zudem oft nicht nur auf chemischer Variabilität auf, sondern auch auf struktureller Variabilität. Ein außergewöhnliches Beispiel hierzu konnte unter Mitwirkung dieses Projektes erstmal dokumentiert werden: die graduelle Veränderung einer kristallographischen Textur. Bemerkenswerterweise ist das neu entwickelte biomimetische Syntheseverfahren intrinsisch in der Lage, analoge Kristallgitterverkippungen in einer hoch reproduzierbaren Weise zu generieren, vgl. Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 14. Dieser unerwartete Befund stellt bereits eine erfolgreiche Nachahmung eines bislang unbekannten doch wirkmächtigen Gradientenmotivs in der Biologie dar. In nun folgenden Arbeiten konzentrieren wir uns auf biologische Vorbilder, die von uns schon eingehend charakterisiert worden sind und somit – von der biologischen Seite – recht gut verstanden sind. Dafür wird das LbL-Verfahren von den reinen Calciumcarbonat-Schichten erweitert um weitere polymere Zwischenschichten. Dies ermöglicht den Aufbau einer Hybridkeramik, die auf alternierenden Calciumcarbonat- und Polymer-Schichten basiert. Dies geschieht in Anlehnung an Perlmutt, einer biologischen Hybridkeramik, die – wie wir kürzlich zeigen konnten – durch Rissheilungsmechanismen eine beeindruckende Resilienz auf der Nanoskala vorweisen kann [20]. Parallel werden wir die Charakterisierung der Gradierung durch Kristallgitterverkippungen in der bereits etablierten Herangehensweise fortsetzen.

4.3 Arbeitspaket 3

In Arbeitspaket 3 sollten bio-inspirierte Demonstratoren synthetisiert werden, deren Zusammensetzungen und Materialgradienten sich eng an biologische Vorbilder anlehnen. Um vergleichende Studien durchzuführen, war es Ziel der ersten Aufgabe dieses Arbeitspaketes passende biologische Vorbilder zu identifizieren, zu untersuchen und entsprechend auf ihre Transferierbarkeit auf das neu etablierte Synthesesystem zu prüfen.

4.3.1 Aufgabe 1: Auswahl passender biologischer Vorbilder

In dieser Aufgabe sollte ein biologisches Vorbild identifiziert werden, welches mit dem neuen Syntheseansatz nachgeahmt werden sollte. Dazu wurden vor allem Proben verschiedener Muscheln und Schnecken herangezogen, aber auch geologische Vergleichsproben als Kontrollen. Von den untersuchten Proben sind insbesondere die Schalen der Gattungen *Lymnaea stagnalis, Pinna nobilis* und *Pinctada margaritifera* als biologisches Vorbild für die Hybridkeramikbeschichtung von Interesse.

Biologisches Vorbild I — Lymnaea stagnalis

Die Schalen der Spitzschlammschnecke *Lymnaea stagnalis* weisen eine kreuzlamellare Struktur auf; auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigte sich deutlich, dass die Schale auf einer organischen Matrix aus Chitin abgeschieden wird (**Abbildung 18**) – ganz in Analogie zu der notwendigen Polymerbeschichtung in unserer LbL-Methodik.





Abbildung 18: Rasterelektronische Aufnahmen von Bruchflächen BF des Exoskelettes von *Lymnaea stagnalis*, die Außenseite der Schale ist mit AS gekennzeichnet. (A) Unbehandelte Bruchfläche, die Außenseite ist mit einer dünnen Membran OM beschichtet, dem Periostracum. (B) Nach Behandlung mit Natriumhypochlorit ist das organisches Substrat OM nicht mehr vorhanden.

Biologisches Vorbild II — Pinctada margaritifera

In der Muschelschale der Perlenauster Pinctada margaritifera konnten wir kristallographische Gradienten identifizieren (Abbildung 19, links), die mit den systematischen Texturgradienten vergleichbar sind, die wir dank der LbL-Methodik generieren können. Unsere Arbeit belegt erstmals, dass solche Texturgradienten funktionale Gradientenmaterialien (Abbildung 19, Mitte und rechts) erzeugen, die polykristalline Materialien risszäher machen. Es ist ein bisher unbeachtetes, aber weit verbreitetes Strukturmotiv von Biomineralen und ein ungeahnt wirkungsvolles Konzept für effizientes bioinspiriertes Materialdesign. In dieser Perlenauster erzeugt eine gut kontrollierte fortschreitende kristallographische Anordnung von Calcit einen elastischen Gradienten, der die Schale durch Spannungsdelokalisierung bruchzäh macht. Aufgrund seiner Einfachheit ist dieses Materialdesign auf Materialien im kristallinen Zustand oder mit anderen anisotropen Eigenschaften anwendbar. Unsere Befunde können daher als Inspirationsquelle für eine neue Klasse von funktional-gradierten Materialien dienen. Diese Arbeit ist seit 2020 als Vorabdruck auf arXiv veröffentlicht und im Dezember 2021 als Vollartikel im OpenAccess-Journal Materials Advances des Royal Society of Chemistry nach positiver Begutachtung zur Publikation angenommen worden [21]. Dieser Artikel wurde aufgrund seiner weitreichenden Implikationen als Feature Article with Cover Page durch das Journal auf dessen Frontispiz besonders herausgehoben. Der Befund der variablen kristallographischen Textur der systematischen Kristallgitterverkippungen in dieser Spezies korreliert in frappanter Weise mit den systematisch rotierenden Kristallorientierungen, die wir im Falle der Spincoating-Methode systematisch erzeugen können. Trotz der Einfachheit dieser Designstrategie ist die Bildung eines funktionell abgestuften Materials in synthetischen Materialien so noch nicht realisiert worden, jedoch gibt unsere neue Synthesestrategie bereits jetzt erste Werkzeuge zu ihrer gezielten synthetischen Nachahmung in die Hand. Eines unserer zukünftigen Ziele wird es daher sein, zu zeigen, wie sich diese komplexe Textur, die nun durch die neue Morphologie leicht zugänglich wird, auf die Materialeigenschaften und insbesondere die Bruchzähigkeit dieser nachhaltig synthetisierten Biokeramiken auswirkt.



Abbildung 19: Elektronenrückstreumessungen und der daraus abgeleitete Gradient im Elastizitätsmodul als Funktion der Schalentiefe. Abbildung entnommen aus Wallis et al. 2022 [21].

5 Veröffentlichungen und Vorträge im Rahmen des Projekts

Folgende Vorträge haben im Rahmen des Projektes stattgefunden:

25. November 2019	Die unendliche Bibliothek der Natur — öffentlicher Vortrag im				
	Rahmen von Wissenschaft auf AEG*				
	(* Öffentliche Vortragsreihe der Friedrich-Alexander-Universität				
	Erlangen-Nürnberg (FAU) in Zusammenarbeit mit der Nürnberger				
	Zeitung (NZ), vgl. hierzu auch <u>http://www.wissenschaft-auf-aeg.de</u>)				
24. März 2021	Ideenforum des Bionicums (Nürnberger Tiergarten) – Vortrag				
	gehalten von Sarah B. Haase, M.Sc.				
10. November 2021	BayBionik-Vortragsreihe des Bildungszentrums im Planetarium				
	Nürnberg "Muschelschalen – Das Porzellan der Natur" – Vortrag				
	gehalten von Sarah B. Haase, M.Sc.				

Folgende Publikationen in öffentlichkeits-wirksamen Medien wurden im Rahmen/unter Beitrag des Projektes veröffentlicht:

01. Oktober 2019	Die unendliche Bibliothek der Natur (Vortragsankündigung) in Leporello <i>Wissenschaft auf AEG</i>
23. Oktober 2019	Harte Schale, weicher Kern (Vortragsankündigung) in Nürnberger Nachrichten
27. November 2019	Ein Panzer aus Ziegeln und Mörtel (Bericht zu obigem Vortrag) in Nürnberger Nachrichten

Folgende Publikationen in wissenschaftlichen Medien wurden im Rahmen/unter Beitrag des Projektes veröffentlicht:

Die der Bioaktivität zugrundeliegenden Mechanismen sind der Schlüssel für das Design von maßgeschneiderten Biokeramiken und mineral-basierten Biomaterialien oder -zementen mit einstellbarer Bioaktivität und Bioresorption. Dieser Beitrag zeigt, dass nur ein holistisches Verständnis des Wechselspiels zwischen Medium und Biomaterial zu einem umfassenden Verständnis von Bioaktivität führt: nicht nur die nominale Übersättigung, sondern auch die Kristallitmorphologie – das Gefüge – sowie die Oberflächentopographie sind in der Lage, Bioaktivität maßgeblich zu beeinflussen.

- 2020 Biominerals with Texture Gradients are Functionally Graded Bioceramics Toughened by Stress Delocalization. D Wallis, J Harris, CF Böhm, D Wang, P Zavattieri, P Feldner, B Merle, V Pipich, K Hurle, S Leupold, L N Hansen, F Marin & SE Wolf*. ⇒ arXiv:2008.05790 [cond-mat.mtrl-sci] – als Vorabdruck auf arXiv veröffentlicht. Kurzzusammenfassung siehe nächster Eintrag.
- 2022 Progressive changes in crystallographic textures of biominerals generate functionally graded ceramics. D Wallis, J Harris, CF Böhm, D Wang, P Zavattieri, P Feldner, B Merle, V Pipich, K Hurle, S Leupold, L N Hansen, F Marin & SE Wolf*. Materials Advances 2022, ⇔DOI: 10.1039/D1MA01031J

In dieser Arbeit zeigen wir, wie ein Gradient der kristallographischen Textur zu Stressdelokalisation führt, und damit einen bisher unbeachteten und intrinsischen Mechanismus zur Steigerung der Zähigkeit einer Keramik darstellt.

Diese Arbeit wurde als "Feature Cover Article" der Zeitschrift *Materials Advances* besonders herausgehoben.



6 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Projektes war es, eine biomimetische Synthesemethode zu entwickeln, die auf Basis einer Layer-by-Layer-Methodik in Kombination mit einer nichtklassischen Kristallisationsroute es erlaubt, Hybridkeramiken nach dem Vorbild von Biomineralen zu synthetisieren. Unter Ausnutzung der LbL-Methodik sollte dieser Ansatz in einem zweiten Schritt um die Möglichkeit erweitert werden, wohldefinierte Material- oder Strukturgradienten unter milden Bedingungen zu generieren. Als abschließenden Benchmarking-Test sollte ein Demonstrator synthetisiert werden, der möglichst nahe an einem biologischen Vorbild ist, und diesen Demonstrator mit dem Vorbild zu vergleichen – in seinem gradierten Aufbau und den daraus resultierenden Eigenschaften.

Trotz widriger Umstände (Lieferverzögerungen, SARS-CoV-2 Pandemie und damit verbundene Personalprobleme) konnte das zentrale Arbeitspaket 1 erfolgreich abgeschlossen werden; wir haben damit ein neuartiges Syntheseverfahren erfolgreich etabliert, das die Synthese hybridkeramischer Materialien durch schichtweise Abscheidung mittels biomimetischer Kristallisation erlaubt. Dieser neue Prozess verläuft unter nachhaltigen Bedingungen, bei Raumtemperatur mit geringstem Lösungsbedarf (1 ml pro Zyklus) unter milden Bedingungen aus einfachsten, wässrigen Lösungen. Unsere Arbeiten zu Arbeitspaket 2 bezüglich chemischer Materialgradienten sind noch nicht vollends abgeschlossen; Arbeitspaket 2 hat aber unerwartete Fortschritte im Bereich der Synthese kristallographischer Materialgradienten erzielt, die hervorragend mit der im Arbeitspaket 3 identifizierten neuen Klasse von funktionalen Gradientenmaterialien in Biomineralen korrespondieren. Am Beispiel von Perlaustern konnten wir zeigen, das variable kristallographische Texturen einen Funktionsgradienten bezüglich des Elastizitätsmoduls darstellen. Dadurch üben sie über Spannungsdelokalisation einen außergewöhnlichen risszähigkeitssteigernden Effekt auf Keramiken aus. Der in diesem Projekt neu etablierte Syntheseansatz für hybride Biokeramiken gibt uns direkten synthetischen Zugang zu analogen Texturgradienten, die mittels klassischer keramischer Verfahren nicht generiert werden können.

Dieses Projektes hat erfolgreich einen neuen LbL-Ansatzes für die energieeffiziente Erzeugung biomimetischer Hybridkeramiken etabliert, die auch die Generierung komplexer kristallographischer Gradienten erlaubt. Zudem konnte eine alternative Route auf Basis des Kaltsinterns auf dessen Machbarkeit erfolgreich geprüft werden. Zudem konnten parallel wichtige Einblicke in zugrundeliegenden Mechanismen der Bioaktivität gewonnen werden, deren Verständnis zentral für das Design von maßgeschneiderten Biokeramiken sind.

7 Ausblick

Die grundlegende Frage dieses Projekt war es, ob es alternative Prozessrouten gibt, die zu keramischen Materialien führen, welche – im Gegensatz zu konventionellen Sinterrouten – es erlauben, auf der einen Seite ein keramisches Material bei mildesten Bedingungen bei Raumtemperatur und damit über nachhaltigere Prozesse zu generieren. Auf der anderen Seite sollte ausgelotet werden, organische Anteile in die Keramik so einzubauen, dass diese neuartigen Prozessrouten auch den Weg zu Hybridkeramiken eröffnen. Biominerale sind durch Organismen generierte, hochfunktionale Hybridkeramiken, die uns die Wirkmächtigkeit dieses Ansatzes klar vor Augen führen. Wenngleich durch externe Widrigkeiten dieses Projekt signifikanten Verzögerungen unterworfen war, war es doch erfolgreich darin, diese grundlegenden Fragen eindeutig mit Ja zu beantworten. Der ursprüngliche Ansatz des Projektes, durch die Verknüpfung eines Layer-by-Layer-Verfahrens mit einem nichtklassischen, biomimetischen Kristallisationsansatz bei geringsten Lösemitteleinsatz unter mildesten Bedingungen bei Raumtemperatur solche alternativen Prozessrouten zu erschließen, war erfolgreich. Die Erweiterung dieser alternativen Prozessrouten um die Möglichkeit von Materialgradienten ist in ihrem Ansatz gezeigt worden. Der später hinzugenommene Ansatz, über Hochdruck-Kaltsintermethoden ähnliche Materialien zu erzeugen, ist nach Auslotung im Rahmen dieses Forschungsprojekts ebenfalls erfolgversprechend. Damit sind zwei fundamental unterschiedliche, energieeffiziente und damit nachhaltige alternative Prozessrouten identifiziert, die wir in unserer Forschung der kommenden Jahre intensiv beleuchten werden. Die zudem neu identifizierte Klasse der Funktionsmaterialien über kristallographische Texturgradienten haben ein großes Potential für die Zähigkeitssteigerung von Keramiken, welche direkt den Lebenszyklus von mechanisch beanspruchten Keramiken verlängern und so ihre Nachhaltigkeit steigern können. Die in diesem Projekt etablierte Layerby-Layer-Methode gibt bereits jetzt einen eleganten Syntheseansatz zu diesen strukturell anspruchsvollen Gradientenmaterialien.

In unseren zukünftigen Arbeiten, die auf dieses erfolgreiche Projekt aufbauen, werden wir uns darauf fokussieren, die Leistungsfähigkeit des neuen biomimetischen Syntheseansatzes für Materialien, deren Strukturanalogie zu biologischen Materialien und die Syntheseeffizienz nachzuweisen, die Bioaktivität und -resorbierbarkeit der Biokeramik-Beschichtungen detailliert nachzuweisen und weiterzuentwickeln. Des Weiteren werden wir die neu etablierten Synthesestrategien auf weitere, funktionale Materialsysteme übertragen, um die Mächtigkeit dieses biomimetischen Ansatzes zu demonstrieren. So werden wir den hier gelegten Grundstein für eine energieeffiziente Herstellung von strukturierten Biokeramiken und bio-inspirierten Keramiken auch in die breite Anwendung bringen können.

8 Literaturverzeichnis

- 1. Pfeifer W. 1993 *Etymologisches Wörterbuch des Deutschen*.
- Wegst UGK, Ashby MF. 2004 The mechanical efficiency of natural materials. *Philos. Mag.* 84, 2167–2186. (doi:https://doi.org/10.1080/14786430410001680935)
- Liu Z, Meyers MA, Zhang Z, Ritchie RO. 2017 Functional gradients and heterogeneities in biological materials : Design principles , functions , and bioinspired applications. *Prog. Mater. Sci.* 88, 467–498. (doi:10.1016/j.pmatsci.2017.04.013)
- Wolf SE, Gower LB. 2017 Challenges and perspectives of the polymer-induced liquidprecursor process: The pathway from liquid-condensed mineral precursors to mesocrystalline products. In *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth* (eds AES van Driessche, M Kellermeier, LG Benning, D Gebauer), pp. 43–75. Cham, Switzerland: Springer International. (doi:10.1007/978-3-319-45669-0)
- Gower LB. 2008 Biomimetic model systems for investigating the amorphous precursor pathway and its role in biomineralization. *Chem. Rev.* 108, 4551–627. (doi:10.1021/cr800443h)
- Harris J, Mey IP, Böhm CF, Trinh TTH, Leupold S, Prinz C, Tripal P, Palmisano R, Wolf SE. 2019 Ultra-smooth and space-filling mineral films generated via particle accretion processes. *Nanoscale Horizons* 4, 1388–1393. (doi:10.1039/C9NH00175A)
- 7. Harris J, Mey I, Hajir M, Mondeshki M, Wolf SE. 2015 Pseudomorphic transformation of amorphous calcium carbonate films follows spherulitic growth mechanisms and can give rise to crystal lattice tilting. *CrystEngComm* **17**, 6831–6837. (doi:10.1039/C5CE00441A)
- 8. Agbaje OBA, Ben Shir I, Zax DB, Schmidt A, Jacob DE. 2018 Biomacromolecules within bivalve shells: Is chitin abundant? *Acta Biomater.* (doi:10.1016/j.actbio.2018.09.009)
- Nudelman F, Chen HH, Goldberg HA, Weiner S, Addadi L. 2007 Spiers Memorial Lecture : Lessons from biomineralization: comparing the growth strategies of mollusc shell prismatic and nacreous layers in Atrina rigida. *Faraday Discuss.* **136**, 9–25. (doi:10.1039/b704418f)
- 10. Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF. 1997 Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829.
- Al-Sawalmih A, Li C, Siegel S, Fabritius H, Yi S, Raabe D, Fratzl P, Paris O. 2008 Microtexture and chitin/calcite orientation relationship in the mineralized exoskeleton of the american lobster. *Adv. Funct. Mater.* 18, 3307–3314.

(doi:10.1002/adfm.200800520)

- 12. Duchstein P *et al.* 2021 Small but effective: potent light-weight additives modulate prenucleation clusters by specific interactions on the molecular level. *ChemRxiv* (doi:10.33774/chemrxiv-2021-fvvwb-v3)
- Kokubo T, Takadama H. 2006 How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27, 2907–2915. (doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017)
- Myszka B, Schüßler M, Hurle K, Demmert B, Detsch R, Boccaccini AR, Wolf SE. 2019 Phase-specific bioactivity and altered Ostwald ripening pathways of calcium carbonate polymorphs in simulated body fluid. *RSC Adv.* 9, 18232–18244. (doi:10.1039/C9RA01473J)
- Myszka B *et al.* 2020 Shape Matters: Crystal Morphology and Surface Topography Alter Bioactivity of Bioceramics in Simulated Body Fluid. *Adv. Eng. Mater.* 22, 2000044. (doi:10.1002/adem.202000044)
- Guo J, Floyd R, Lowum S, Maria J-P, Herisson de Beauvoir T, Seo J-H, Randall CA.
 2019 Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities. *Annu. Rev. Mater. Res.* 49, 275–295. (doi:10.1146/annurev-matsci-070218-010041)
- Guo J, Guo H, Baker AL, Lanagan MT, Kupp ER, Messing GL, Randall CA. 2016 Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics. *Angew. Chemie* 128, 11629–11633. (doi:10.1002/ange.201605443)
- Mu Z, Kong K, Jiang K, Dong H, Xu X, Liu Z, Tang R. 2021 Pressure-driven fusion of amorphous particles into integrated monoliths. *Science* 372, 1466–1470. (doi:10.1126/science.abg1915)
- Hovden R, Wolf SE, Holtz ME, Marin F, Muller DA, Estroff LA. 2015 Nanoscale assembly processes revealed in the nacroprismatic transition zone of Pinna nobilis mollusc shells. *Nat. Commun.* 6, 10097. (doi:10.1038/ncomms10097)
- 20. Gim J *et al.* 2019 Nanoscale deformation mechanics reveal resilience in nacre of Pinna nobilis shell. *Nat. Commun.* **10**, 4822. (doi:10.1038/s41467-019-12743-z)
- 21. Wallis D *et al.* 2022 Progressive changes in crystallographic textures of biominerals generate functionally graded ceramics. *Mater. Adv.* (doi:10.1039/d1ma01031j)
- Faatz M, Gröhn F, Wegner G. 2004 Amorphous Calcium Carbonate: Synthesis and Potential Intermediate in Biomineralization. *Adv. Mater.* 16, 996–1000. (doi:10.1002/adma.200306565)

9 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ACC	Amorphes Calciumcarbonat
AFM	atomic force microscope / microscopy, Rasterkraftmikroskop(ie)
EBSD	electron backscattering diffraction, Elektronenrückstreubeugung
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
LbL	Layer-by-layer, schichtweise bzw. Schicht-um-Schicht
PAA	Polyacrylsäure
PAsp	Polyasparaginsäure
PILP	polymer-induced liquid precursor
PLM	Polarisationslichtmikroskopie
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBF	Simulated body fluid, simulierte Körperflüssigkeit
SLM	Standardlichtmikroskopie
ТЕМ	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPP	Triphosporsäure
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktion