

INFOR-Projekt Nr. 158

**Graphene in gestrichenen Papieren zur Herstellung von
Barrieren, Oberflächenfestigkeit und elektrischer Leitfähigkeit**

Schlussbericht

Dezember 2012

Papiertechnische Stiftung (PTS)
München

Dr. Frank Miletzky

Projektbearbeiter:
Dr.-Ing. Reinhard Sangl

INFOR-Projekt Nr. 158

Graphene in gestrichenen Papieren

**zur Herstellung von Barrieren, Oberflächenfestigkeit und
elektrischer Leitfähigkeit**

INFOR-Projekt Nr. 158

Graphene in gestrichenen Papieren
zur Herstellung von Barrieren, Oberflächenfestigkeit und
elektrischer Leitfähigkeit

Abschlussbericht

Forschungsstelle

Papiertechnische Stiftung (PTS), München
Dr.-Ing. Reinhard Sangl

Laufzeit: 01.01.2012 - 31.12.2012

München, Dezember 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
2	Ausgangssituation und Problemstellung.....	8
3	Projektziel und Vorgehen.....	10
4	Grundlagen und Begriffe.....	10
4.1	Nanotechnologie.....	10
4.2	Nanokohlenstoffe.....	11
5	Eigenschaften von Graphenen.....	14
5.1	Zahlenwerte für chemische und physikalische Eigenschaften.....	14
5.2	Vergleich verschiedener Kohlenstoffmodifikationen.....	16
5.3	Weitere chemische und physikalische Eigenschaften.....	17
5.4	Beurteilung der Eigenschaften.....	18
6	Graphensynthese	18
6.1	Überblick über Möglichkeiten der Synthese von Graphen	18
6.2	Fokus: Reduzierung von Graphenoxid.....	23
6.3	Einfluss der Synthesemethode auf Kosten und Qualität	25
7	Analysemethoden Graphenen.....	25
7.1	Eigenschaften von Graphenen zur Analyse.....	25
7.2	Möglichkeiten der Analyse	26
8	Momentane Anwendungen von Graphenen	27
9	Erwartete Anwendungen von Graphenen	28
9.1	Hersteller von Graphen	28
9.2	Anwendungen.....	29
9.2.1	Anwendungen von Graphen mittlerer Qualität in der Elektronik.....	29
9.2.2	Anwendungen von Graphen hoher Qualität in der Elektronik.....	30
9.2.3	Anwendungen von Graphen in der Photonik.....	31
9.2.4	Anwendungen von Graphen in der Energiegewinnung und Energiespeicherung	31
9.2.5	Anwendungen von Graphen in der Sensortechnologie.....	32
9.2.6	Anwendungen von Graphen in der Biotechnologie	32
9.2.7	Anwendungen von Graphen – Nanoplättchen (NGP; Nano Graphene Platelets)	32
10	Synthese und Anwendungen von Carbon Nanotubes	34
10.1	Synthese von CNTs	34
10.2	Eigenschaften.....	34
10.3	Anwendungen von CNTs	37
11	Mögliche Anwendungen von Graphenen in der Papierindustrie.....	38
11.1	Graphenfilme	38
11.2	Graphenplättchen.....	38

12	Praktische Untersuchungen zum Einsatz von Graphenen im Strich	41
12.1	Zielstellung	41
12.2	Erstes Auftragen von Graphen und Graphenoxid auf Folien und Papier	41
12.3	Erste Ergebnisse	44
12.4	Dispergierversuche mit größeren Materialmengen	47
12.5	Biegesteifigkeit	56
12.6	Wasserdampfdurchlässigkeit	57
12.7	Fazit der Dispergierversuche	58
13	Risiken	59
13.1	Ausgangssituation	59
13.2	Möglichkeiten, Nanopartikel im Körper aufzunehmen	60
13.3	Aufnahme von Nanopartikeln durch Inhalation	61
13.4	Bedingungen mit hohem Gefährdungspotenzial	63
13.5	Zusammenfassung gesundheitlicher Risiken	64
14	Nanotechnologie Regulierung	65
14.1	Ausgangssituation	65
14.2	Mögliche Auswirkungen auf die Papierindustrie	67
14.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	68
15	Erwartete Marktentwicklung	70
15.1	Graphene und Carbon Nanotubes	70
15.2	Nanokomposite und gedruckte Elektronik	72
15.3	Fazit zu den erwarteten Entwicklungen	75
16	Fazit und Ausblick	76
17	Anhang	80
17.1	Weiterführende Informationen	80
17.2	Hersteller von Graphen (nach //)	83
18	Literaturverzeichnis	85

1 Zusammenfassung

Projektziel Ziel des Projektes ist es, Grundlagen zu dem neuen Werkstoff Graphen zusammenzustellen und den aktuellen Stand zum Einsatz von Graphen zu beschreiben.

Aus diesen Recherchen sollen Einsatzmöglichkeiten im Papierstrich abgeleitet werden und orientierende Laborversuche dazu durchgeführt werden.

Zielgruppen Hauptzielgruppen für den Einsatz von Graphenen im Papierstrich stellen Spezialpapiere dar. Es ist aber auch vorstellbar, Verpackungspapiere mit Graphenen zu modifizieren, um intelligente, funktionelle Verpackungen zu erhalten.

Tabelle 1: Zielgruppen der Studie

Grad der Nutzbarkeit in verschiedenen Branchenbereichen →	1	2	3	4	5 (stärkste Nutzbarkeit)
Graphische Papiere					
Verpackungspapiere					
Hygienepapiere					
Spezialpapiere					

Lösungsweg Die Ergebnisse der hier vorliegenden Studie basieren auf Literaturrecherchen zu Geschichte, Synthesemöglichkeiten, Eigenschaften und möglichen Einsatzgebieten von Graphen sowie auf orientierenden Laboruntersuchungen mit Graphen als „Strichbestandteil“.

Graphen ist ein Nanowerkstoff. Daher wurden neben den Materialeigenschaften von Graphen auch aktuelle Regulierungen zu Nanomaterialien sowie aktuelle Erkenntnisse zum Umgang mit Nanomaterialien zusammen gestellt.

Schlussfolgerung

Je nach Herstellungsart unterscheiden sich die Eigenschaften von Graphenen. Das ist z.B. abhängig von der Plättchengröße oder den aktiven Gruppen an der Oberfläche bzw. an den Rändern. Außerdem können Graphene funktionalisiert werden.

Besonderheiten, die auch für die Papiertechnik genutzt werden können, sind z.B. extreme thermische und elektrische Leitfähigkeit, Festigkeit und Gasdichtheit.

Momentan sind die Anschaffungskosten (je nach Produktqualität heute ab ca. 200 € pro kg, nach oben sind mehrere tausend € pro kg möglich) allerdings noch sehr hoch, wenn man mit Komponenten vergleicht, die heute in Graphischen Papieren eingesetzt werden. Vergleicht man aber mit anderen funktionellen Komponenten wie Silberpartikeln zur Erhöhung der Leitfähigkeit, dann relativieren sich die hohen Kosten wieder. Außerdem werden Quantensprünge in der Kostenentwicklung erwartet, wenn ein Hersteller eine neue Möglichkeit findet, Graphen wirtschaftlich zu synthetisieren.

Um den Einsatz von Graphenen im Papierstrich zu beurteilen reichen orientierende Versuche nicht aus. Syntheseart, Modifikation, Partikelgröße müssen gezielt ausgewählt werden und die Dispergierung muss mit den geeignetsten mechanischen und chemischen Mitteln erfolgen, damit die aus der Literatur bekannten Eigenschaften erreicht werden können.

Die hohen Erwartungen an die Entwicklung von graphenhaltigen Produkten rechtfertigen eine Auseinandersetzung mit diesen neuen Materialien. Momentane Hemmnisse, wie Kosten, Schwierigkeiten in der Dispergierung und Einstellung vergleichsweise hoher Feststoffgehalte erscheinen aufgrund der weltweit intensiven Entwicklung in absehbarer Zeit lösbar.

Spezielle Anforderungen für den Umgang mit Nanomaterialien müssen eingehalten werden. Die persönliche Schutzausrüstung, insbesondere eine Schutzmaske, bietet einen effizienten Schutz gegen gesundheitliche Risiken durch Nanopartikel, da die inhalative Aufnahme von Nanopartikeln als der effektivste Weg angesehen wird, wie solche Teilchen in den menschlichen Körper gelangen können.

Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Die Umsetzung der Grundlagenforschung an Graphen wird momentan in Großprojekten stark vorangetrieben /1/, weil die Prognosen für diesen Werkstoff sehr vielversprechend sind.

Die Ergebnisse dieser Studie sind für alle Papierfabriken, die an einer Funktionalisierung ihrer Produkte mit Graphen interessiert sind, als erste Informationsquelle direkt nutzbar. Es wurde eine Wissensgrundlage zum Einsatz von Graphenen in aktuelle und geplante Papier- und Verpackungsprodukte geschaffen.

**Förderung &
Danksagung**

Der Autor dankt dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP für die Förderung des INFOR-Projekts Nr. 158 im Jahr 2012.

Ein besonderer Dank geht auch an die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses PBA (in alphabetischer Reihenfolge)

- Dr. Günter Bublinski, Scheufelen, Lenningen
- Dr. Steffen Kloppenburg, StoraEnso, Uetersen
- Dr. Gerd Papier, Schoeller Technocell, Osnabrück

für die Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Hinweise während der Projektbearbeitung.

2 Ausgangssituation und Problemstellung

Nanotechnologie in der Gesellschaft	Während noch vor wenigen Jahren die Nanotechnologie als wissensübergreifende Zukunftsplattform gesehen wurde, auf deren Weiterentwicklung die positive Entwicklung der Gesellschaft fußt, gibt es zu solchen allgemeinen Statments heute ein eher kritisches Feed Back. Vom absoluten Hype-Thema ist „Nano“ in manchen Bereichen zu einer fast abschreckenden Bezeichnung geworden. Es wird sogar von Anfragen an die Chemische Industrie berichtet, schriftlich zu bestätigen, dass bei der Herstellung ihrer Produkte keine Nanotechnologie eingesetzt wurde. Dies hängt sicherlich vor allem mit den noch wenig spezifizierten und teilweise noch nicht bekannten Gefahren zusammen, die von feinsten Strukturen und Partikeln ausgehen können. In bestimmten technischen Bereichen gehören neue Materialien, und dazu gehören Graphene, zu den Hoffnungsträgern für die Zukunft ganzer technologischer Bereiche, weil vorhandene Materialien entweder nicht in ausreichender Menge verfügbar sind oder die Erwartungen nicht in ausreichender Weise erfüllen können
Nanotechnologie - Anwendungen in der Papierindustrie	Die Nanotechnologie (NT) ist auch in der Papierindustrie ein bedeutender Faktor für technologische Weiterentwicklungen. Produkte und Verfahren, die auf kolloidchemischen Wechselwirkungen oder dem Einsatz von Nanopartikeln beruhen, werden seit langem angewandt. Typische Beispiele sind Vorgänge, bei denen die Molekülstruktur genutzt wird. Beispiele aus der Polymerchemie sind Retentionsmittel oder Verdicker im Strich, wo sich bei pH-Wert- Erhöhung die verknäulten Molekülketten entzerren und dadurch die Viskosität erhöht wird. Auch Nanopartikel werden seit langen bei Spezialpapieren eingesetzt, wie am Beispiel von gefällten oder pyrogenen Silika gezeigt werden kann. Auch in Druckfarben und Tinten können zahlreiche nanopartikuläre Farbpigmente gefunden werden.
Nanopartikel	Häufig sind die spezifische Oberfläche der Nanopigmente von entscheidender Bedeutung sowie die Porenstrukturen, die zwischen diesen Pigmenten entstehen und die Flüssigkeiten z.B. aus Tinten schnell aufsaugen. Dies ist etwa bei den bereits erwähnten Inkjet-beschichtungen der Fall. Man benötigt hier keine vereinzelt Primärpartikel sondern nutzt auch Agglomerate und Aggregate, Dadurch lässt sich ein Großteil der Risiken im Umgang mit Nanomaterialien vermeiden. Die Primärpartikel sind aber im Größenbereich von 1 bis 100 nm, wodurch die Zuordnung zu Nanomaterialien auch bei diesem Einsatz gegeben ist.

Zweidimensionale Strukturen – Graphene

Seit der Verleihung des Nobelpreises für Physik an die russischen Wissenschaftler Andre Geim und Konstantin Novoselov im Jahr 2010 ist die Bedeutung von zweidimensionalen Kohlenstoffstrukturen, die nur eine Moleküllage dick sind, auch in der breiten Öffentlichkeit bekannt. 2004 war es Andre Geim erstmals gelungen, eine solche Graphenschicht herzustellen, die nur eine Moleküllage dick ist. In den Jahren zuvor hatten Forscher bereits Fullerene und Nanoröhren entdeckt, die aus kugelförmigen oder gerollten Kohlenstoffgittern bestehen [2] und ebenfalls zu Nobelpreisverleihungen geführt haben.

Die zweidimensionale Struktur von Graphen ist eine Grundlage für viele Eigenschaften dieses Werkstoffes, die in extremen Werten für Festigkeiten, Dehnbarkeiten, optischen Eigenschaften und einer hohen Elektronenmobilität zu finden sind.

Andere zweidimensionale Kristalle:

Graphen ist nicht das einzige zweidimensionale Material. α -Bornitrid, NbSe_2 , TaS_2 , MoS_2 oder PbS_3 können ebenfalls zweidimensionale Strukturen aufweisen. Die Synthesemethoden für diese Materialien können ähnlich wie die von Graphen sein, aber es gibt auch die Möglichkeit, bekannte Strukturen wie Graphen als atomares Gerüst zu nutzen und dann chemisch zu modifizieren. Novoselov zitiert hier als Beispiele die Graphane und die Fluorgraphene. An solchen Materialien können extreme Eigenschaften von maximal leitfähig bis maximal isolierend, von hochfest bis extrem weich, gemessen werden. Insbesondere, wenn unterschiedliche Lagen in Sandwich-Strukturen kombiniert werden, können solche „Hetero-Stacks“ in ihren Eigenschaften genau auf die geforderte Anwendung abgestimmt werden. Von ersten Beispielen in Form von Transistoren wurde bereits berichtet. Diese Produkte sind aber nicht Teil dieses Berichtes.

Schwierigkeiten bei der Abgrenzung der Recherche

Graphen weist eine Vielzahl von Eigenschaften auf, die in Zukunft technisch nutzbar erscheinen. Bis dato wird nur von einer einzigen kommerziellen Anwendung von Graphen berichtet.

Es gibt bekannte Wege, wie Graphen modifiziert werden kann, und es werden immer mehr Wege entwickelt, weitere gezielte Modifikationen vorzunehmen. Daher findet man umfangreiche Literatur zum Thema Graphene. Um für den Einsatz im Papierstrich relevante Aussagen zu treffen, wurde darauf verzichtet, tief in die physikalischen Möglichkeiten der Modifizierung einzugehen, da diese oft in die Funktionalisierung hochwertiger Graphene reichen und für den Einsatz in Papier nicht a priori von Bedeutung sind erschienen.

3 Projektziel und Vorgehen

Anmerkung	Ziel des Projektes war es, mögliche Einsatzfelder des neuen Materials Graphen in der Papierindustrie zu eruieren und grundlegende Informationen dazu zusammenzustellen. In orientierenden Laborversuchen sollten grundsätzliche Vorgehensweisen abgeschätzt und erste Ergebnisse in Bezug auf elektrischer Leitfähigkeit sowie Barriere gegen Wasserdampf dargestellt werden. Im Einzelnen sind die Ziele des Vorhabens und der gewählte Lösungsweg im Kapitel 1 "Zusammenfassung" ausführlich beschrieben
Vorgehen	Aufgrund der sehr umfangreichen Literatur zu Details in der Modifizierung von Graphenen, und deren mögliche Auswirkungen auf verschiedene Anwendungen, sind vor allem Übersichtsartikel ausgewertet worden. Viele der dargestellten Aussagen gehen auf Novoselov /25/ und Ferrari /4/ zurück, die durch umfangreiche weitere Literatur ergänzt wurden. In Laboruntersuchungen sollten erste Erfahrungen zum Umgang mit Graphenen für den Einsatz in Streichfarben gesammelt werden

4 Grundlagen und Begriffe

4.1 Nanotechnologie

Nanotechnologie als Schlüssel-technologie	Die Nanotechnologie wird als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet. Sie erfasst alle industriellen und wissenschaftlichen Bereiche und entwickelt sich rasant. Ziel ist es, mit Strukturen von geringer Größe bestehende Prozesse und Produkte zu verbessern.
Klassifizierung von Nanopartikeln	Partikel im Nanometerbereich entstehen z.B. bei Vulkanausbrüchen auf natürliche Weise. Auch beim Kochen von kalkhaltigem Wasser entstehen Kristalle mit der Größe von Nanometern. In Form von Ruß beim Ausblasen von Kerzen oder im Abgas z.B. von Dieselmotoren werden Nanopartikel ungewollt hergestellt. Eine gezielte Herstellung erfolgt für technische Produkte wie z.B. Silika. Man unterscheidet also zwischen natürlichen, zufällig hergestellten und synthetischen Nanomaterialien (manufactured-, engineered- oder manmade nanomaterials) /5/ /6/ /7/: • Natürliche Nanopartikel: z. B. ultrafeine Stäube von Waldbränden und Meeresluft /8/ /9/ oder in Nahrungsmitteln z. B. Molkenproteine mit ca. 3 nm oder Casein mit ca. 100 nm /10/ • Zufällig und/oder ungewollt hergestellte anthropogene Nanopartikel: z. B. Ruß, Brems- und Reifenabrieb /11/ oder Kerzenrauch, Zigarettenrauch und Kaminfeuer [8] • Synthetische Nanopartikel: alle gezielt hergestellten Nanopartikel [8]
Nanotechnologie -Definition	Eine allgemein gültige und unumstrittene Definition der Nanotechnologie gab es lange Zeit nicht, obwohl politische /12/ gesellschaftliche /13/ wirtschaftliche /12/

und wissenschaftliche Gründe /13/ eine solche Definition erfordern, um den Umgang klar zu regeln, die Chancen der Technologien auch effektiv nutzen zu können und die Forschung strukturiert aufzustellen.

Seit 2011 gibt es eine anerkannte EU-weite Definition von Nanomaterialien. Eine Grundlage dafür war auch die Begriffsbestimmung nach der ISO TC 229 /14/, die in internationalen Berichten z. B. /15/ oder in Dokumenten der deutschen Bundesregierung /16/] angewandt worden ist.

Näheres dazu ist im Kapitel Regulationen zusammengefasst; die Definition wird im folgenden Absatz kurz erläutert und befindet sich im Anhang.

In der europäischen Gesetzgebung beruht der Begriff „Nanomaterial“ alleine auf der Größe der in einem Material enthaltenen Partikel. Die Gefährdungen und Risiken, die davon ausgehen können, werden nicht in der Definition berücksichtigt. Die Definition gilt für natürliche, zufällig oder gewollt hergestellte Materialien.

Die Definition von Nanomaterial beruht ausschließlich auf der Anzahlverteilung von Partikeln und gilt für alle Materialien, unabhängig davon, ob sie natürlichen, zufälligen oder synthetischen Ursprungs sind. Partikel, von denen mindestens die Hälfte (Anzahl) in einer oder mehr Dimensionen zwischen 1 und 100 nm liegen, gehören dazu, ebenso wie Aggregate und Agglomerate.

Eine Reihe von Materialien sind als Nanomaterialien explizit aufgeführt wie Fullerene, Graphene oder Carbon Nanotubes.

Die spezifische Oberfläche kann als zusätzliche Größe verwendet werden, um Nanopartikel zu identifizieren, nicht aber, um ein Material auszuschließen.

Die Verwendung der Anzahlverteilung in der Definition erfordert ein Umdenken in vielen Bereichen, da Partikelmeßgeräte häufig die Volumen- oder Masseverteilung ermitteln.

4.2 Nanokohlenstoffe

Nanokohlenstoffe

Eine sehr gute Übersicht zu Nanopartikeln allgemein sowie zu den nun folgenden Nanokohlenstoffen findet man auf der Internetseite der Wissenschaftsplattform DaNa, www.nanopartikel.info, am Karlsruher Institut für Technologie. Teile der folgenden Darstellungen wurden daraus entnommen.

Zur Gruppe der kohlenstoffbasierten Nanoteilchen gehören neben den

- Rußpartikeln (carbon black) auch die
 - Fullerene, die
 - Carbon Nano Tubes, CNTs, und die
 - Graphene.
-

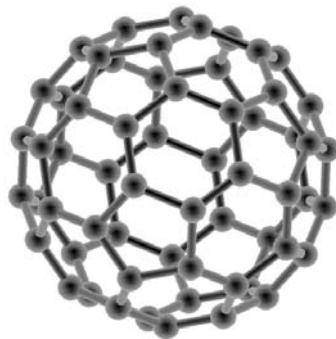
**Carbon Black /
Ruß**

Ruß (englisch *carbon black*), ist die amorphe Form von feinsten Kohlenstoffpartikeln mit einer Größe von 10 bis 300 Nanometer. Durch Variation der Herstellbedingungen können die Größe der Primärteilchen als auch deren Aggregation gezielt eingestellt werden.

Ruß ist ein wichtiges technisches Produkt, das durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in großen Mengen hergestellt wird. Industrie-Ruß wird zum größten Teil als Füllstoff in der Gummiindustrie verwendet, hauptsächlich für Autoreifen und Förderbänder.

Fullerene

Fullerene sind kugelförmige Moleküle aus Kohlenstoffatomen. Das kleinste Allotrop besteht aus 60 Molekülen, hat einen Durchmesser von 0,7 nm und ist ähnlich wie ein Fußball aus 20 Sechsringen und 12 Fünfringen aufgebaut. /17/.



Darstellung des fußballähnlichen Buckminster-Fullerens /18/.

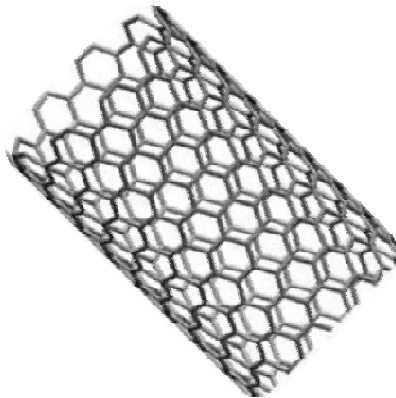
Im Jahre 1985 gaben Curl, Kroto und Smalley erstmals die Herstellung des C₆₀ Fulleren bekannt und erhielten dafür 1996 den Nobelpreis für Chemie.

Fullerene werden heute in Sportgeräten, z.B. in Schaft und Rahmen von Tennisschlägern eingesetzt, um so sehr dünnwandige und somit leichte aber auch stabilere Carbon-Konstruktionen zu ermöglichen.

Als guter Radikalfänger mit hoher Elektronenaffinität ist der Einsatz auch in der Kosmetik (Anti-Aging-Cremes) möglich. Für den kommerziellen Einsatz im kosmetischen Bereich ist die Datenlage bezüglich gesundheitlicher Auswirkungen noch nicht vollständig, so dass manche wichtige Hersteller heute noch Abstand davon halten. /19/.

Carbon Nano Tubes CNTs

Carbon Nano Tubes sind Hohlzylinder mit typischerweise wenigen Nanometern Durchmesser und bis zu einigen Millimetern Länge, mit einer einatomigen Schicht von Graphit als Wandung. Man unterscheidet grundsätzlich einwandige und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen, SWNTs (single wall CNTs) und MWNTs (multi wall CNTs). In manchen Fällen werden auch CNTs mit einigen (few) Wänden spezifiziert als FWCNTs.



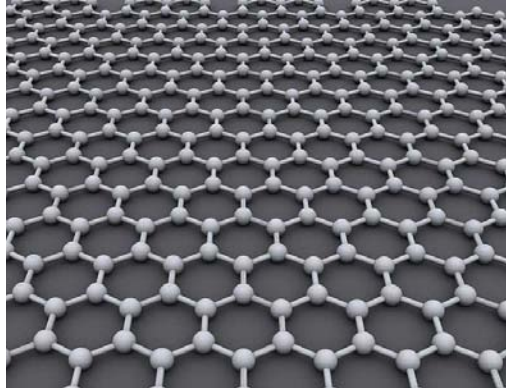
Modell einer CNT

Diese Kohlenstoffvariante zeichnet sich durch hohe Zugfestigkeit aus (ein Vielfaches (ca. 50 x) der von Stahl).

Die elektrischen Eigenschaften können bei der Herstellung eingestellt werden zu isolierenden, halbleitenden oder leitenden Produkten. Beispiele für denkbare Anwendungen sind: Transistoren oder Speicher aus CNTs, Kunststoff-composite zur Festigkeitserhöhung oder in der Sensortechnik /20/. Weitere Beispiele sind später in Kapitel 10.3 ausgeführt.

Graphene

Graphen ist die Bezeichnung für die Modifikation des Kohlenstoffs mit zweidimensionaler Struktur, in der jedes Kohlenstoffatom von drei weiteren umgeben ist. Dadurch entstehen verkettete Benzolringe, wie in folgender Abbildung illustriert.



Eine Recherche im Internet bei einem Online Lexikon führt regelmäßig zu einem raschen Überblick zu einem Thema, so ist auch obige Abbildung einer solchen Übersichtsbeitrag entnommen /21/

Weitere Informationen zu den Eigenschaften von Graphenen sind in folgendem Kapitel aufgeführt.

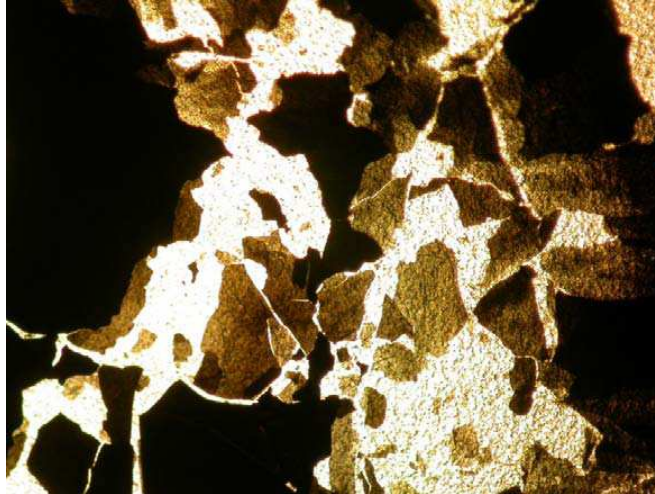
5 Eigenschaften von Graphenen

5.1 Zahlenwerte für chemische und physikalische Eigenschaften

Im Folgenden sind die Zahlenwerte für einige wichtige Eigenschaften beschrieben, wobei hier Angaben von Vertreibern verwendet wurden, also in der Regel keine theoretischen Werte (so weit nicht anders gekennzeichnet).

Aussehen

In der Praxis sind Graphen-Plättchen oft agglomeriert oder aggregiert, gut erkennbar ist aber in folgender Abbildung die ausgeprägte Plättchenstruktur.



Graphen-Plättchen 22

Massendichte	2250 75,7 10^{-3}	kg/m ³ g/m ²	volumenbezogen flächenbezogen	Angstrommaterials.com
Abmessungen	1 μm bis > 20 μm Plättchenlänge 0,34 nm bis 100 nm Plättchendicke			Angstrommaterials.com Angstrommaterials.com
Transparenz	97,30%	fast ganz transparent häufig werden Werte um und über 90% angegeben		specialchem
spez. Oberfläche	2675 1700	m ² /g m ² /g	2x so hoch wie CNTs in der Praxis als Maximalwerte	Angstrommaterials.com
Gas- durchlässigkeit	Heliumdicht			specialchem
Leitfähigkeit thermisch	5300	W/(mK)	(= 5x LF_{Cu} bei $\frac{1}{4} \rho_{\text{Cu}}$)	Angstrommaterials.com
Leitfähigkeit elektrisch	20000 S/cm in-plane			
Festigkeit	Zugfestigkeit Elastizität innere Festigkeit	50 x so hoch wie Stahl 1000 Gpa 130 Gpa	(Ultrahoch!) („geschätzt“)	Angstrommaterials.com Angstrommaterials.com Angstrommaterials.com
Stabilität	An Luft und ist Graphen bis zu 400 °C stabil, in i nerter Atmosphäre bis über 1000 °C			

5.2 Vergleich verschiedener Kohlenstoffmodifikationen

In einem Übersichtsvortrag zum Einsatz verschiedener Kohlenstoffe wurde von Öttinger /23/ wesentliche Eigenschaften verglichen.

Bei Graphit hängen die Eigenschaften sehr stark von der Richtung (parallel oder senkrecht zur Ebene der Plättchen). Hier ist auch eine Härtemessung sinnvoll.

Bei den anderen hier aufgeführten Eigenschaften wird in der Regel mit Graphen ein Extremum erreicht. Die Wärmeleitfähigkeit WLF ist mit etwa 5000 W/mK am höchsten, der negative Wärmeausdehnungskoeffizient von $-1,5 \cdot 10^{-6} /K$ ist ein minimaler Wert, den auch CNTs erreichen. Für den Elastizitätsmodul werden Werte im Bereich von Graphit und CNTs angegeben, die Festigkeit von Graphen ist mit ca. 130 GPas höher als diejenige der anderen Kohlenstoffmodifikationen.

Nano- kohlenstoffe

Eigenschaften	Graphit 	Graphit ⊥	Fullerene C60	CNT	Graphene
Mohs Härte	0,5	9,0	-	-	-
WLF [W/mK]	1500	5	0,4	~3000	~5000
El. Widerstand [Ωcm]	$0,5 \cdot 10^{-4}$	1	10^6	$< 10^{-4}$	$< 10^{-6}$
Festigkeit [GPas]	106	3,6	1,6	~100	~130
E-Modul [GPas]	1060	36	16	~1000	~1000
CTE [$10^{-6} K^{-1}$]	-1,5	28,3	-	-1,5	-1,5

Nach /23/

5.3 Weitere chemische und physikalische Eigenschaften

Elektronische Eigenschaften

Hohe Ladungsmobilität

Graphene weisen eine außerordentlich hohe Ladungsmobilität bei Raumtemperatur auf. Graphen gilt daher als Kandidat für den Ersatz von Silizium, da die hohe Ladungsmobilität höhere Schaltgeschwindigkeiten ermöglichen sollte. Beispiel dafür sind Prototypen von Megahertz-Transistoren, die IBM z.B. 2011 vorgestellt hat /24/.

Halbmetall ohne Bandlücke

Prinzipiell treten in vielen elektronischen Anwendungen hohe Verlustströme auf. Die Bandlücke kontrolliert die Transport- und die optischen Eigenschaften von Halbleiter- Bauteilen und Isolatoren.

Modifizierbarkeit

Durch elektrische Felder und Doping können Bandlücken in Graphen-Doppellagen erzeugt und kontrolliert eingestellt werden.

Potential auch für Opto-Elektronik aufgrund der Möglichkeiten struktureller Manipulationen (Bandlücken-Öffnung).

Quanten-Hall-Effekt

Der Quanten-Hall-Effekt, der sonst nur bei extrem tiefen Temperaturen zu beobachten ist, tritt bei Graphen bereits bei Raumtemperatur auf /25/.

Fließt elektrischer Strom durch eine Platte, die senkrecht zu ihrer Oberfläche von einem starken Magnetfeld durchsetzt wird, werden die Ladungsträger durch die Lorentzkraft seitlich abgelenkt, so dass an den Kanten der Platte quer zur Stromrichtung eine elektrische Spannung gemessen werden kann. Diese Spannung wird als Hall-Spannung bezeichnet. Bei einer Verstärkung des Magnetfeldes wächst diese Spannung nicht linear mit dem Magnetfeld an, sondern in Stufen.

Dies ist zur Beschreibung von nahezu allen optischen und elektrischen Eigenschaften von elektronischen Bauteilen sehr wichtig. Ein zwei-dimensionales Elektronengas wird als notwendig erachtet, um den Quanten-Hall Effekt beobachten zu können /26/.

Optische Eigenschaften

Durch seitlich eingeschlossene π -Elektronen in Graphen Segmenten oder Nanobändern (Graphene nano ribbons GNR) entstehen Quanteneffekte.

Die optischen Eigenschaften von Graphen Nanobändern GNR sind sensitiv zur Breite.

Litographische Prozesse können die Bandlücken von Graphenen gezielt beeinflussen, ebenso wie eine Hydrierung (Erhalt der Kristallinität aber Rehybridisierung der C-Atome vom planaren sp_2 zum deformierten sp_3 -Status).

Hydrierung erwies sich als reversibel bei Erhitzung.

Nicht-kovalente Eigenschaften

Graphene Plättchen können durch van der Waals-Kräfte π - π in zwei- oder mehrlagigen Strukturen stabilisiert werden, die die elektronischen Eigenschaften beeinflussen.

5.4 Beurteilung der Eigenschaften

Konsequenz der Eigenschaften von Graphen	Die hohe spezifische Oberfläche (theoretisch $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, (weit höher als die von hochporösen, z.B. aktivierten Kohlenstoffen mit $1500\text{-}1700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) hängt nicht von Poren ab und ist daher durch Ionen sehr gut erreichbar. Das führt zu einer ausgeprägten elektrischen Doppelschicht und schnellen Ionenbewegungen. Die ausnehmend hohe elektrische Leitfähigkeit um 64 mS cm^{-1} ist ca. 60 mal höher als die von einwandigen CNTs bleibt über einen weiten Temperaturbereich konstant. Daher wird die Anwendung von Graphenen als Elektroden in vielen Projekten untersucht (z.B. electrograph)
In Praxis	Zahlreiche wissenschaftliche und technische Voraussetzungen für den industriellen Einsatz sind noch nicht gegeben, wie in den folgenden Punkten erläutert.
Verfügbarkeit	Einzellagen von Graphenen sind extrem teuer. Es wird von strukturellen Problemen berichtet bei den Produkten, die heute in größeren Mengen angeboten werden. Oft ist nicht klar, welches Material vorliegt.
Agglomeratbildung	Agglomeratbildungen führen zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche und elektrischer Leitfähigkeit.
Wechselwirkungen	Bindemittel oder andere chemische Bestandteile wie Dispergiermittel in der Nachbarschaft von Graphen-Partikeln müssen so eingesetzt werden, dass Stabilität verbessert wird, die Funktionalität mindestens erhalten.

6 Graphensynthese

6.1 Überblick über Möglichkeiten der Synthese von Graphen

Generelle Möglichkeiten der Synthese von Graphen	Grundsätzlich werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten der Synthese von Graphenen aufgezeigt. Im Folgenden wird im Wesentlichen die Einteilung nach Novoselov /25/ verwendet und Abbildungen nach Ferrari /4/ zur Veranschaulichung: ▪ Mikromechanische Exfolierung ▪ Epitaktisches Wachstum auf SiC ▪ Entrollen von Carbon Nanotubes CNTs ▪ Chemical Vapour Deposition CVD auf Ni, Cu, Co ▪ Flüssigphasen-Exfolierung ▪ Reduktion von Graphenoxid Andere, meist sehr spezielle Synthesemöglichkeiten, von denen viele untersucht und auch technologisch umgesetzt werden, (z.B.: /27/, /28/), werden hier nicht vorgestellt.
---	--

Mikromechanische Exfolierung

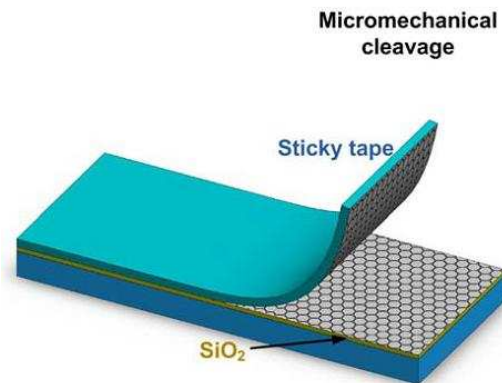
Abziehen einzelner Schichten von Graphit.

Anhaftungen eines Graphitblocks an einem Klebeband werden manuell auf einen mit Fotolack beschichteten Silizium-Wafer übertragen. Die dünnen Graphitpartikel auf der Oberfläche der Fotolackschicht haften nach dem Auflösen der Fotolackschicht an der Waferoberfläche.

Mit Hilfe mikromechanischer Exfolierung erhält man Flocken mit Durchmesser im Größenbereich von 5 bis 100 µm.

Es handelt sich um einen kostenintensiven Laborprozess, in dem Filme mit geringer Ebenheit aber von hoher Qualität erzeugt werden können.

Anwendungen finden diese Produkte momentan nur in der Forschung.



mikromechanische Exfolierung nach /4/

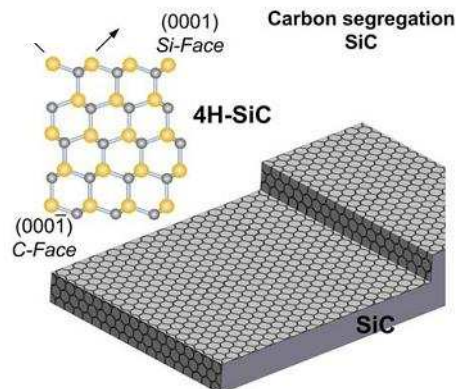
Epitaktisches Wachstum auf SiC

Aufwachsen von Kristallen auf kristalline Oberflächen

Beim epitaktischen Wachstum auf SiC als Substrat erhält man dünne Filme, die größer als 50 μm sein können.

Auf einem sehr teuren Substrat werden bei sehr hoher Temperatur (1500 $^{\circ}\text{C}$), allerdings auch unter hohen Kosten, Produkte von sehr hoher Qualität erzeugt.

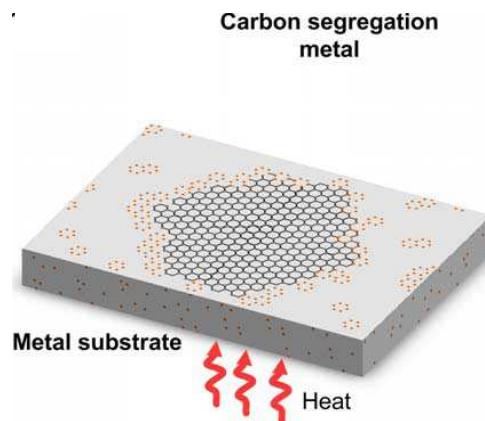
Anwendungen können diese Produkte in der Elektronik finden, als Bausteine für Transistoren, Speicher oder als Halbleiter.



Epitaktisches Wachstum auf SiC nach /4/

Epitaktisches Wachstum auf anderen Substraten

Neben SiC können auch andere Metalle wie Co oder Cu als Substrate dienen. Auch mit diesen Substraten lassen sich unter hohem Energieaufwand sehr hochwertige Graphene herstellen.



Epitaktisches Wachstum auf anderen Substraten nach /4/

**Entrollen von
Carbon
Nanotubes CNTs**
Entrollen von Carbon Nanotubes

Durch Aufrollen (unzipping) von CNTs erhält man Bänder, Nanoribbons, von einigen Mikrometern.

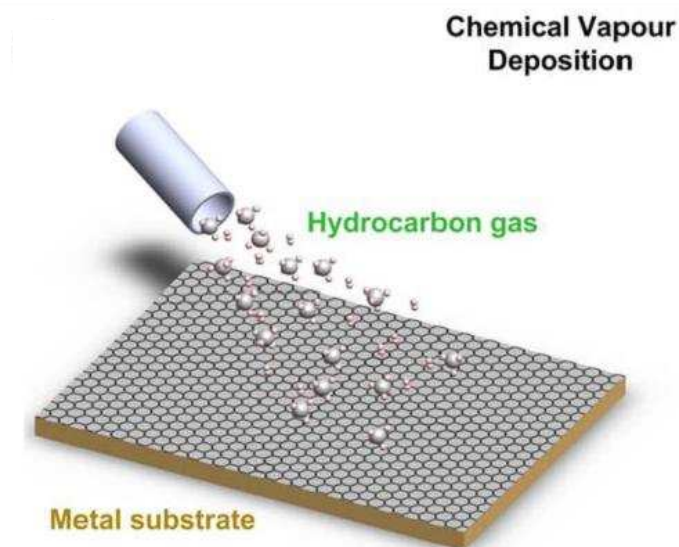
Dieses Verfahren kann Kostenvorteile aufweisen, wenn es ausgereift ist, denn eine Maßstabsübertragung ist prinzipiell möglich. Man erhält ein qualitativ hochwertiges Produkt bei hoher Ausbeute.

Anwendungen können diese Produkte in der Elektronik finden, als Bausteine oder Composite für FETs, Interconnects, NEMs oder als Composite.

**Chemical Vapour
Deposition CVD
auf Ni, Cu, Co**
Chemische Gasphasenabscheidung

Im CVD-Prozess werden Prozesstemperaturen jenseits von 1000 °C benötigt. Man erhält dünne Filme von weniger als etwa 75 nm Größe.

Dieses Verfahren ist kostenintensiv, eine Maßstabsübertragung ist prinzipiell möglich und man erhält ein qualitativ hochwertiges Produkt, das sich für Touch Screens, Smart Windows, flexible LCDs und OLEDs sowie für die Herstellung von Solarzellen eignen kann.



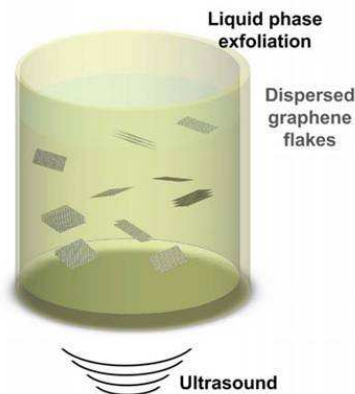
Chemische Gasabscheidung (CVD) nach /4/

Flüssigphasen-Exfolierung

Durch die Flüssigphasen-Exfolierung werden Blätter in der Größenordnung weniger nm bis zu einigen μm erzeugt. Durch Ultraschall oder hohe Scherraten werden zusammenhängende Stacks vereinzelt.

Eine Maßstabsübertragung dieser Methode sollte möglich sein, so dass man zu vergleichsweise geringen Kosten ein Produkt erhält, das aber aufgrund seiner Unreinheit nur eine moderate Qualität aufweist.

Anwendungen können diese Produkte, als Füllstoffe in Polymeren, in transparenten Elektroden oder in Sensoren finden.



Flüssigphasen-Exfolierung nach /4/

Zentrifugation zur Aufreinigung von Graphenplättchen

Ferrari /4/ zeigt, dass es möglich ist, Graphenplättchen, die unterschiedliche Anzahl von Lagen aufweisen, durch eine Zentrifugation zu trennen, sofern die Partikel durch Tenside stabilisiert sind. Ohne Stabilisierung unterscheidet sich die Dichte einlagiger Graphenen nicht von der von mehrlagigen. Lagern sich aber Tenside an die Oberfläche an, dann kann man Ultrazentrifugen die schwereren (mehrlagigen und daher weniger Tenside enthaltenden Strukturen) von den leichteren Graphenplättchen abtrennen, die mit relativ mehr Tensiden stabilisiert sind.

Chemische Exfolierung via Graphenoxid

Ausgehend von Graphitpulver kann man durch Oxidation und Reduktion zu Graphen kommen.

Reduziert man Graphenoxid, so können Nanoplättchen oder Pulver erhalten werden, deren Größe vom Bereich von Nanometern bis zu einigen μm gehen reichen kann.

Eine Maßstabsübertragung dieser Methoden sollte möglich sein, so dass man auch hier zu vergleichsweise geringen Kosten ein Produkt erhält, das allerdings aber nur eine beschränkte Reinheit und eine hohe Dichte an Defekten aufweist.

Anwendungen werden in leitfähigen Tinten und Farben, als Füllstoffe in Polymeren, als Elektroden in Batterien oder Superkondensatoren sowie in Sensoren gesehen.

Übersicht

Eine Übersicht der üblichsten Methoden ist in folgender Darstellung gezeigt.

Methode	Kristallgröße [µm]	Probengröße [mm]	Mobilität der Ladungsträger [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Anwendungen
Mech. Exfolierung	> 1.000	>1	> 2·10 ⁵ und > 10 ⁶ (T gering)	Forschung
Chem. Exfolierung	< 0,1	∞ (überlappende Flakes)	100 (überlappende Flakes)	Farben / Tinten, Composite, transparente leitfähige Schichten, Energiespeicher, Bioanwend.
Chem. Exfolierung via Graphenoxid	~ 100	∞ (überlappende Flakes)	1 (überlappende Flakes)	Farben / Tinten, Composite, transparente leitfähige Schichten, Energiespeicher, Bioanwend.
CVD	1.000	~ 1.000	10.000	Photonik, Nanoelektronik, transparente leitfähige Schichten, Sensoren, Bioanwend
SiC	50	100	10.000	Hochfrequenz-Transistoren, andere elektronische Bauteile

6.2 Fokus: Reduzierung von Graphenoxid**Fokus:
Reduzierung von
Graphenoxid**

Da Anwendungen in leitfähigen Tinten und Farben sowie als Füllstoffe in Polymeren wohl diejenigen darstellen, die für die Papierindustrie am nächsten kommt, wenn es um Streichen geht, werden die Prozesse bei der Reduzierung von Graphenoxid im Folgenden aufgeschlüsselt.

Diese Vorgehensweisen wurden von der Fa. Danubia /29/ vorgestellt.

Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial wird natürliches Graphit-Pulver mit einer Korngröße von 2 bis 15 µm oder mehr verwendet.

**Oxidation von
Graphitpulver**

Zur Herstellung von Graphenoxid kann das Graphit-Pulver auf unterschiedlichen Wegen oxidiert werden:

1. Methode nach Hummers:
eingesetzt werden H₂SO₄ / KMnO₄ und NaNO₃
2. Methode nach Staudenmaier:
H₂SO₄, HNO₃, KClO₃ sind hierbei die Chemikalien
3. Methode nach Brodie:
100 % HNO₃ / NaClO₃

**Zwischenprodukt
Graphenoxid GO**

Als Zwischenprodukt entsteht Graphenoxid, ein halbtransparenter Werkstoff mit bräunlicher Färbung.

Die Plättchen sind an den Rändern mit Sauerstoff, Hydroxy-Gruppen oder C=O-OH - Gruppen belegt.

Graphenoxid ist hydrophil; sollte daher in Wasser relativ gut dispergierbar sein.

Graphenoxid hat aber einen vergleichsweise hohen elektrischen Widerstand, ist also zur Herstellung von hoch leitfähigen Schichten nicht geeignet.

Die Größe der Flakes entspricht der Größe der eingesetzten Graphit-Partikel.

Offensichtlich entscheidet das Oxidationsverfahren über die Eigenschaften des Graphenoxids. Die Oxidation nach Brodie hat eine weitgehend intakte Flockenstruktur zur Folge, während bei der Methode nach Hummers kleine, stark fragmentierte GOs entstehen, die auch in Wasser gut dispergierbar sind /30/.

**Reduktion von
Graphenoxid**

Graphenoxid wird exfoliert und

1. mit Hydrazin $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4$ bei 80 °C oder
2. mit $\text{H}_2\text{O} / \text{NaBH}_4$

reduziert, wobei der Weg 1, die Reduzierung mit Hydrazin, eine häufig angewandte Methode ist.

**Graphen aus der
Reduktion von
Graphenoxid**

Das erhaltene Pulver besteht aus opaken, schwarzen Flakes, die wiederum die Größe der eingesetzten Graphit-Partikel haben. Die Sauerstoffgruppen in den Flächen wurden weitgehend entfernt; an den Rändern sind vermehrt Hydroxid-Gruppen angelagert.

Graphen weist einen hydrophoben Charakter auf; daher sind zur Dispergierung meist Tenside erforderlich.

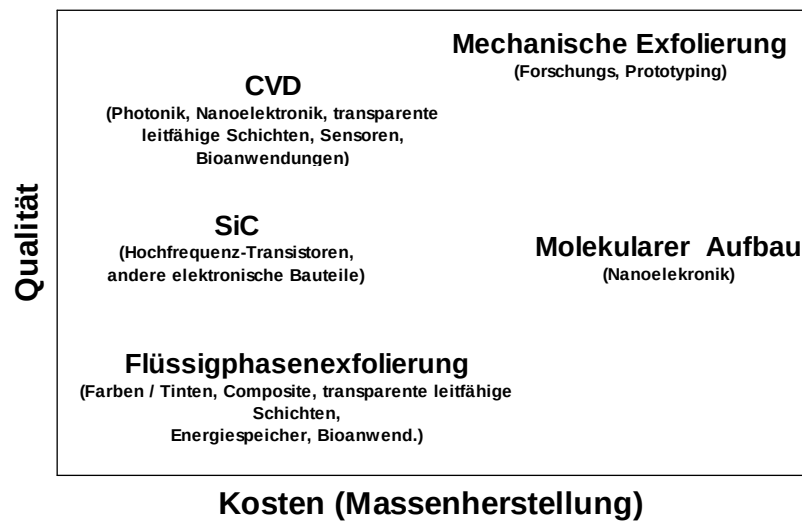
Dieses Graphen hat eine sehr hohe Leitfähigkeit.

**Weitere
Synthese-
Methoden**

In der Literatur sind weitere Synthesemethoden zu finden, mit denen vor allem im Labor Graphen erzeugt wird. Beispiele sind z.B.: /31/, /32/, /33/, /34/. Die Entwicklungen sind also noch lange nicht abgeschlossen und es wird erwartet, dass neue wirtschaftliche Methoden zur Graphensynthese entwickelt werden, die diesem Material dann zum Durchbruch verhelfen.

6.3 Einfluss der Synthesemethode auf Kosten und Qualität

Fokus:
Reduzierung von
Graphenoxid



Obige Abbildung nach /25/ gibt einen Überblick über die Qualität von Graphenen, die mit der jeweiligen Synthesemethode erzeugt wurde, sowie über die relativen Kosten, die zur Graphenherstellung bei dieser Methode anfallen.

Für elektronische Anwendungen kommen v.a. Produkte in Frage, die mittels Gasphasenabscheidung oder epitaktischen Wachstums v.a. auf SiC erzeugt wurden. Bei speziellen Anwendungen in der Nanoelektronik kann man auch an den molekularen Aufbau von Graphenen in Betracht ziehen, während die Mikromechanische Exfolierung eher als Labormethode angesehen wird.

Die momentan geringsten Herstellungskosten fallen bei der Flüssigphasenexfolierung an; solche Produkte können Einsatz finden in Farben oder Tinten, leitfähigen und transparenten Schichten oder als Energiespeicher.

7 Analysemethoden Graphenen

7.1 Eigenschaften von Graphenen zur Analyse

Generell

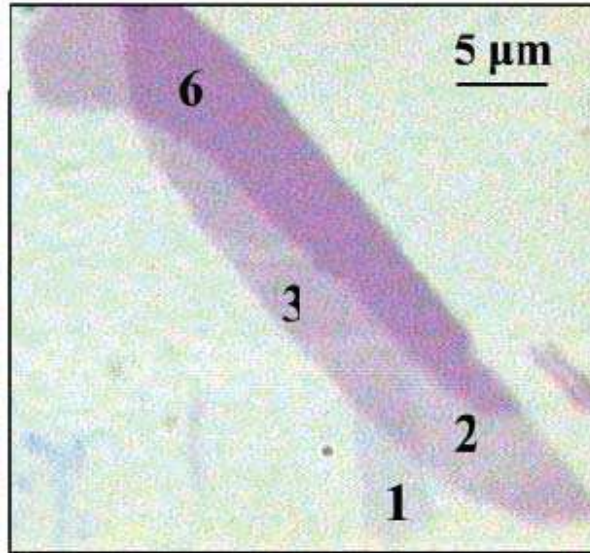
Zur Analyse von Graphenpartikeln werden verschiedene Eigenschaften genutzt:

- Optik
- Struktur
- Porosität
- Chemische Zusammensetzung
- Elektrochemische Eigenschaften

7.2 Möglichkeiten der Analyse

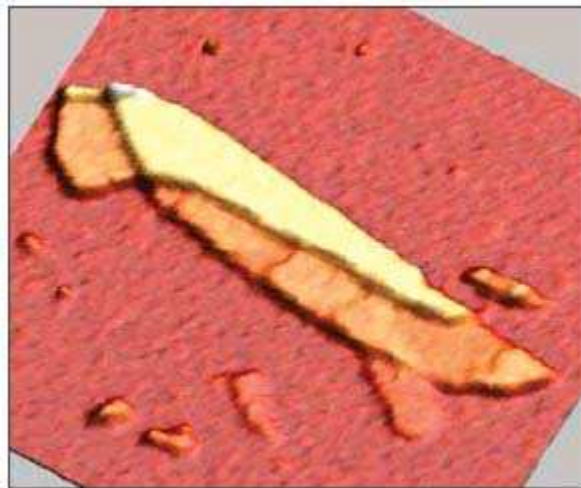
Optik

Graphen absorbiert zwar im Idealfall nur einen kleinen Teil des Lichts, kann im optischen Mikroskop aber sichtbar sein. Der optische Kontrast deutet auf die Zahl der Lagen hin /35/



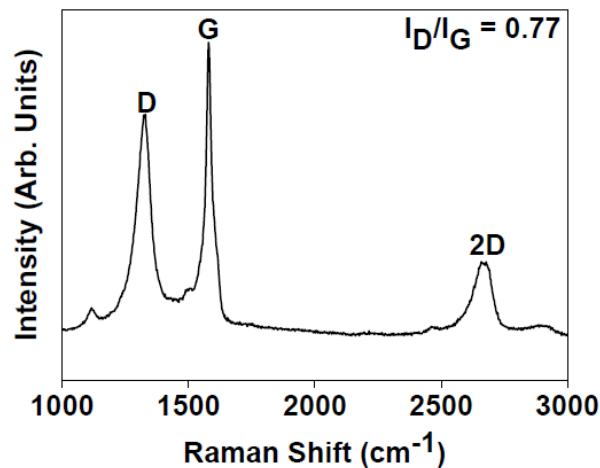
Konfokale Raleigh Analyse

Durch die konfokale Analyse einer Fläche können die Graphen-Lagen räumlich dargestellt werden:/35/



Struktur

Mit Hilfe der Raman Spektroskopie kann Graphen auch qualitativ zu beurteilt werden. Dies ist eine sehr Aussagekräftige Analysemethode, denn die Banden bei verschiedenen Wellenlängen geben lassen sich so interpretieren, dass qualitative Eigenschaften abgeleitet werden können.



Die Banden bei folgenden Wellenlängen geben Auskunft über

1350 cm⁻¹: Zahl der Defekt (hoch bei vielen Defekten)

1580 cm⁻¹: Zahl der Lagen

2700 cm⁻¹: Gleichförmigkeit

Rastermikroskopie

z.B.: AFM

Das Atomic Force Mikroskop ist von der Auflösung geeignet, einzelne Plättchen zu erkennen.

Elektrische Leitfähigkeit

Beim Aufbringen von Beschichtungen kann die elektrische Leitfähigkeit genutzt werden, um das Vorhandensein von Graphenen nachzuweisen.

8 Momentane Anwendungen von Graphenen**Labor**

Als Folge der herausragenden Eigenschaften von Graphen gibt es sehr viele Laboruntersuchungen zum Einsatz von Graphen mit konkretem Anwendungsbezug. Diese sollen in Kapitel 9 in Auszügen vorgestellt werden.

Kommerzielle Produkte aus Graphen Blättern

Da es noch keine kommerzielle „Massenproduktion“ von Graphen- Blättern gibt, beschränken sich die Anwendungen heute noch auf die Bereiche Forschung und Entwicklung.

Kommerzielle Produkte aus Graphen-Dispersionen

Von der Fa. Mead Westvaco MWV wurde ein Sicherheitsprodukt angekündigt, das als Schutzfunktion eine Sirene enthält /36/. Wie in Pressemeldungen bekannt gegeben wurde, /37/, handelt es sich um Etiketten (ähnlich EAS oder RFID-Tags), die mit einem akustischen Alarm anzeigen, dass die Verpackung z.B. den Verkaufsraum verlassen haben. Die Elektronik dieser Tags basiert auf Graphen Tinten.



Verpackung mit Sirene als Sicherheits-Merkmal von Mead Westvaco

Dies ist die erste bekannte kommerzielle Applikation bis zum Zeitpunkt des Berichts (12/2012).

9 Erwartete Anwendungen von Graphenen

9.1 Hersteller von Graphen

Hersteller von Folien und Blätter mit wenigen Lagen

Als Hersteller von ein-oder mehrlagigen Graphen-Blättern oder –folien sind z.B. folgende Unternehmen genannt /38/:

- Graphene Industries
- Graphene Supermarket
- Graphene Square
- Quantum Materials
- Graphenea
- PlanarTech

Im Weiteren sind Unternehmen, die Graphen oder Equipment dazu herstellen im Anhang aufgeführt (nach /85/).

Hersteller von Flakes

Als Hersteller von Graphen-Flakes wurden folgende Unternehmen vorgestellt /38/:

- specialchem
- Vorbeck Materials
- BASF (Vor-x- Masterbatches)
- Ovation Polymers
- Angstrom Materials
- Nanotech instuments (NPG coated or bonded, Supercapacitors)
- Cheaptubes
- XG Sciences
- Graphene Supermarket
- Graphene Energy
- Avanzare
- Graphene Industries
- Xiamen Knano
- Graphene Solutions
- Graphite Technology

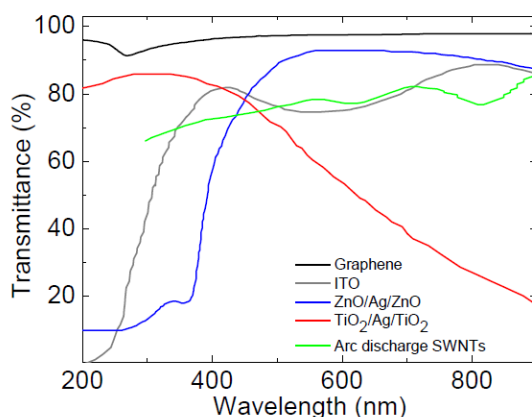
Auch diese Auflistung, die noch im November so im Internet /39/ zu finden war, ist heute ergänzt. Im Anhang wurde, aus der ausführlichen Auflistung unter derselben Adresse, eine Tabelle erstellt, die das Auffinden von Herstellern erleichtern soll.

9.2 Anwendungen

Zu den wichtigsten Eigenschaften von Graphen gehört die extreme Leitfähigkeit bei sehr hoher Transparenz und Biegsamkeit der Graphen-Filme. Bei der Zusammenstellung möglicher Anwendungen dient der Übersichtsartikel von Novoselov /25/ vielfach als Quelle und ist nicht eigens angegeben. Details zu den Kapiteln 9.2.1 bis 9.2.7 können dort mit den entsprechenden Literaturangaben nachvollzogen werden.

9.2.1 Anwendungen von Graphen mittlerer Qualität in der Elektronik**Flexible Elektronik**

Iridium-Zinn-Oxid ist das heute übliche Material das zum Einsatz kommt, wenn transparente und leitfähige Beschichtungen für elektronische Anwendungen benötigt werden. Folgende Abbildung zeigt, dass einwandige Graphen-Filme die Transparenz von ITO in den Wellenlängen zwischen 200 und 800 nm übertrifft und Werte von 90 bis 97 % ermöglicht. Nachteile von ITO bezüglich Verfügbarkeit, Prozessierbarkeit, Chemischer Stabilität, Sprödigkeit und Abriebsfestigkeit könnten durch Graphene überwunden werden.

ITO – Ersatz

Die Lichtdurchlässigkeit von Graphen-Filmen ist höher als die einwandiger CNT-Filme, dünner Metallischer Filme und ITO /4/.

Veränderungen in der Verfügbarkeit und Qualität

ITO gehört zu den seltenen Materialien, deren Verfügbarkeit sich eher verschlechtern wird, während bei Graphenen eine deutliche Qualitätsverbesserung und Preissenkung erwartet wird.

OLEDs, Touch Screens e-paper

Für Touch Screens liegen die Anforderungen bei einer Transparenz über 90 %, die Graphene aus dem CVD-Prozess gut erfüllen. In Haltbarkeit und in mechanischer Festigkeit übertreffen Graphene ebenfalls die Anforderungen in diesen Anwendungen, so dass erste Prototypen bereits in 2013 erwartet werden. E-paper sollen auf einem rollbaren Substrat hergestellt werden können. Graphen ist entsprechend biegsam und sollte bis ca. 2015 dort als Prototyp eingesetzt werden können, sobald die Kontrastprobleme gelöst sind.

Organic light emitting diodes, OLEDs, benötigen Elektroden mit geringem Widerstand, aber insbesondere die Oberflächenrauheit bestimmt die Funktionalität dieser Bauteile. Dreidimensionale Strukturen und Kontaktverbesserungen sollen bis 2016 soweit fortgeschritten sein, dass erste Prototypen möglich sind.

9.2.2 Anwendungen von Graphen hoher Qualität in der Elektronik**Hochfrequenz-Transistoren, Dünnschicht-Transistoren, Andere zukünftige Anwendungen**

Bei Hochqualitätsanwendungen wird Papier eine eher geringe Rolle spielen. Für Hochfrequenz-Transistoren wird erwartet, dass bis etwa 2020 die geforderten Eigenschaften, insbesondere die Taktraten, mit Graphen eingestellt werden können. Erfolgreiche Laboransätze mit Taktraten von 100 GHz von IBM wurden erstmalig 2010 präsentiert und werden seither weiter entwickelt /40/.

Verschiedene Ansätze, durch Modifikationen von Graphen die Bandlücke weiter als 360 meV zu öffnen, waren bisher noch nicht erfolgreich, so dass erste Anwendungen in der Logik und in Dünnschichttransistoren nicht vor 2025 erwartet werden. Die Barriereigenschaften von Graphen zusammen mit den elektrischen und thermischen Eigenschaften geben Anlass dazu, weitere Anwendungen z.B. in der Kühltechnik o.ä. zu erwarten.

9.2.3 Anwendungen von Graphen in der Photonik

Emitter und Detektoren	Die Lichtabsorption von Graphen ist sehr gering und nahezu unabhängig von der Wellenlänge. Für Anwendungen in der Photonik werden qualitativ extrem hochwertige Graphene benötigt, die vor dem Einsatz in Prototypen in ihren Eigenschaften weiter modifiziert werden müssen. Wellenlängenselektive Emmitter und Detektoren auf Basis von Graphen wurden demonstriert /41/.
Photodetektoren	Graphene, die direkt auf den entsprechenden Substraten synthetisiert werden oder auf solche transferiert werden müssen, haben heute von den Kosten und von ausgewählten Eigenschaften her noch nicht das geforderte Anforderungsprofil. Ab den Jahren 2020 wird erwartet, dass viele steuerbare photonische Bauteile wie Photodetektoren, optische Modulatoren und andere auf Graphen basieren können.

9.2.4 Anwendungen von Graphen in der Energiegewinnung und Energiespeicherung

Vielfältige Möglichkeiten	In den Bereichen Energiegewinnung und Energiespeicherung wird erwartet, dass Graphen-Elektroden in Zukunft eine wichtige Rolle spielen können. Bei Solarzellen ist es eher die transparente Elektrode, auf der hohe Erwartungen ruhen, denn die geforderten Barriereigenschaften und die Flexibilität der Elektroden können gewährleistet werden. Vom /4/ wird gezeigt, dass transparente Elektroden in Silizium-Solarzellen als auch in organischen Solarzellen Einsatz finden können, wobei in letzteren Graphen auch als photoaktives Material möglich ist. In den Grätzel Zellen ist zusätzlich zur Gegenelektrode auch der Einsatz einer graphenbasierten Brückenstruktur möglich. Aufgrund der plättchenförmigen Struktur von Graphenen mit hoher elektrischer und auch thermischer Leitfähigkeit können Litium-Ionen Batterien zukünftig verbessert werden und eine höhere spezifische Leistungsdichte gewinnen. Lokale Erhitzungen aufgrund hoher Stromdichten können abgeführt werden. In Supercaps – Doppelschichtkondensatoren – soll zusätzlich die hohe spezifische Oberfläche von Graphenelektroden für die Ladungstrennung an den Elektrolyt-Elektrodenrenzflächen genutzt werden. Aktuelle Forschungsprojekte wie z.B. electrograph /42/, sind dieser Anwendung gewidmet. /43/, /44/ Starke Wechselwirkungen zwischen Graphen als Support für die Platin Katalysatoren und die geringe Partikelgröße verbessern die katalytische Wirkung von Platin in Methanol Brennstoffzellen. Mit einer weiteren Kostensenkung bei der Herstellung von Graphen ist zu erwarten, dass konventionelle Materialien wie Graphite, Russe und Aktivkohle durch Graphene ersetzt werden, wenn auch die Verfügbarkeit noch weiter steigt.
----------------------------------	---

9.2.5 Anwendungen von Graphen in der Sensortechnologie

Unterschiedliche Größen, wie Spannung, Gasarten, Druck oder Magnetfelder können mit Graphensensoren gleichzeitig bestimmt werden. Solchen Anwendungen, Anwendungen in der Messtechnik zum Quanten-Hall-Effekt oder bei der Sequenzierung von DNA werden auch gute Entwicklungspotentiale zugeschrieben und sind in der Messtechnik bereits vorangeschritten.

9.2.6 Anwendungen von Graphen in der Biotechnologie

Anwendungen in der Medizintechnik werden wegen der hohen spezifischen Oberfläche, der Funktionalisierbarkeit und der chemischen Reinheit von Graphen vermehrt Aufmerksamkeit geschenkt. Im TEM können damit unterschiedliche Moleküle (Zucker, DNA, ...) sichtbar gemacht werden. Auch zur Verteilung von Medikamenten in vitro kann Graphen verwendet werden, jedoch wird ein Durchbruch hier erst in den 2030er Jahren erwartet.

Für die Medizintechnik müssen noch viele Fragen wie die der Biokompatibilität oder der Toxizität geklärt werden, wobei es voraussichtlich für unterschiedliche Graphenmodifikationen eigene Untersuchungen geben wird. Als kritisch wird angesehen, dass die körpereigenen Abwehrmechanismen zur Eliminierung von Fremdkörpern gezielt umgangen werden, wenn man Graphene oder andere Nanopartikel injiziert. Daher ist eine weitreichendere Beurteilung von Wirkungen und Nebenwirkungen dieser Stoffe erforderlich.

9.2.7 Anwendungen von Graphen – Nanoplättchen (NGP; Nano Graphene Platelets)

Basis für viele Anwendungen

Basis für viele Anwendungen von Nano Graphen Plättchen, NGP, sind ihre mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften sowie chemische und sorptive Möglichkeiten wie /45/

- Gute chemische Bindung zu vielen Harzen, so dass Komposite gebildet werden können
 - Möglichkeit der Einbindung reaktiver Gruppen wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff vor allem an den Ecken der Plättchen
 - Möglichkeiten, Schwermetalle und radioaktive Substanzen aus Abwasser oder Grundwasser
 - Hohes Adsorptionsvermögen für organische Materialien
-

Anwendungsbeispiele

In Zukunft wird erwartet, dass Graphen in vielen Bereichen eingesetzt werden wird, wie /45/

- Bei der Verpackung von Mikroelektronik, wenn elektrische Spannung oder Wärm geleitet werden sollen
- Elektroden in Batterien oder Supercaps, bipolare Platten in Brennstoffzellen, /46/ /47/ /48/ /49/ /50/, 51 hochwertige Elektroden können auch auf Filmen basieren /52/, /53/, /54/, /55/, /56/, /57/
- Automobilanwendungen einschließlich Brennstoffsysteme, Reifen (Wärmeverteilung und Steifigkeitsverbesserung), Polymer Komposite wie Spiegelträger, Innenteile, Stoßdämpfer, Karosserieteile und andere Elemente, die elektrostatische Sprühaufträge benötigen
- Anwendungen in der Luftfahrt, z.B. Bremssysteme (Carbon - Carbon-Composite) thermisches Management, Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung und Funkfrequenzeinflüssen, Blitzschutz
- Anwendungen in Chemie und Umwelttechnik wie Wasserbehandlung, Filtrierung, und Reinigung sowie
- Elektromagnetische Abschirmung und Funkfrequenz Abschirmung für Telekommunikationsgeräte (z.B. Mobiltelefone), Computer und Industrieanlagen

Farben und Beschichtungen

Farben auf Basis von Graphenen können für leitfähige Tinten /58/, als Antistatik-Beschichtungen, zur elektromagnetischen Abschirmung oder als Gasbarrieren eingesetzt werden. Es wird erwartet, dass die Prozesse der thermischen und chemischen Exfolierung in naher Zukunft rasch weiter entwickelt werden, so dass Leitfähigkeit und Transparenz in engen Grenzen gesteuert werden kann.

Wachstum auf 3D-Schichten

Auch auf komplexen metallischen Oberflächen kann Graphen zumindest theoretisch synthetisiert werden. Dort kann es als inerter Stoff etwa zum Korrosionsschutz eingesetzt werden.

Komposite

Graphen zur Festigkeitserhöhung in Kompositen wird besonders attraktiv werden, wenn die Preise von heute mehreren hundert Euro pro Kilogramm weiter reduziert werden können. Um etwa Carbonfasern verdrängen zu können sind auch noch Modifizierungen erforderlich, die die Aufnahme von Graphen in eine Polymermatrix sicher stellen. Mögliche Anwendungen werden im Leichtbau in Flugzeugen oder Automobilen gesehen, aber auch z.B. beim Bau von Windrädern etc..

Ähnlich wie Farben und Beschichtungen können auch Komposite mit Graphen funktionalisiert werden und durch Barriereigenschaften, Leitfähigkeitseinstellung neue Funktionen bewirken. Mögliche Beispiele sind Transparente Elektroden in Touch Screens und anderen elektronischen Anwendungen /59/ /60/. Aufgrund der Festigkeitseigenschaften von Graphen, die mindestens so hoch sind wie die von CNTs, ist zu erwarten, dass die in folgender Abbildung dargestellte Festigkeitserhöhung durch CNTs noch verbessert werden kann.

Zum Einbringen von Graphen Partikel in eine Polymermatrix wird von verschiedenen Vorgehensweisen berichtet /61/.

10 Synthese und Anwendungen von Carbon Nanotubes

10.1 Synthese von CNTs

CVD und Fluidized Bed

Carbon Nanotubes als weitere Vertreter von Nanokohlenstoffen sollen in dieser Darstellung mit behandelt werden.

Für diese Form der Nano-Kohlenstoffe werden

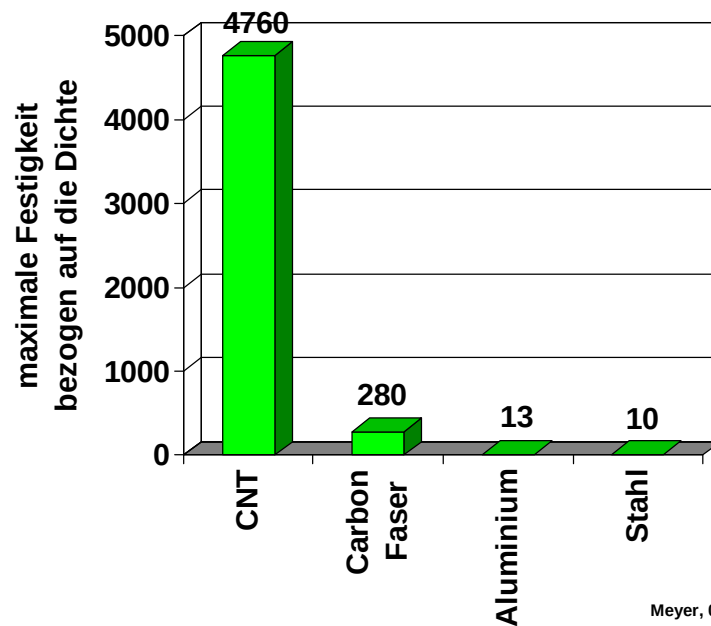
- Katalytische CVD-Prozess und
- Wirbelschichtprozesse mit höherer Ausbeute, ebenfalls katalytisch unterstützt

eingesetzt.

Trotz Agglomerationen und Einschlüssen von Katalysatoren werden C-Reinheiten von über 95% erreicht. Die Agglomerationsprozesse müssen beherrscht werden.

10.2 Eigenschaften

In Kapitel 5.2 wurden wesentliche Eigenschaften von Carbon Nanotubes mit denen von Graphen verglichen und es zeigte sich, dass bezüglich der Festigkeit kaum und bezüglich der Leitfähigkeiten nur geringe Unterschiede festgestellt werden können. Prinzipiell sind beide Modifikationen auch gleich aufgebaut, wobei man die Kohlenstoffröhrchen als aufgerollte Graphenplättchen betrachten kann. Die Wirkung von CNTs beruht prinzipiell auf mehr oder weniger guten Verbindungen zwischen den einzelnen Röhrchen, während bei Graphenen sehr homogene Filme möglich sind. Übertragungsraten und auch Festigkeiten werden durch das schwächste Glied in der Kette bestimmt, und bei ideal homogenen Materialien gibt es kein Glied, das schwächer ist als die anderen.

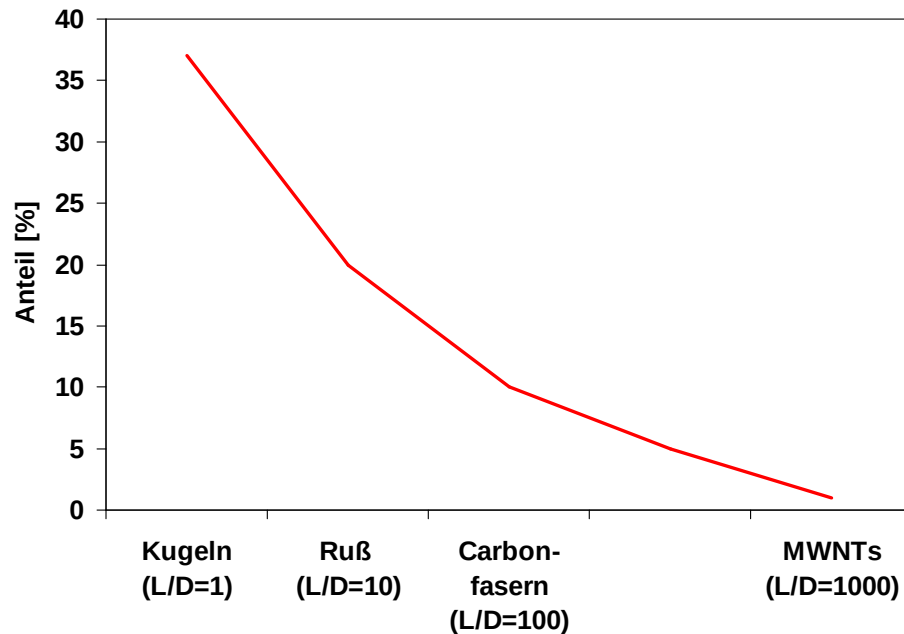
Festigkeit

Festigkeiten unterschiedlicher Werkstoffe im Vergleich nach /74/

Die herausragende Bedeutung der Festigkeit von Nato-Kohlenstoffen im Vergleich zu anderen Materialien ist in folgender Abbildung noch einmal hingewiesen. Daraus geht die besondere Eignung von CNTs für den Leichtbau hervor.

Leitfähigkeit

Offensichtlich beeinflusst auch der Aspect ratio von Partikeln die messbaren Materialeigenschaften. Zwar ist in folgender Abbildung der Übergang von einem amorphen Aufbau im Ruß auf den kristallinen Aufbau nicht ablesbar, aber sie zeigt prinzipiell, dass der theoretische Grenzwert der Partikelkonzentration in einer Matrix mit steigendem Aspect Ratio stark abnimmt.



Hyperion

Theoretischer Grenzwert der Partikelkonzentration in einer Matrix bei steigendem Aspect Ratio nach /62/

Carbon Nanotubes zeigen eine weit höhere Leitfähigkeit als hochwertige Ruße. Graphen erhöht die Leitfähigkeit von Kompositen schon bei geringeren Anteilen und hebt sie noch höher als dies mit CNTs möglich ist.

10.3 Anwendungen von CNTs

Vorteile von Carbon Nanotubes

In den verschiedenen Anwendungen werden die besonderen Vorteile der Werkstoffe umgesetzt.

Eine Auflistung von Vorteilen findet sich in /74/ und / 62/, und ist unten zusammengefasst. Diese Vorteile gelten in vieler Hinsicht auch für Graphenplättchen oder sind dort sogar noch ausgeprägter:

- Hohe Reinheit da keine Behandlung der CNTs erforderlich ist
- Geringe Größe, hohe Oberfläche und hoher Aspect Ratio
 - Hohe Oberflächenglätte erzielbar
 - Hohe Isotropie - Geringe Ausrichtung bei Scherung (gleichmäßiges Schrumpfen)
- Hohe Wirkung bei geringer Menge
 - Nur ein Bruchteil der Masse von Russ erforderlich, um die gleiche Leitfähigkeit zu erhalten
 - Geringe Beeinflussung der Eigenschaften (z.B. Viskosität) einer Polymermatrix
- Geringer Abrieb (Reinraum) , geringes Ausgasen in Kunststoff-Compounds im Vergleich zu anderen leitfähigen Additiven

Anwendungen

Anwendungen in folgenden Bereichen werden in /62/ illustriert:

- **Automotive**
 - Antistatik: gleichmäßig leitfähige Kunststoffe, z.B. beim Lackieren von Karosserieteilen und in den Kraftstoffsystemen ohne wesentliche Veränderung der Farbeigenschaften
- **Erdölindustrie**
 - Leitfähigkeit von Erdöl-Pipelines zum Abführen von Elektrostatik durch Reibung beim Transport
 - Erhalt der Elastizität von Rohrleitungen wegen geringer Einsatzmengen
 - Erhalt von Barriereigenschaften der Rohrleitungen (Verlust an Kohlenwasserstoffe)
- **Reinraumtechnik**
 - Glatte harte Oberfläche von Kunststoffteilen (Polycarbonat) mit geringem Abrieb
- **Antistatik**
 - beim Handling von Si-Wafern, in integrierten Schaltkreisen, Speicherlaufwerken
 - bei Verpackung (z.B Computer , Hard Disk)

Konkreter Einsatz von CNTs

/74/ zeigte sehr konkrete Umsetzung solcher Konzepte in verschiedenen Industriebereichen

- Korrosionsfeste Antistatik Behälter und Ventile für brennbare Flüssigkeiten
 - Staubfreie Reinraumtechnik für Verpackung und Transport von elektronischen Bauteilen
 - Spritzgußteile z.B. Safeballs in Brennstofftanks, Brennstoffzellen-Platten
 - Leichtbaukonstruktionen mit Steifigkeits- und Elastizitätsverbesserung in belasteten Kunststoffteilen wie Sportgeräten, Windradflügel
 - Textiltechnik (Festigkeit, Leitfähigkeit, Materialdichte von CNTs)
 - Textil-Beschichtungen: Antistatik, Leitfähigkeit, Sicherheit, Abschirmung elektromagnetischer Strahlung
 - Faserbeschichtungen: el. Leitfähigkeit (große Mengen erforderlich) , Oberflächenfehlerbehebung (Bridging bei Glasfasern) , Erhöhung der Bruchlast, Sensorik,
 - Faserverstärkung: el. Leitfähigkeit, mechanische Verbesserung, Abriebsfestigkeit, belastete Elektronik
 - ITO-Ersatz (Single Wall CNTs): Flexibilität
 - Metallkomposite zur Gewichtsreduzierung
 - Festigkeitserhöhung von Beton
 - Li-Ionen-Batterien zur Erhöhung der Zyklenzahl durch Bindung von Graphitteilchen
 - Brennstoffzellen Bestandteile (verschiedene Anwendungen denkbar
 - Heizungs- und Antennentechnik
-

11 Mögliche Anwendungen von Graphenen in der Papierindustrie

11.1 Graphenfilme

Hohe Herstellungskosten

Die Anwendung von qualitativ besonders hochwertigem Graphen in der Papierindustrie wird nur ausnahmsweise erwartet. Filme aus den verschiedenen Syntheseprozessen müssen aufwändig von dem Substrat, auf das sie synthetisiert wurden, auf ein anderes übertragen werden. Die Herstellungskosten dieser Filme sind extrem hoch. Es ist bekannt, dass Graphen-Filme über polymere Support-Systeme auf andere Substrate übertragen werden, zur Eignung von Papier als Substrat oder als Support-System wurden keine Angaben gefunden.

11.2 Graphenplättchen

Mögliche Anwendungen von GNPs im Papierstrich oder auch in der Papiermasse können ähnlich gesehen werden wie die Anwendung in Kompositen und Farben.

**Nutzbare
Eigenschaften**

Beim Einsatz von Graphen in der Papiermasse können z.B. folgende Eigenschaften genutzt werden:

- elektrische Leitfähigkeit
- thermische Leitfähigkeit

Mögliche Anwendungen hierfür sind z.B. Heizsysteme /63/ mit Niederspannung in Tapeten oder auch als Sitzheizung z.B. in Autos, wo mit Carbon Nanotubes jeweils schon sehr gute Erfahrungen gemacht wurden.

Anwendungen zur Festigkeitssteigerungen sind prinzipiell möglich, Plättchen mit einer Größe ab ca. 10 µm werden hierfür als besonders geeignet angesehen. Der Einsatz zur Festigkeitssteigerung erscheint im Strich wahrscheinlicher, da die Flakes mit der Polymermatrix besser abbinden werden als mit den Faserstoffen oder untereinander.

Die extreme Plättchenform zusammen mit der hohen Gasdichte des Materials lassen auch Barriereanwendungen erwarten, die aber eher im Strich zur Anwendung kommen werden, da die Plättchen dort in eine Polymermatrix eingebunden werden können.

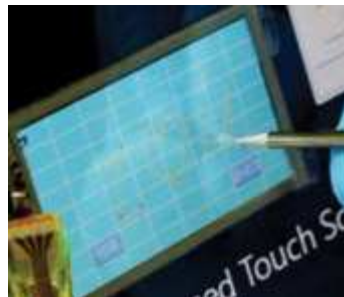
Tinten

Mit Inkjet-Tinten, die Graphen enthalten, sollten elektrisch leitende Bahnen erzeugt werden können.

Aus Korea wird berichtet, dass bereits im Jahr 2010 an der Sungkyunkwan University (SKKU) /64/ ein voll funktionsfähiges, biegsames Touchscreen-Display gefertigt wurde, in dem Graphen-Schichten aufgedruckt wurden. Neben der

- elektrischen Leitfähigkeit werden hierbei sowohl
- Transparenz, als auch die
- Mechanische Festigkeit und Biegsamkeit

von Graphenschichten genutzt.



Streichfarben

Mit Streichfarben werden Oberflächen großflächig beschichtet. Strukturierungen wie Leiterbahnen sind normalerweise nicht möglich. Wenn Graphen-Plättchen so aneinander gereiht werden, dass geschlossenen Schichten entstehen, die einander berühren, können wiederum

- elektrische Leitfähigkeit
- thermische Leitfähigkeit

genutzt werden, um Systeme wie Heizungen zu generieren. Aber auch die Herstellung von papierbasierten Elektroden ist denkbar, die in Bauteilen wie Solarpanels bei gedruckten organischen Solarzellen eingesetzt werden. Besonders die

- Barriereigenschaften

können im Weiteren für verschiedene Anwendungen genutzt werden.

Denkbar erscheint auch eine Erhöhung von Festigkeitseigenschaften wie der Biegesteifigkeit von Papier und Karton, wenn die Streichfarben Nanoplättchen im Strich enthält, die ähnlich wie in Tennisschlägern als Kompositmaterialien in einer Polymermatrix solche Wirkungen vermuten lassen.

Beim Einsatz von kostengünstigeren plättchenförmigen Graphenen aus Graphenoxid ist zu erwarten, dass die Schicht nicht transparent oder weiss ist, sondern dass die Graphen enthaltende Schicht schwarz wird.

12 Praktische Untersuchungen zum Einsatz von Graphenen im Strich

12.1 Zielstellung

**Ziel der
Laborunter-
suchungen**

In orientierenden Laborversuchen sollten Möglichkeiten und Schwierigkeiten beim Einsatz von Graphenen in Beschichtungen für Papier aufgezeigt werden. Die Laboratorien der Papiertechnischen Stiftung sind nicht für die Synthese von Graphen ausgelegt. So wurde auf kommerziell erhältliches Material zurückgegriffen.

12.2 Erstes Auftragen von Graphen und Graphenoxid auf Folien und Papier

**Auswahl der
Materialien**

Für die Untersuchungen wurde Graphen eingesetzt, das durch Reduktion von Graphenoxid gewonnen wurde. Für diese Produkte sollten laut Literaturangaben die Preise wesentlich niedriger liegen als für Graphene aus anderen Syntheseverfahren.

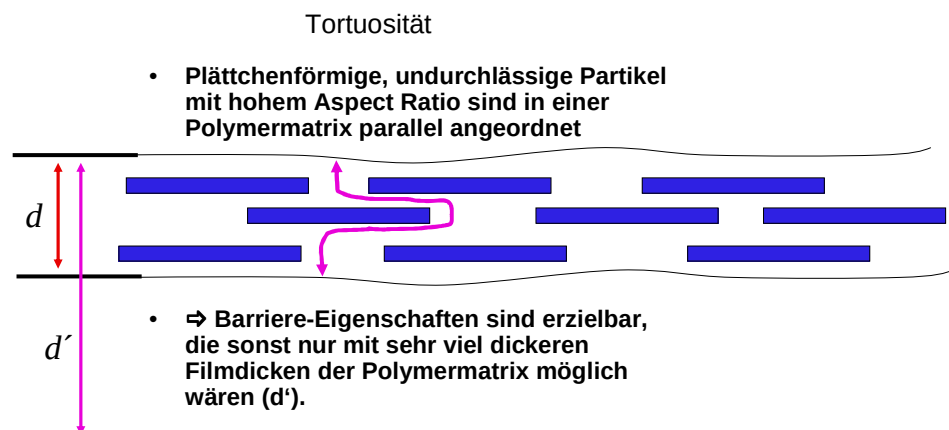
Erste Recherchen ergaben Materialkosten von mehreren hundert € für ein **Gramm** Graphen. Durch persönliche Kontakte konnten einige Gramm dieser Materialien erhalten werden. Allerdings ist diese Mustermenge so gering, dass sich systematische Untersuchungen etwa zum Dispergieren oder zur Variation von Parametern ausschließen.

Ein einfaches Einrühren reichte allerdings nicht für eine stabile Dispersion aus.

Erwartetes Ergebnis:**Gasdichtheit als Folge einer hohen Tortuosität**

Die Tortuosität beschreibt, dass ein Molekül beim Durchdringen eines Materials, etwa einer Polymermatrix, nicht nur die Materialdicke durchqueren muss, sondern dass dieses Molekül bei weitem längere Wege zurücklegen muss. Diese „Umwege“ resultieren aus der Anwesenheit von ausgeprägt plättchenförmigen Partikeln, die überlappend parallel auf einer Oberfläche ausgerichtet sind. Sind diese Plättchen undurchlässig für das betrachtete Molekül, so muss dieses um das Plättchen herum diffundieren, der Weg durch die Polymermatrix wird länger. Da die Durchlässigkeit einer Schicht von deren Dicke, also der Weglänge durch diese Schicht abhängig ist, wird die Durchlässigkeit der Polymermatrix verringert, wenn Plättchen mit hohem Aspect ratio eingelagert sind.

Bei einem Aspect Ratio von mehreren 1000 ist die Weglänge dann auch nicht mehr um ein kleines Vielfaches der Filmdicke höher, sondern ebenfalls im Bereich mehrerer Tausende.



Voraussetzung ist allerdings, dass die Partikel mit der Polymermatrix gut abgebunden sind. Andernfalls, z.B. wenn die Polymermatrix nicht in die Agglomerate eindringt, können Poren entstehen, die die Durchlässigkeit sogar noch erhöhen.

Erwartetes Ergebnis:**erhöhte Leitfähigkeit**

Die Leitfähigkeit der Schicht sollte sich ebenfalls stark verbessern, wenn die einzelnen Plättchen gute Leitfähigkeit aufweisen und sich in der Polymermatrix berühren.

Einrühren in Barriere-dispersion

Laut Herstellerangaben sollte die Dispergierung problemlos möglich sein. Dispergiermittel oder Tenside seinen nur bei Bedarf zuzugeben.

Das Material wurde daher bei geringem Feststoffgehalt direkt in eine Barrieredispersion eingerührt, um eine weitere Verdünnung zu vermeiden, wenn erst in Wasser dispergiert werden muss.

Diese Barrieredispersion basierte auf Acrylat-Copolymeren, was dazu genutzt werden sollte, dass gegebenenfalls (pH-Einstellung) stabilisierende Acrylatpolymere freigesetzt werden und zusätzlich als Dispergiermittel wirken. Gleichzeitig sollte durch die Acrylat-Dispersion beim Trocknen eine Barrierewirkung erzielt werden, die gegebenenfalls durch die Graphen-Flocken unterstützt wird. Das Prinzip beruht auf der Tortuosität.

Versuchsansätze Bei den ersten Versuchen wurden geringe Mengen unterschiedlicher Pigmente in eine Acrylat-Copolymer Dispersion eingebracht:

A-Cop (Referenz)	kein Zusatz
A-CoP Russ	4 Teile Flammruss
A-CoP RGO	1,2 Teile Graphen
A-CoP GrO	4 Teile Graphenoxid
A-CoP 1g T	1 Teil Talkum
A-CoP 10g T	10 Teile Talkum

	A-CoP	A-CoP - Ruß	A-CoP +RGO	A-CoP + GrO	A-CoP + 1g T	A-CoP +10g T
Acrylat-Co-Polmer	100	100	100	100	100	100
Russ		4				
Graphen			1,2			
Graphenoxid				4		
Talkum					4	40

Die so erhaltenen Mischungen wurden mittels Handraker auf Folien aufgetragen. Das Auftragsgewicht lag bei ca. 4 g/m²; bei den Mustern mit Graphen bzw. Graphenoxid waren es 3,7 g/m².

12.3 Erste Ergebnisse

Einrühren

Bereits beim Einrühren zeigte sich, dass die Produkte weit schlechter dispergierbar sind als erwartet. Als Beispiel sind folgende Abbildungen aufgeführt, die zeigen, dass das eigentlich als gut dispergierbar beschriebene Graphen durch Einrühren in die Dispersion nicht vereinzelt und auch nicht stabilisiert wurde.



Auch nach mehr als 30 min Rührzeit schwimmt noch Graphen auf, wie auf der rechten Abbildung zu erkennen ist.

Folienstrich

Aufgrund der Dispergierschwierigkeiten waren auch deutliche Streifen in den gestrichenen Folien erkennbar.



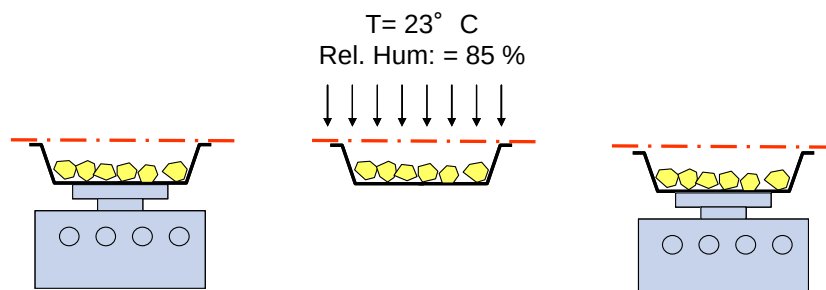
Auswertung

Die geringen Materialmengen machten Wiederholversuche unmöglich. Trotz der deutlichen Qualitätsmängel wurde eine Auswertung bezüglich Leitfähigkeit und Barriere gegen Wasserdampf durchgeführt.

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit ist in folgender Abbildung illustriert:

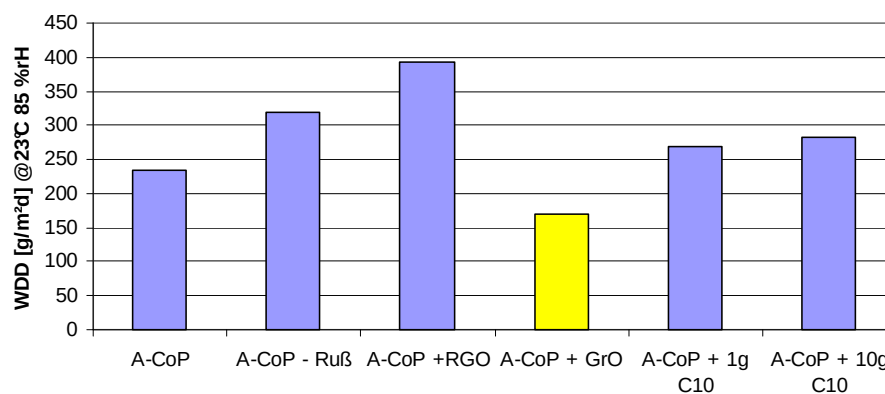
Wasserdampfdurchlässigkeit

Zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit wird die Gewichtszunahme in einem genormten Klima (hier 23°C und 85% rel. Feuchte) eines Tiegels gemessen, auf den das beschichtete Papier geklebt ist.



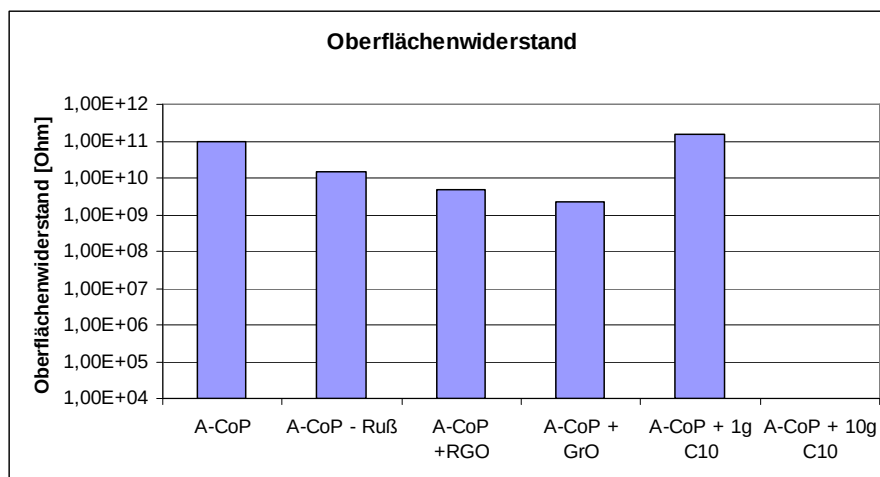
Aus der Probenfläche und der zeitlichen Veränderung wird die Wasserdampfdurchlässigkeit in g pro m² und Tag bestimmt.

Durch den Einsatz von 4 Teilen Graphenoxid konnte die Barrierewirkung gegen Wasserdampf von ca. 230 g/(m²d) der Referenz ohne Partikel auf ca. 170 g/(m²d) verringert werden. Diese Verbesserung ist in den Absolutwerten nicht sehr überzeugend, auch wenn sie auf sehr geringen Einsatzmengen beruht.

Wasserdampfdurchlässigkeit

Oberflächenwiderstand

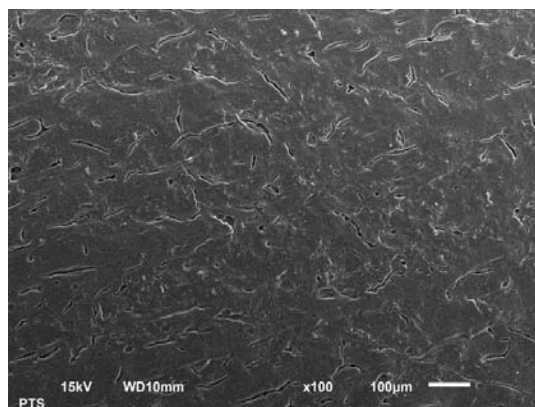
Der Oberflächenwiderstand wurde mit der Kreissonde der Fa. Eltex bestimmt, die auf die Oberfläche nach ausreichender Klimatisierung aufgesetzt wird. Die Messspannung beträgt Spannung: 100V; Messzeit ist 60 s.



Eine wesentliche Reduzierung des Oberflächenwiderstands durch den Einsatz der geringen Mengen an Graphen oder Graphenoxid konnte bei diesen Versuchen nicht festgestellt werden. Zum Ableiten elektrischer Spannungen sollten 10^4 Ohm erreicht werden; Rohpapiere liegen meist bei über 10^{10} Ohm.

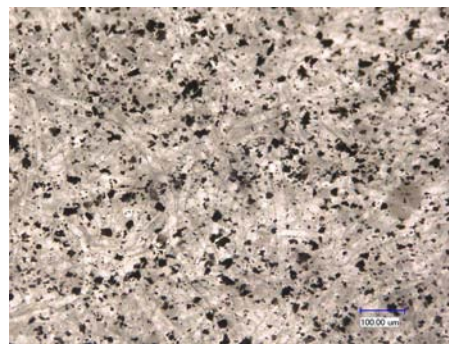
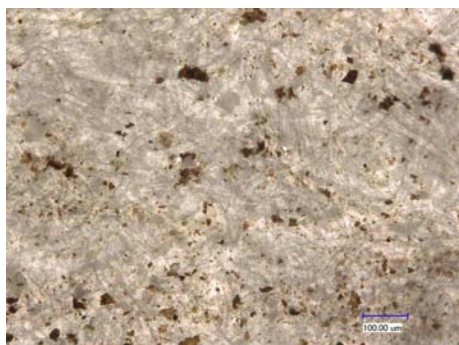
Erläuterung der Messergebnisse - REM

Die gestrichenen Muster wurden auch im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Probe mit Graphen ergab folgende Aufnahme, die eine ausgeprägte Rissbildung und starke Oberflächendefekte zeigt.



**Erläuterung der
Messergebnisse -
Mikroskopie**

Graphenoxid ist in seiner bräunlichen Färbung erkennbar. Sowohl bei den Mischungen von Graphenoxid (links) als auch von Graphen war sind Einzelflocken, die nicht exfoliert sind, und keine durchgängige Schicht erkennbar.


**Fazit aus den
ersten Versuchen**

Aus diesen ersten Versuchen wurde deutlich, dass der Dispergierung und der Exfolierung der Produkte eine hohe Aufmerksamkeit geschenkt werden muss. Dies ist allerdings nur mit dem Einsatz größerer Materialmengen möglich.

12.4 Dispergierversuche mit größeren Materialmengen

**Eigenschaften
von M-25**

Daher wurde eine Mustermenge von 1 kg Graphen von der Fa XP Science beschafft. Die Materialkosten lagen bei ca. 200 US\$; - die Transportkosten ebenfalls.

Das Probematerial M-25 von XP Science, mit dem die folgenden Untersuchungen durchgeführt wurden, ist im Rahmen des Forschungsvorhabens electrograph intensiv untersucht worden und wurde als gut leitfähiges Produkt beschrieben und von Projektteilnehmern auch für unsere Versuche empfohlen.

Die Dicke dieser Nanoflakes liegt bei 6-8 nm, sie sind ca. 25 µm groß. Das entspricht einem Aspect ratio von 3000 bis 4000!

Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei etwa 120 bis 150 m²/g.

Weitere Eigenschaften, die gemessen wurden:

		M-25
V _{Poren}	(cm ³ g ⁻¹)	0.06
Volumen der Mikroporen	(cm ³ g ⁻¹)	0.05
Mittlere Größe der Mikroporen	(nm)	1.02
Microporöse Oberfläche	(m ² g ⁻¹)	98
Externe Oberfläche	(m ² g ⁻¹)	17
Oberfläche nach BET S _{BET}	(m ² g ⁻¹)	124
Gesamtoberfläche	(m ² g ⁻¹)	113
O-Oberflächen Funktionalitäten		
	(mmol g ⁻¹)	0.82
	(µmol m ⁻²)	7.26

**Mechanische
Dispergierung**

Für die Dispergierung von Nanopartikeln, insbesondere von Carbon Nanotubes empfiehlt /74/ folgende Geräteauswahl, wobei die Eignung entsprechend gekennzeichnet ist:

- Mischer --
- Ultraschall +/-
- Düsensystem +/-
- Ultra-turrax +
- Kugelmühle +
- Drei-Walzen-Werk ++
- Extruder ++

Hersteller und Anwender von Graphenen (XP Science und FhG Stuttgart) verweisen auf gute Erfahrungen beim Dispergieren von Graphenen mit Ultraschall, empfehlen aber gleichermaßen Methoden der Dispergierung im Hochscherfeld.

**Chemische
Dispergierung**

Auch zur chemischen Dispergierung in Wasser und zur Reduzierung der Oberflächenspannung werden von Graphenherstellern Empfehlungen ausgesprochen. Dabei handelt es sich um handelsübliche Tenside wie Triton X-100 oder Natriumdodecylsulfat, Natrium Styrol Sulfonat.

Feststoffgehalt

Zur Dispergierung von Graphen werden sehr geringe Feststoffgehalte um 1 % empfohlen (FhG Stuttgart).

**Dispergier-
versuche**

Es wurden jeweils Ansätze hergestellt, die zu einem Feststoffgehalt von 4% Graphen in wässriger Dispersion führen sollten.

Zahnscheibe

Mit einer Zahnscheibe wie sie zum Dispergieren, von üblichen Streichpigmenten zum Einsatz kommt, sollten hohe Scherraten zu einem guten Dispergierergebnis führen ⇒ High shear Mixing

Dabei wurden unterschiedliche Chemikalien in Konzentrationsbereichen von bis zu 4% getestet

Chemie

1. keine
2. NaOH
3. NH₄
4. diverse Netzmittel, Orixane (Ethylenoxid)
5. anionische Dispergiermittel Poly Acrylat
6. kationisches Dispergiermittel Polydadmac, ,
Polydiallyldimethylammoniumchlorid, quarternäres Ammoniumsalz
POLYQUAD
7. Triton X-100 als Tensid

Die Graphenflocke setzten sich nach kurzer Zeit wieder ab: eine Delaminierung war nicht erkennbar.

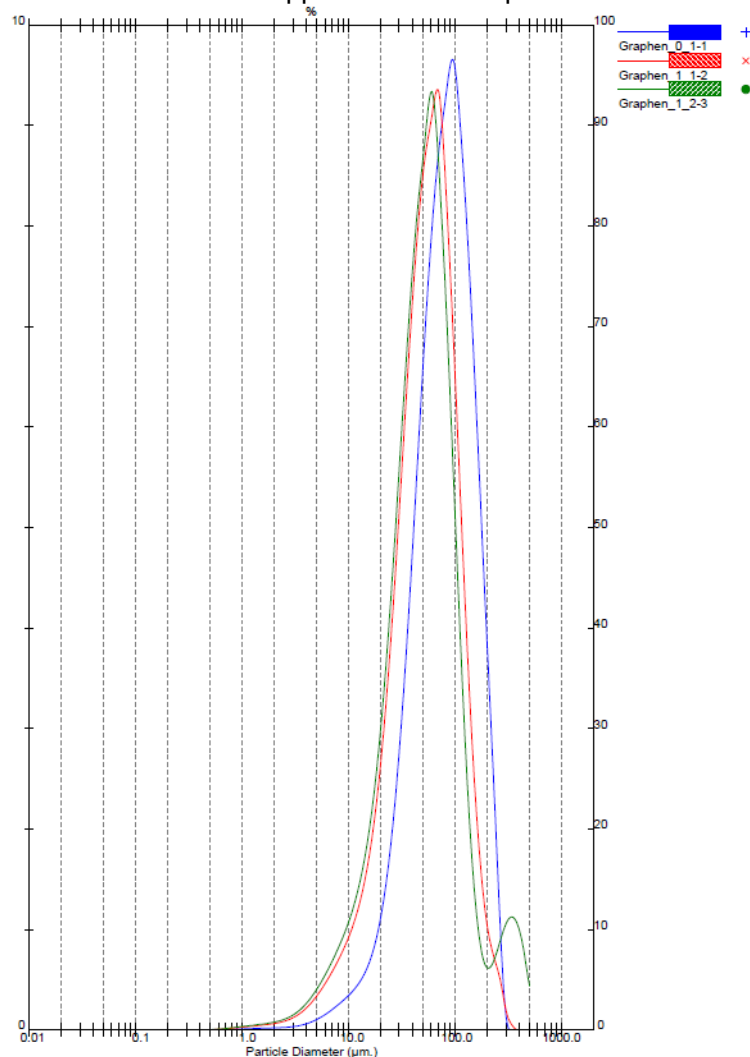
**Eindispergieren
in Talkum**

Um eine Dispergierung ähnlich wie bei üblichen Streichpigmenten zu erreichen, bei der auch die Reibung der Partikel untereinander zu einer Vereinzelung beiträgt, wurde das Graphen in eine Talkumdispersion eindispergiert. Auf der schwarzen Flüssigkeit schwimmt Graphen auf.

Ultraschall

Im Partikelmessgerät „Mastersizer“ ist eine Ultraschall- Dispergiereinheit integriert, die bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung zur Vereinzelung von Agglomeraten genutzt wird. Bei der Nutzung dieser Einheit hat man den zusätzlichen Effekt, dass die Partikelgrößenverteilung während der Ultraschallbehandlung gemessen werden kann, um diese Behandlung zu bewerten. Es ist zu beachten, dass eine Partikelgrößenverteilung im μm -Bereich sinnvoll gemessen werden kann; Partikel im Nanometerbereich werden hier nur unzureichend aufgelöst.

Das Ergebnis bei einer 1%-igen Dispersion war allerdings nur eine geringfügige Veränderung der Partikelgrößenverteilung, die in einer Abnahme des mittleren Durchmessers von knapp 100 auf ca. 60 μm führte.

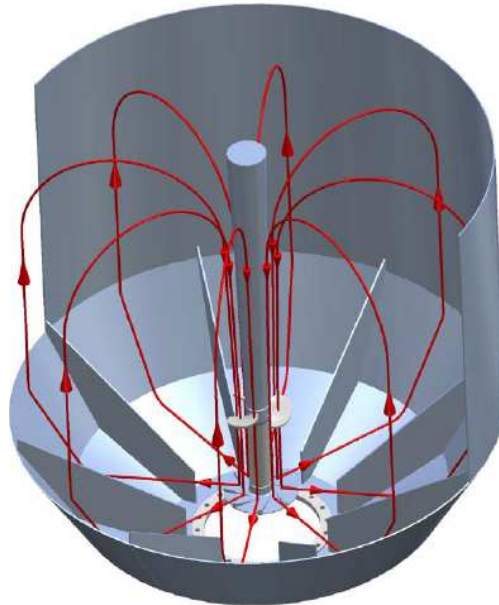


Es wurde kaum eine optische Änderung der instabilen Dispersion beobachtet; Graphen schwimmt auf und setzt sich relativ rasch wieder ab.

Da bei einem Teil der Untersuchungen mit Tensiden gearbeitet wurde und wie oben beschrieben eine Trennung der Partikel anhand der Zahl der Plättchen durch Schwerkraft bzw. durch Zentrifugation möglich erscheint, wurde aus dem Überstand klare Flüssigkeit abgenommen und damit Folien beschichtet. Die Oberflächenleitfähigkeit hat sich dabei kaum verändert, was nicht verwunderlich ist, da im Mikroskop kaum Partikel auf der „beschichteten“ Folie gefunden wurden. Der Feststoffgehalt im Überstand war extrem gering.

**PGA-
Dispergiereinheit**

Die effektivste Möglichkeit, kleine Mengen in den Labors der PTS zu dispergieren liegt in der Nutzung des Labordispersers von PGA. Die Ergebnisse bezüglich der Viskosität (als Maß für die Dispergiereigenschaften) von Slurries oder Streichfarben sind vergleichbar mit den Ergebnissen beim Einsatz der halbtechnischen Dispergiermaschinen an der Pilotstreichanlage der PTS. Die Mindest-Flüssigkeitsmenge liegt bei diesem Disperger bei ca. 2 l.



Durch Eintrag von Graphenpartikeln in Wasser bei gleichzeitigem Tensidzusatz wurde eine 1% ige Dispersion hergestellt, die wesentlich stabiler aussah als die bisherigen Ergebnisse.

Ein klarer Überstand entstand erst nach mehreren Stunden.

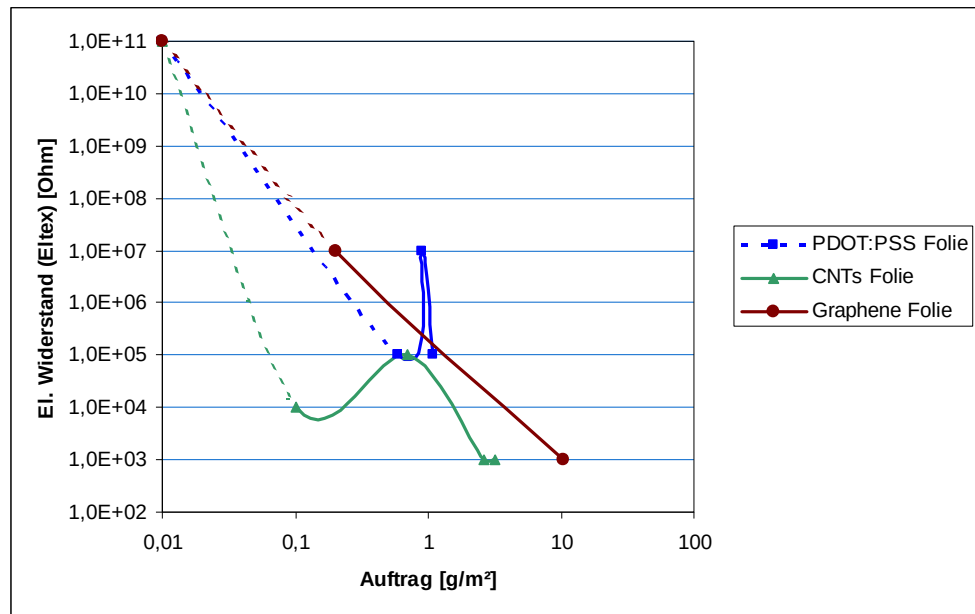
In den Teil der erhaltenen Dispersion, die sich abgesetzt hatte, wurde Carboxy-Methyl-Cellulose zugegeben und die Mischung wurde wie eine Streichfarbe auf Folie gebracht.

Die Mischung war schlecht streichfähig, die erzeugten Muster wiesen deutliche Agglomerate auf.

Trotzdem wurde die Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Auftragsmengen auf Folie und auf Papier gemessen, um einen Eindruck zu erhalten. Zum Vergleich wurden Muster hergestellt, bei denen eine Dispersion von CNTs der Fa. Bayer und zum Anderen ein hoch leitfähiges Polymer der Fa. Hereaeus, ein PDOT:PSS, zum Einsatz kamen.

Oberflächenwiderstand der beschichteten Folien

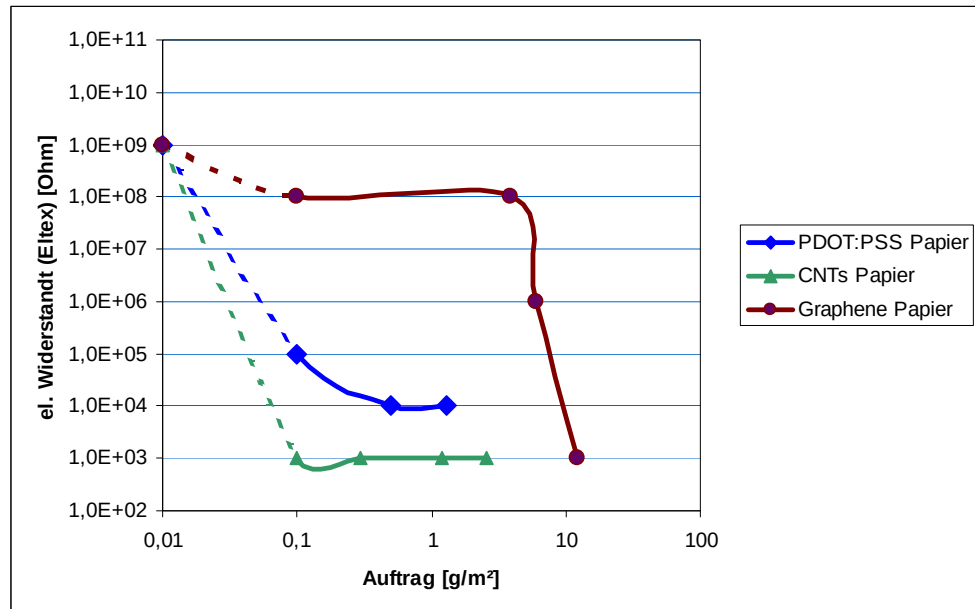
In der folgenden Abbildung in doppelt-logarithmischem Maßstab wurden die erhaltenen Oberflächenwiderstände bei den gemessenen Auftragsgewichten der drei unterschiedlichen Beschichtungen wiedergegeben. Diese Darstellung hat nur qualitativen Charakter, da der exakte Gehalt an leitfähigem Material im Auftrag nicht bekannt war. Der Oberflächenwiderstand der unbeschichteten Folie lag bei ca. 10^{11} ; er wurde wegen des Maßstabs willkürlich einem Auftrag von $0,01 \text{ g/m}^2$ zugeordnet, um Tendenzen herauszustellen.



Es scheint sich heraus zu kristallisieren, dass der Oberflächenwiderstand mit dem leitfähigen Polymer nicht ganz so stark gesenkt werden kann wie mit den Nanokohlenstoffen. Sowohl mit CNTs als auch mit Graphenen in der Beschichtung wurden Leitfähigkeiten um 10^3 gemessen. Dies ist auch die Messgrenze des verwendeten Messgerätes der Fa. Eltex; die tatsächliche Leitfähigkeit kann sogar noch höher sein. Es scheint auch wesentlich mehr Graphen erforderlich zu sein, um eine Reduzierung der Leitfähigkeit an die Messgrenze zu erzielen, als Carbon Nanotubes.

Oberflächen- widerstand der beschichteten Papier

Dieselben Beschichtungen wurden auch auf ein Silikonrohpaper appliziert, um qualitativ die Änderungen beim Einsatz einer anderen Oberfläche zu sehen. Der Oberflächenwiderstand des unbeschichteten Papiers lag bei ca. 10^9 ; auch dieser Wert wurde wegen des Maßstabs willkürlich einem Auftrag von $0,01 \text{ g/m}^2$ zugeordnet, um Tendenzen herauszustellen.

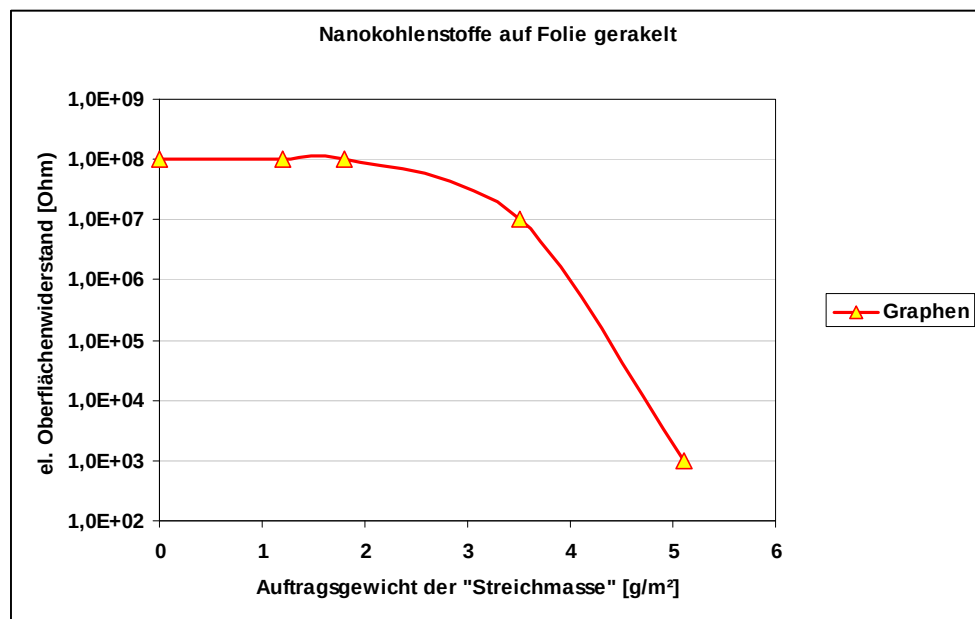


Wiederum scheint die maximale Leitfähigkeit durch PDOT:PSS unter der von CNTs und von Graphenen zu liegen. Mit der verwendeten Graphenbeschichtung benötigt man höhere Auftragsmengen als mit der CNT-Dispersion.

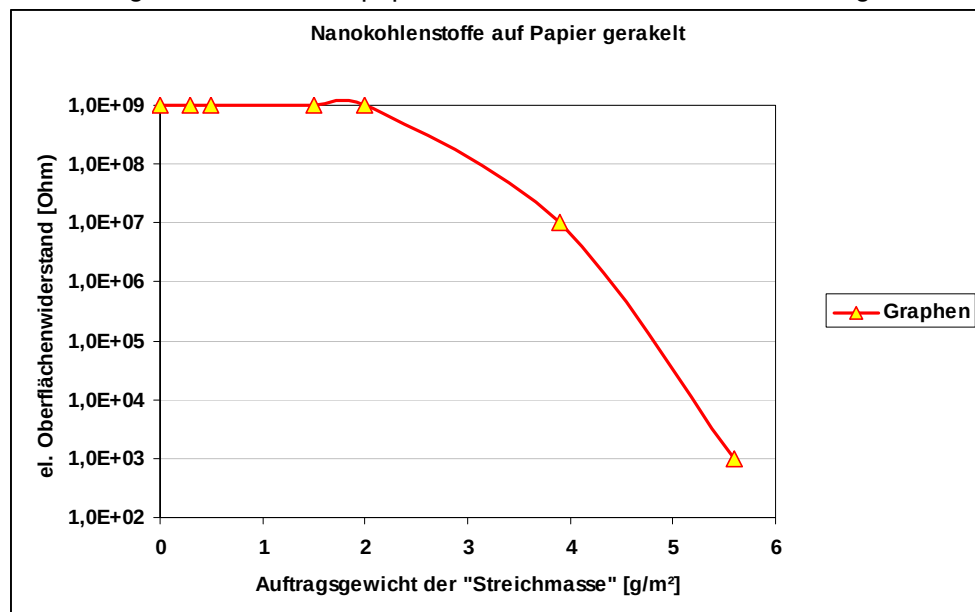
Graphen plus Dispergiermittel für Flammrusse

Nach Hinweis aus dem Projektbegleitenden Ausschuss kam ein Dispergiermittel zum Einsatz, das laut Herstellerangaben zum Dispergieren von Flammruß geeignet ist. Die Dispergiermittelmenge lag bei ca. dem 1,5-fachen des eingesetzten Pigmentes. Erstmals erhielt man eine stabile Dispersion, ohne Tendenz zum Absetzen. Diese Dispersion wurde mit CMC im Verhältnis 1:1 ergänzt; die erhaltene Streichfarbe konnte bei einem Feststoffgehalt von 6% verarbeitet werden.

Es zeigte sich, dass bei einem Auftragsgewicht von ca. 5 g/m² auf Folie die maximale Leitfähigkeit (minimal messbarer Widerstand von 10³ Ω) erreicht wurde.



Der Auftrag auf ein Silikonrohnpapier führte zu einem sehr ähnlichen Ergebnis:

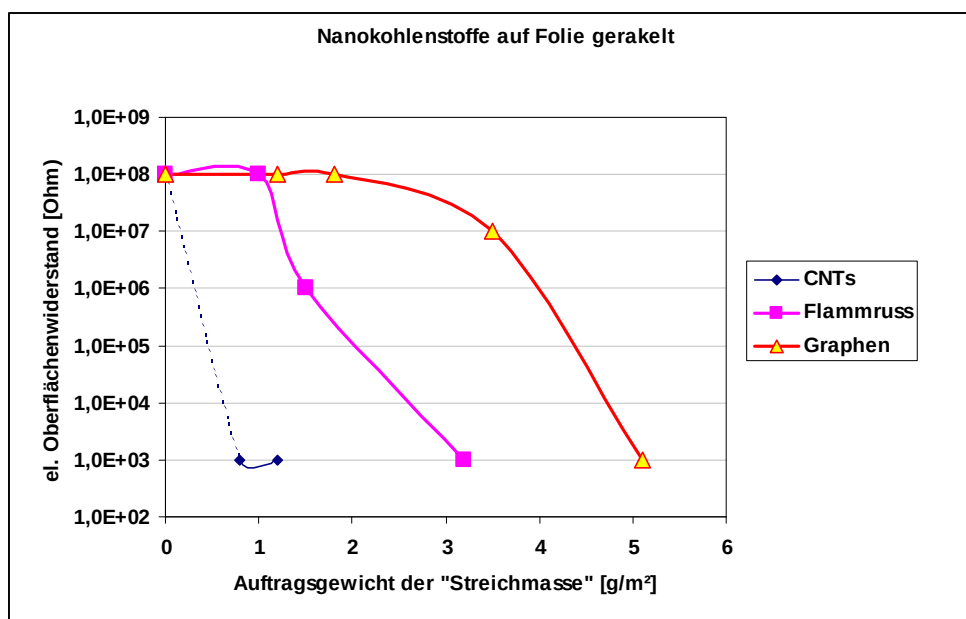


Ab einem Auftragsgewicht von ca. 3 g/m² sinkt der Oberflächenwiderstand kontinuierlich und die Messgrenze von 10³ Ω wird bei gut 5 g/m² Auftrag erreicht.

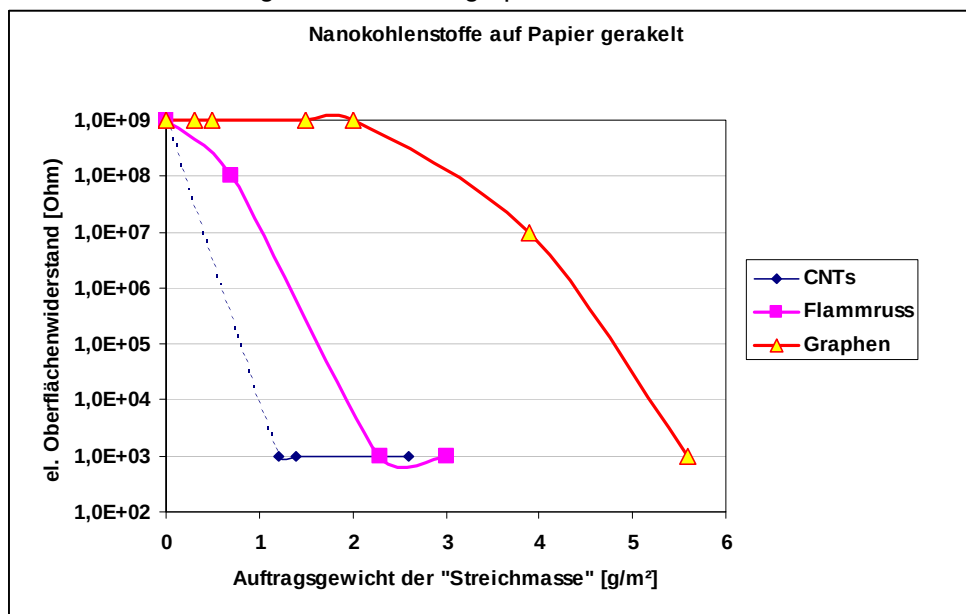
Vergleich mit anderen Nanokohlenstoff en

Dieses erfreuliche Ergebnis, dass die Auftragsmenge an Graphen für eine gute Leitfähigkeit durch eine offensichtlich bessere Dispergierung etwa halbiert werden konnte, wurde im Folgenden verglichen mit einer gleichartigen Dispersion aus Flammrußpartikeln sowie der bereits eingesetzten kommerziellen CNT-Dispersion.

Es zeigte sich wiederum, dass die Carbon Nanotubes auf Folie aufgerakelt bereits bei sehr viel geringer Menge die messbare Grenze der Leitfähigkeit erreichten. Auftragsmengen, die wesentlich unter 1 g/m² liegen, sind aufgrund der Flächengewichtsschwankungen der verwendeten Substrate nicht mehr reproduzierbar zu bestimmen. Auch der dispergierte Flammruß erwies sich als wesentlich effektiver als das Graphen. Es musste fast die doppelte Menge an Graphen aufgetragen werden, um zu vergleichbaren Oberflächenwiderständen zu kommen.



Tendenziell das gleiche Ergebnis erhielt man beim Auftrag auf das Silikonrohpaper: Wiederum erzielt man mit der halben Auftragsmenge bereits eine ähnliche Leitfähigkeit wie mit der graphenbasierten Streichfarbe

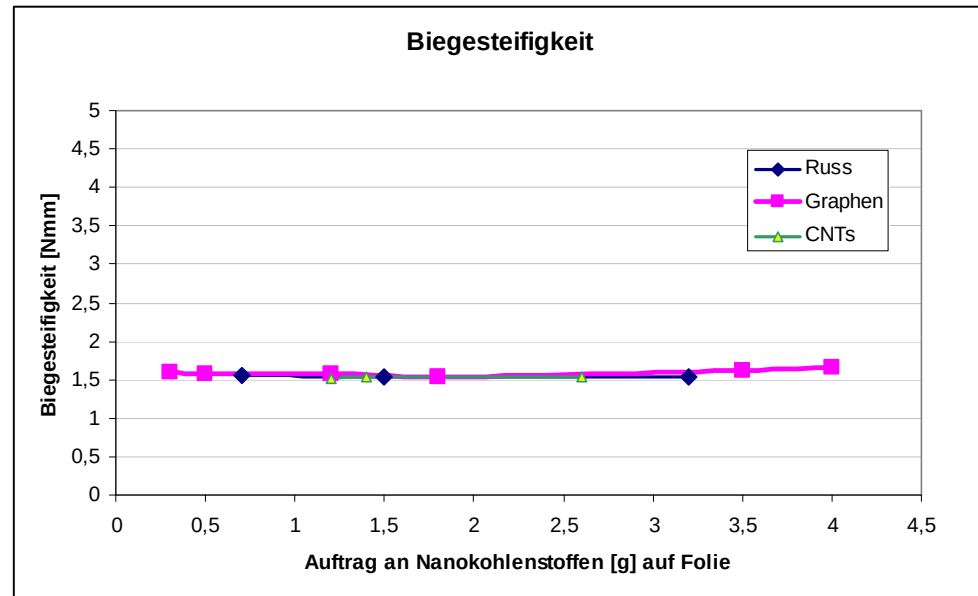


12.5 Biegesteifigkeit

Biegesteifigkeit

Nachdem Nanokohlenstoffe bekanntlich eingesetzt werden um Kunststoffe zu verstärken, wurden die oben beschriebenen beschichteten Folien auf etwaige Festigkeitsänderungen untersucht.

Es zeigte sich, dass die Biegesteifigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit bei **keiner** der Kohlenstoffarten im Bereich eines Auftragsgewichts bis 4 g/m² signifikant verändert wurde.

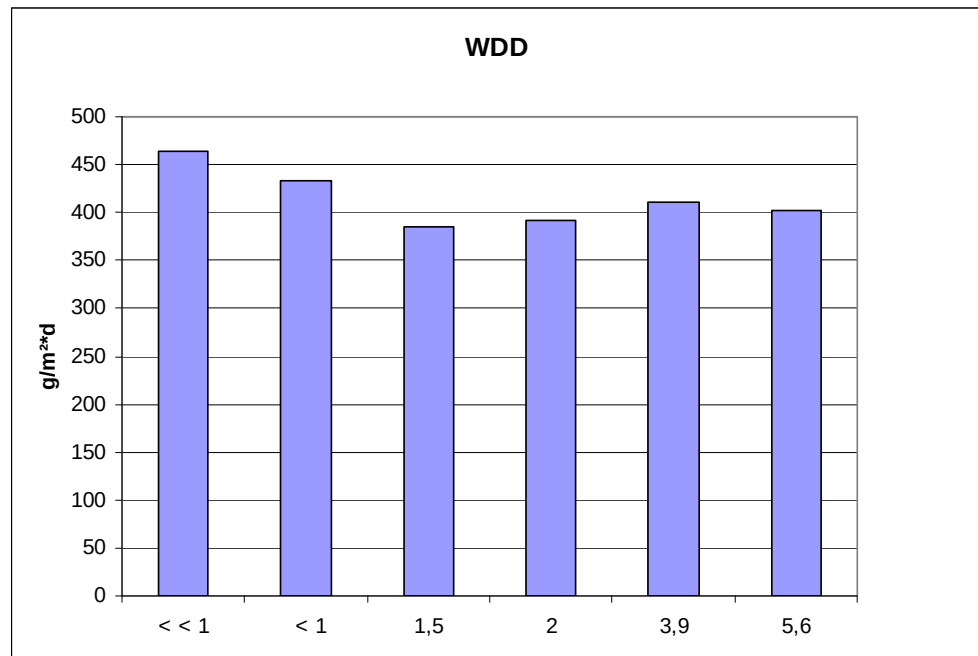


Geringfügige Unterschiede und eine Erhöhung der Biegesteifigkeit beim Grapheneinsatz über ca. 2 g/m² müssen noch als nicht signifikant bewertet werden.

12.6 Wasserdampfdurchlässigkeit

Wasserdampf- durchlässigkeit

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit der Muster, die mit den graphenhaltigen Dispersionen beschichtet wurden, ergab folgendes Bild:



Eine Barrierewirkung hat sich also nicht eingestellt. Nach den Auswertungen bezüglich Leitfähigkeit und Biegesteifigkeit war auch nicht zu erwarten, dass die Primärpartikel delaminiert vorliegen und damit eine gute Barriere ausbilden können. In Agglomeraten bilden sich Lücken, die einen schnellen Durchgang von Molekülen, in diesem Fall Wasserdampfmolekülen erlauben.

12.7 Fazit der Dispergierversuche

Fazit

Eine stabile Dispergierung von Graphen bei Feststoffgehalten, die sich für das Streichen von Papier und Karton eignen, konnte in den orientierenden Untersuchungen erst nach langwierigen Tests mit verschiedenen Additiven zur Unterstützung der Dispergierung erzielt werden. Die Partikel waren dann stabil in der Dispersion verteilt und neigten nicht mehr zum Absetzen, wenn das richtige Additiv in der 1,5-fachen Menge des Graphens zugegeben wurde.

Allerdings entsprach die mechanische Dispergierung noch nicht den Anforderungen für eine vollständige Delaminierung der GNPs. Die erzielten Leitfähigkeiten lagen noch unter denen von vergleichbar hergestellten Flammrußdispersionen. Biegesteifigkeit und Wasserdampfdurchlässigkeit wurden durch den Auftrag der Graphendispersionen nicht verbessert.

Transparente Beschichtungen konnten mit keinem der Kohlenstoff-Nanopartikel erzielt werden. Hierzu wäre es wohl erforderlich, andere Modifikationen von Graphen einzusetzen.

Für einen Einsatz von Graphenen zur Herstellung funktioneller Oberflächen reichen orientierende Versuche offensichtlich nicht aus. Insbesondere die Exfolierung der Graphene erwies sich als weit schwieriger als erwartet. Eine effiziente Lösungsmöglichkeit mit „Bordmitteln“ der Papierstreichtechnik konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht vorgestellt werden.

Für aussagekräftige Ergebnisse müssen unterschiedlich hergestellte Graphen, auch mit verschiedenen Partikelgrößen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen und mit diversen Dispergieraggregaten und Stabilisierungsmitteln getestet werden.

Persönliche Schutzausrüstung

Bei den vorgestellten Untersuchungen wurde persönliche Schutzausrüstung getragen, insbesondere eine Staubmaske, um gesundheitliche Schädigungen durch Nanopartikel zu vermeiden.

13 Risiken

13.1 Ausgangssituation

Risiken beim Umgang mit Graphen

Spezielle Untersuchungen zu den Risiken beim Umgang mit Graphen sind bisher nur wenig bekannt. Daher werden im Folgenden die Risiken behandelt, die allgemein im Umgang mit Nanopartikel bekannt sind. Es werden die möglichen Auswirkungen auf den menschlichen Organismus betrachtet, Auswirkungen auf tierische oder bakterielle Mechanismen werden nicht gesondert spezifiziert.

Oft unterscheidet man zwischen natürlichen und synthetischen Nanopartikeln. In der EU-Definition werden Partikel gleich welchen Ursprungs als Nanopartikel bezeichnet, wenn mindestens 50 % der Teilchenzahl in einer Dimension in die entsprechende Größenordnung zwischen 1 und 100 nm fallen. Der Bezug auf die Anzahlverteilung bedeutet, dass der typischerweise nach der Massenverteilung angegebene mittlere Partikeldurchmesser durchaus über dem relevanten Größenbereich sein kann, man aber trotzdem noch mit Nanomaterialien nach der EU-Definition zu tun hat.

Natürliche Nanopartikel

Nanopartikel werden manchmal auch als ultrafeine Partikel UFP bezeichnet. In unserer Umwelt kommen Teilchen dieser Größenordnung in der Luft schon immer vor. Sie entstehen beispielsweise auf natürlichem Weg bei Vulkanausbrüchen und wurden bereits vor der technischen Möglichkeit einer gezielten Entwicklung synthetischer Nanomaterialien unbeabsichtigt freigesetzt. Dies erfolgte z. B. durch Verbrennungsprozesse (Dieselmotorenemissionen, Schweißrauch, Ruß) oder bei der Quarz-Herstellung /5/, /6/, /7/.

Auch in flüssigen Systemen entstehen z.B. beim Abkochen kalkhaltigen Wassers Kristallkeime, die definitionsgemäß als Nanopartikel bezeichnet werden müssen.

Synthetische Nanopartikel

Inzwischen werden aber mehr und mehr neuartige (synthetische) Nanomaterialien gezielt hergestellt und verarbeitet. Wie alle Nanopartikel neigen diese in der Regel zur Agglomeration und müssen stabilisiert werden, wenn die Prozesse darauf abzielen, Einzelpartikel zu erhalten. Die hohe spezifische Oberfläche, die sich bei konstanter Masse ergibt, wenn die Teilchen immer kleiner werden, fördert die Wahrscheinlichkeit, dass interpartikuläre Anziehungskräfte zur Ausbildung von stabilen Aggregaten führen. Nanopartikel können reaktiv bleiben und toxisch sein /65/.

Verbreitung synthetischer Nanopartikel

Synthetische Nanomaterialien werden längst bei einer Fülle von Produkten, Anwendungen und Prozessen verwendet. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass man in Zukunft mehr und mehr – gewollt oder ungewollt, mit Nanopartikeln in Berührung kommt /66/, /67/.

13.2 Möglichkeiten, Nanopartikel im Körper aufzunehmen

Aufnahme von Nanopartikeln

Prinzipiell ist eine Aufnahme von Nanopartikeln über Atemwege (inhalativ), Haut (dermal) oder Magen-Darm-Trakt (oral) möglich /68/.

Das Forschungsprojekt Nanoderm /69/ hat gezeigt, dass die Haut eine gute Barriere gegen Nanopartikel darstellt. Trotz der kleinen Abmessungen von Partikeln wie TiO₂ oder ZnO, die z.B. in Sonnenschutzcremes enthalten sind, dringen diese nicht in tiefere Hautschichten ein. Die Haut ist von bis zu 12 Schichten toter Hornzellen bedeckt; daher kommen lebenden Zellen mit diesen Partikeln normalerweise nicht in Kontakt. Eine verletzte Haut ist demnach eine schlechtere Barriere gegen das Eindringen von Nanopartikeln.

Nanopartikel, die oral aufgenommen wurden, können auf mehreren Wegen über den Magen-Darm-Trakt in den Organismus gelangen. Obwohl die Transportrate bzw. Bioverfügbarkeit als sehr gering eingestuft wird (selten mehr als 1% der Dosis), können besonders bei Erkrankungen oder Verletzungen im Magen-Darmtrakt weit größere Mengen in den Körper gelangen. Daher sind hier noch Untersuchungen erforderlich.

Die inhalative Aufnahme von Nanopartikeln in Form von Aerosolen ist der bedeutendste Weg in den Körper.

Gezielte Aufnahme von Nanopartikeln

Zur Verbesserung bildgebender Verfahren in der Tumordiagnose werden Nanopartikel direkt in den Blutkreislauf injiziert; die Effizienz von Medikamenten kann gesteigert werden, wenn eine gezielte Freigabe von Medikamenten durch Nanotechnologie gesteuert wird. Nanopartikel können auch als Trägersysteme für die Überwindung von biologischen Barrieren wie die Blut-Hirn-Schranke genutzt werden, um spezifische Arzneimittel in jene Regionen des Gehirns zu transportieren, in die sie normalerweise nicht gelangen würden /70/

Bei solchen gezielten Dosierungen von Nanopartikeln, werden die ‚klassischen‘ körpereigenen Abrennmechanismen umgangen. Diese Vorgehensweise birgt daher immer ein Risiko in sich. Auswirkungen von Nanopartikeln in der Blutbahn, z.B. ihr Übergang in die Plazenta bei Schwangerschaft, wurden im Tierversuch nachgewiesen und werden beim Menschen noch untersucht /71/.

Andere Transport-mechanismen

Aufgrund der extrem geringen Partikelgröße von Nanoteilchen sind auch andere Aufnahmewege vorstellbar. So wurde im Tierversuch der Transport von Nanopartikeln durch den Riechnerv direkt ins Gehirn nachgewiesen. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den menschlichen Organismus ist nicht nachgewiesen. Endgültige Aussagen über gesundheitliche Auswirkungen auf den Menschen können oft nur als spekulativ betrachtet werden, so lange keine Untersuchungen dazu vorliegen. Allerdings stellen solche Ergebnisse im Tierversuch immer ernstzunehmende Warnungen dar, die nicht ignoriert werden dürfen.

13.3 Aufnahme von Nanopartikeln durch Inhalation

Inhalative Aufnahme

In die menschliche Lunge gelangen täglich bis zu 20 m³ Luft, der Sauerstoff entzogen wird und die dafür CO₂ aus dem Blutkreislauf aufnimmt. Der Austausch erfolgt im Wesentlichen in den Lungenbläschen oder Alviolen, die einen Durchmesser von 50 bis 250 µm aufweisen. Von dort wird die CO₂-beladene Luft wieder ausgeatmet.

Mit der Atemluft gelangen auch Partikel in die Lunge, wobei die Eindringtiefe unterschiedlich sein kann und von der Partikelgröße abhängt.

Eindringtiefe

Bei der inhalativen Aufnahme steigt die Eindringtiefe in den Körper mit abnehmender Partikelgröße /72/:

- Partikel größer als 10 µm bleiben in Nase und Rachen hängen,
 - Partikel um 5 µm werden spätestens am Kehlkopf abgeschieden,
 - Partikel von 1 bis 3 µm dringen bis in die Bronchienspitzen vor
 - am weitesten gelangen Partikel, die kleiner als 1 µm sind
-

Arbeitsplatz-grenzwerte

Das Gefährdungspotenzial von Stäuben hängt von der Partikelgröße und von den physikalischen und biologisch-toxischen Staubeigenschaften ab. Letztere wird mit folgenden Begriffen bewertet:

- Sensibilisierend (Mehlstaub, Nickel, Cobalt, Phenol-formaldehydharz)
- Fibrogen/irritativ (Asbest, Quarz, allgemeiner Staub)
- Cancerogen (Asbest, Arsen, Azo-Farben, ...)
- Toxisch (Blei, Cadmium, Farbstäube, ...)

Auch die Partikelgröße bestimmt das Gefährdungspotenzial von Stäuben. : Die maximal erlaubte Menge von Partikeln in der Atemluft variiert mit unterschiedlicher Partikelgröße. Man unterscheidet daher verschiedene Staubtypen. E-Staub (= einatembarer Staub) besteht aus Partikeln bis 100 µm, A-Staub (alveolengängiger Staub) enthält Teilchen, die kleiner als 4 µm sind.

Die Grenzwerte sind für

- E-Staub (< 100 µm): 10 mg/m³
- A-Staub (< 4 µm): 3 mg/m³

Für Nanopartikel, also Teilchen kleiner als 100 nm (U-Staub) existieren heute noch keine Grenzwerte. Diese Partikel können nicht durch Sedimentation abgeschieden werden, Ihr Ablagerungsverhalten ist diffusionsbestimmt.

Mechanismen der Partikelabscheidung

Je nachdem, wie tief Partikel in den Organismus eingedrungen sind, hat der Körper verschiedene Ausscheidemechanismen entwickelt.

Teilchen, die in der Schleimhaut der Atemwege abgeschieden wurden, werden mit der Zilienbewegung (Wimperbewegung) zum Kehlkopf transportiert und gelangen von dort in den Magen-Darm-Trakt.

Partikel, die bis in die Alveolen gelangt sind, werden von weißen Blutkörperchen, den Makrophagen aufgenommen. Alveolarmakrophagen sind die natürlichen Reinigungszellen des Immunsystems. Sie fressen bevorzugt grobe und feine Partikel, die ultrafeinen dagegen erkennen sie schlecht. Partikel bis ca. 10 µm können von den Makrophagen aufgenommen werden. Aktive Bewegungen der Makrophagen zum Flimmerepithel der Bronchien sorgen dann für die „Entsorgung“.

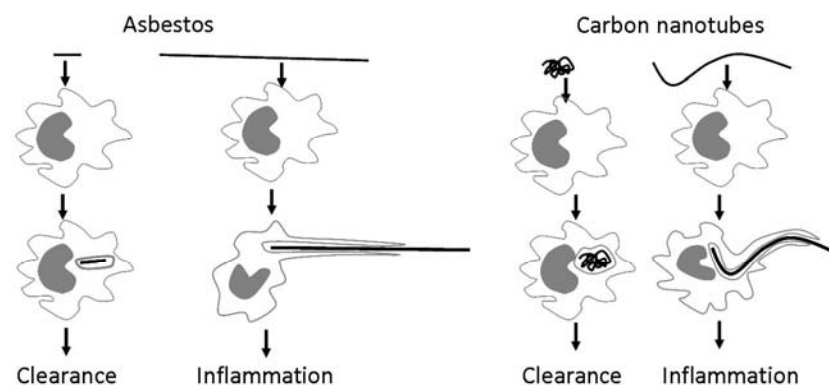
Werden ultrafeine Partikel nicht von den Makrophagen erkannt, ist ein Übergang von Nanopartikel in die Blutbahn möglich. Sie können dann auch in andere Organe verteilt werden.

Abscheidung von Fasern

Von Makrophagen erkannte Fremdkörper werden von diesen „umflossen“ und dann entweder intrazellulär bei schwach saurem pH-Wert zerkleinert oder sie werden mit den Makrophagen ausgeschieden. Diese Funktionsweise ist in folgenden Abbildungen auf der jeweils linken Seite erläutert.

Ist der Fremdkörper klein im Vergleich zu den Makrophagen kann er von diesen aufgenommen werden, wenn er stäbchenförmig oder als Knäuel vorliegt und wird auf natürlichem Wege ausgeschieden.

Fremdkörper, die als ausgeprägt lange und dünne Fasern auftreten, können die Makrophagen nicht ganz umschließen. Die herausragenden Spitzen führen zu Irritationen und Gewebeentzündungen, die - wie bei Asbestfasern - als Ursache für chronische Bronchitis und letztlich für die cancerogene Wirkung gesehen werden. Faserlängen von mehr als 10 µm scheint die größte cancerogene Potenz zuzukommen.



CNTs, Kohlenstoffnanoröhren zeigten die gleichen Gesundheitseffekte im Tierversuch wie Asbest /73/. Allerdings lässt sich diese Aussage nicht verallgemeinern, denn von CNTs der Fa. Bayer (Baytubes) ist z.B. bekannt, dass sie verknäult vorliegen. Cancerogene Wirkungen sind bei diesen Teilchen nicht nachgewiesen worden /74/.

Schutzmaßnahmen

Da die Atemwege als entscheidende Aufnahmewege von Nanopartikeln in den menschlichen Körper gelten, sind Schutzmaßnahmen gegen Nanostäube von besonderer Bedeutung. Prinzipiell wird beim Umgang mit Nanopartikeln empfohlen:

- Stäube und Aerosole vermeiden (geschlossene Systeme, Absaugung)
- Persönliche Schutzausrüstung (Handschuhe, Filtermasken (P2, P3) /75/) Es hat sich gezeigt, dass übliche Filtermasken eine sehr gute Rückhaltewirkung haben: P2-Filter (0,2% Durchlass), P3-Filter (0,011%). Offensichtlich bewegen sich Nanopartikel in einem weit größeren Radius als ihr Partikeldurchmesser (Brownsche Molekularbewegungen o.ä.). So führen auch vergleichsweise hohe Porengrößen zu sehr guten Abscheidegraden.
- Fest eingebundene Nanopartikel (Nanokomposite) gelten zunächst als unbedenklich. Zu klären ist aber, was bei mechanischer Beanspruchung und Gebrauch passiert, also ob und wie weit diese freigesetzt werden. Bisher gibt es hierzu nur wenige Studien.

13.4 Bedingungen mit hohem Gefährdungspotenzial**Besondere Vorsicht**

Beim Umgang mit Nanopartikel unter folgenden Bedingungen sollten besondere Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden /76/:

- Große Produktionsmenge (= hohe Expositionswahrscheinlichkeit)
- Hohe Mobilität in Nanoform
 - o in Organismen (Alveolengängigkeit, Persistenz in Wasser, Fett und Körperflüssigkeiten, Durchgang durch Zellmembranen, Blut-Hirn-Schranke, Placenta)
 - o in der Umwelt (Ferntransport, Persistenz in Wasser und Fett, Löslichkeit in Fett und Wasser, Bioverfügbarkeit, Staubigkeit)
 - o Mobilisierungspotenzial (Huckepack, Einschleusung, Sorption, Komplexbildung)
- Gezielte Freisetzung (z.B. Grundwassersanierung, Agraranwendungen, verbrauchernahe Anwendungen)
- Persistenz der Nanoeigenschaften, Bioakkumulation
- Hohe Reaktivität (katalytisch/ chemisch/ biologisch)

13.5 Zusammenfassung gesundheitlicher Risiken

Zusammenfassung gesundheitlicher Risiken /68/

Die gesundheitlichen Auswirkungen von Nanopartikeln, insbesondere auf Lunge und Herz-Kreislauf-System, wurden in vielen Untersuchungen geprüft.

Den wichtigsten Aufnahmeweg von Nanopartikeln in den menschlichen Körper stellt die Atmung dar. In der Lunge ist somit auch das höchste Risikopotential zu sehen. Andere Aufnahmewege von Nanopartikeln in den menschlichen Organismus, z.B. über die Haut, werden momentan als wesentlich weniger riskant eingestuft. Dispersionen mit Nanopartikel haben daher auch ein geringeres Risikopotential, so lange sie nicht austrocknen und dann ungebundene Nanopartikel entstehen, die wiederum über die Atemwege aufgenommen werden können.

Nanopartikel dringen tief in die Lunge bis in die Alveolen ein; sie werden nicht vorher durch Sedimentationseffekte abgeschieden.

In der Lunge können direkte Effekte wie Entzündungsreaktionen, chronische Bronchitis, oder Lungenkrebs verursacht werden. Insbesondere Fasern mit einer Länge größer als etwa 10 µm gelten als besonders kanzerogen.

Indirekte (systemische) Gesundheitseffekte auf Herz-Kreislauf-System (Entzündungen, Thrombosen, Herzinfarkt) sind ähnlich wahrscheinlich.

Es besteht der Verdacht bei CNTs, dass zumindest manche Formen aufgrund einer ähnlichen Erscheinung auch ähnliche Effekte auslösen können wie Asbest.

Schutzmaßnahmen

Durch Tragen von persönlicher Schutzausrüstung (insbesondere Filtermasken) beim Umgang mit pulverförmigen Nanopartikeln wird die Aufnahme von Nanopartikeln in den Körper wesentlich verringert. Der Umgang mit Nanopartikeln in flüssiger oder gebundener Form erscheint weniger problematisch, da der Hauptaufnahmeweg für Nanopartikel über die Lunge führt.

14 Nanotechnologie Regulierung

14.1 Ausgangssituation

Überblick Gesetzgeberische Entwicklungen bei der Regulierung zu Materialien, die Nanotechnologie enthalten, sind noch immer in den Anfängen. In einem Beitrag über die Entwicklung von Regulierungen, die in folgender Tabelle chronologisch zusammengefasst sind, berichtet S. Friedrichs /77/ über die erste Erwähnung von Nanotechnologie in offiziellen Dokumenten der EU im Jahr 2008. Eine Definition von Nanomaterialien für regulatorische Zwecke existiert seit Mitte Oktober 2011.

Seit dem Jahr 2009 wurde für verschiedene Bereiche eine Kennzeichnungspflicht bei der Verwendung von Nanomaterialien z.B. in Kosmetika oder in medizinischen Geräten eingeführt. Auf Positivlisten für Bestandteile von Kunststoffen für den Lebensmittelkontakt (EU Plastic Directive) kommen z.B. Nanosilber und Nanoclay nicht vor, sind daher auch nicht erlaubt. Eine Reihe weiterer Maßnahmen und Untersuchungen wurden in der jüngeren Vergangenheit eingeleitet und sind bei Mitgliedstaaten wie Frankreich bereits so weit, dass beim Import von Nanomaterialien weitreichende Angaben zur Herstellung und gemacht werden müssen.

Die nach wie vor erforderlichen Arbeiten zur Dokumentation von Wissen und zur Auswertung werden koordiniert und von unterschiedlichen Mitgliedsstaaten der EU durchgeführt.

Chronologie	Wann	Wer	Was	Stichwort zum Inhalt
	Jun 08	EC	regulatory aspects of nanomaterials	momentane Gesetzgebung deckt Nanotechnologie ab
	Dez 08	ES	Food Additives regulation No 1333/2008	Ernährungsbestandteile sollten bei Abweichungen z.B. in Partikelgröße, auch Nanotechnologie, zur Evaluierung bei den Behörden eingereicht werden
	Mrz 09	EU	EU Cosmetic regulation	(nano) in Klammern hinter dem Namen des Bestandteils, Anzeige eines kosmetischen Mittels 6 Monate vor der Markteinführung
	Apr 09	Europäisches Parlament	own initiative paper	Keine Daten – Kein Markt Kennzeichnung (aller Verbrauchsgüter) Anzeigespflicht
	Jan 10	EU Plastic Directive	Positiv Liste von Additiven	Verbot von Nano-Silber, Nano Clay
	Dez 10	Australien		Anleitung zu neuen chemischen Erfordernissen zur Ankündigung industrieller Nanomaterialien
	Jan 11	EU Food Contacts Plastic	EU Nr. 10/2011	Spezifizierung von Neuheiten
	Mrz 11	US National Organic Programme		Verbot technischer Nanomaterialien
	Apr 11	EU Lebensmittelverordnung	Neuregelung gescheitert, aber ..	Vereinbarung zur Regelung von Kennzeichnungspflicht von Nanomaterialien Anzeige von Nanomaterialien als Inhaltsstoffe
	Jun 11	US FDA draft guidance for Industry		Berücksichtigung ob FDA-regulierte Produkte die Anwendung nanotechnologische Prozesse involvieren
	Jun 11	US	Environmental Protection Agency EPA	Prüfung von Nanomaterialien in Pestiziden angekündigt
	Jun 11	US EPA	Prüfmethoden	für ausgewählte Nanomaterialien
	Mai 11	EU EFSA	Richtlinie	zur Risikobeurteilung von Nanomaterialien
	Jul 11	EU ROHS Direktive		„spezielle Berücksichtigung von Sicherheitsaspekten“ für Nanomaterialien
	Okt 11	Europäisches Parlament	Regulation	Lebensmittel Information
	Okt 11	Europäische Commission	Definition von Nanomaterialien	Material, in dem mindestens 50% (in der Anzahlverteilung) der Partikel in einer externen Dimension im Größenbereich zwischen 1 und 100 nm liegen
	Jan 12		Biocid Regulierung	keine Nanomaterialien wenn die Auswirkungen auf menschliche und tierische Gesundheit und die Umwelt nicht separat ermittelt wurden Kennzeichnungspflicht von Nanomaterialien (nano)
	Feb 12	REACH		Plan, Nanomaterialien zu implementieren
	Aug 12	Umweltministerium Frankreich		Verpflichtende Angaben zur Herstellung und zum Import von Nanomaterialien sollen am 01. Januar 2013 in Kraft treten
	Sep 12	Europäische Kommission	Medizinische Instrumente	Nanomaterialien auf Etiketten angeben
	Okt 12	Dänemark	Datenbank	für Nanotechnologie- verwandt Produkte
	Sep 12	UN	SAICM	Strategic approach to international Chemicals Management: Globaler Aktionsplan mit Nanomaterialien

14.2 Mögliche Auswirkungen auf die Papierindustrie

Überblick

Zwar existieren bis dato noch keine papierspezifischen Regelungen zu Nanopartikeln, doch lassen sich aus den betrachteten Regulierungen bei zu Papier vergleichbaren verbrauchernahen Produkten mögliche Auswirkungen für unseren Industriesektor in der Zukunft ableiten, die in **Tabelle 2 /78/** zusammengefasst sind.

Chemikaliensicherheit und Arbeitsschutz könnten zu erhöhten Anforderungen an

- die Herstellungsprozesse,
- die Einsatzprodukte sowie
- das Recycling

führen, die verwaltungs- und v.a. kostenintensiv werden können.

Tabelle 2: Mögliche Auswirkungen auf die Papierindustrie in Form von Grenzwerten und Verpflichtungen */78/*

Stichwort	Mögliche Auswirkungen auf die Papierindustrie
Grenzwerte	Stoffspezifische Grenzwerte für Nanostäube und –Materialien
Ausschluss	Ausschluss bestimmter Produkte als Papierbestandteile
Untersuchungspflicht Zulassungspflicht	Vorgeschriebene Untersuchungen der Auswirkungen von bestimmten Nanopartikeln, die eingesetzt werden; Einzelfallprüfungen können erforderlich werden; evtl. mit Auswirkungen auf bereits verwendete Nanopartikel (z.B. Retentionsmittel)
Meldepflicht	Meldepflicht für Betriebe, die mit Nanomaterialien arbeiten
Kennzeichnungspflicht	Kennzeichnung von Stoffen, die Nanomaterialien enthalten
Stichwort	Anzustrebende Ziele für die Papierindustrie
Argumente	Argumentationen für den Einsatz erforderlicher Nanopartikel sollten vorbereitet sein
Rechtssicherheit	Klare Regelungen erstrebenswert
Stichwort	Möglicherweise betroffene Regelungen
Regelungen	• Arbeitsschutz • Reach, CLP (Global Harmonized System) • Gefahrstoffverordnung • Kosmetikverordnung • PIM-VO Kunststoffe für den Lebensmittelkontakt • Nanoprodukt-register • Empfehlung XXXVI • Druckfarben Verordnung • Bedarfsgegenständeverordnung •

14.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Spezifische Anpassung an gültige Regulierungen

Erkannte und erwartete Risiken im Umgang mit Nanopartikeln lassen eine weitere Berücksichtigung der Nanotechnologie in staatlichen und europäischen Regulierungen zu erwarten.

Die Diskussionen sind nach wie vor kontrovers, doch in einigen Bereichen, wie in der Bedarfsgegenstandsverordnung, gibt es Vorschläge, in anderen Bereichen wie der Kosmetikverordnung ist der Einsatz von Nanomaterialien bereits geregelt (Kennzeichnungspflicht in der Kosmetikverordnung).

Die Diskussionen werden eher zunehmen und es ist angeraten, geeignete Argumente beim bereits vorhandenen und beim geplanten Einsatz von Nanomaterial eine zur Hand zu haben, um bei der Umsetzung neuer Regulierungen aktiv mitwirken zu können.

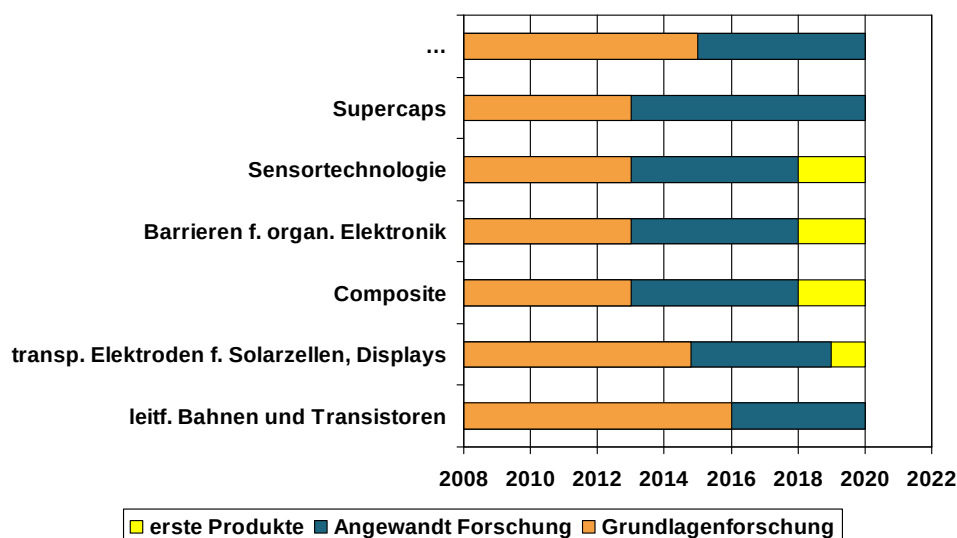
Recycling	Als recyclingorientierte Industrie muss sich die Papierindustrie muss aktiv mit Risiken und Chancen der Produkte auseinander setzen und dafür eintreten, dass dies Erkenntnisse in die verschiedenen Regulierungen mit eingeht, die für die Produkte dieser Industrie eine Bedeutung haben. Nicht abgebundene Nanopartikel, die bei der trockenen Behandlung von Papier und Altpapier frei gesetzt werden können, sollten vermieden werden.
Andere Industrie- und Forschungsbereiche	Auch andere Industrie – und Forschungsbereiche setzen sich inzwischen schon bei Projektbeginn mit dem Recycling eingesetzter Materialien auseinander und widmen diesen nachgeschalteten Prozessen, die mit der Funktionalität von Materialien gar nichts zu tun hat, wesentliche Arbeitspakete (z.B. Electrograph).

15 Erwartete Marktentwicklung

15.1 Graphene und Carbon Nanotubes

Erwartungen an Graphene aus dem Jahr 2009

In einer Meta Roadmap /79/ im Jahr 2009 wurde die Erwartung festgehalten, dass auf den Gebieten der Supercaps, der Sensor Technologie, der Barrierschichten für die organische Elektronik sowie für Komposit-Materialien die Grundlagenforschung so weit fortgeschritten ist, dass angewandt Themen behandelt werden in der Forschung behandelt werden können. Bei transparenten Elektroden (ca. 2015) und Anwendungen in der Transistortechnik (2016) sollte das noch länger dauern. Eine echte Marktpenetration graphenbasierter Produkte wird bis ins Jahr 2020 noch nicht erwartet.

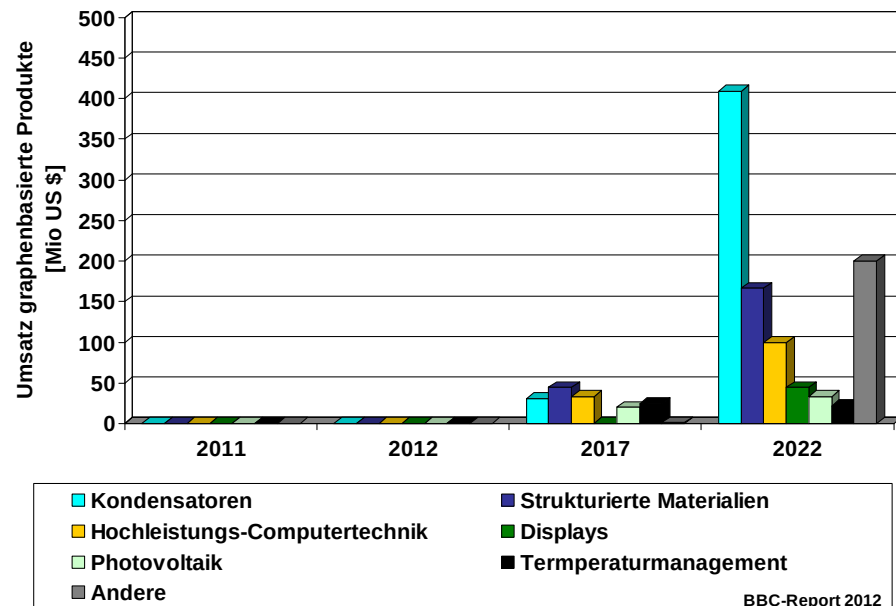


Erste marktgeeignete Produkte wurden nach dieser Einschätzung ab 2018 erwartet, wobei Sensoren, Barrierschichten sowie Komposite als Vorreiter gesehen wurden.

Die folgenden Angaben zu aktuellen Erwartungen an die Marktentwicklung wurden aus aktuellen BBC-Reports entnommen, bzw. aus den öffentlich zugänglichen Report-Highlights hierzu.

Graphene

Aktuelle Einschätzungen zeigen, dass erste Umsätze mit graphenbasierten Produkten bereits im Jahr 2017 erwartet werden und nach weiteren 5 Jahren insbesondere im Bereich der Kondensatoren und der Kompositmaterialien signifikante Entwicklungen umgesetzt sind.

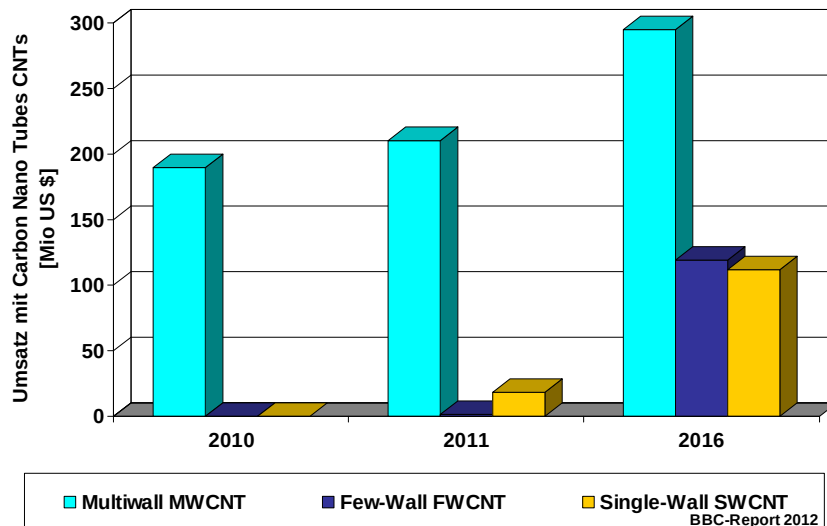


Erwartete globale Marktentwicklung von graphenbasierten Produkten bis ins Jahr 2022 /80/

Die Marktentwicklungen bei Graphen-basierten Produkten werden besonders positiv gesehen. Bei momentan eher vernachlässigbaren Umsätzen geht man davon aus, dass im Jahr 2017 bereits über 120 Mio US\$ umgesetzt werden und dass fünf Jahre später bereits knapp die Milliardengrenze erreicht werden kann. Das bedeutet jährliche Wachstumsraten von annähernd 52 %. Der attraktivste Markt liegt bei Kondensatoren, deren Umsätze von ca. 31 Mio US\$ im Jahr 2017 auf über 400 Mio US\$ im Jahr 2022 steigen soll, das entspricht fast 68% jährlichem Wachstum.

CNTs

Basierend auf aktuellen Produktionsraten betrug der Gesamtmarkt für Carbon Nano Tubes im Jahr 2011 bereits knapp 200 Mio US\$ und stieg im Jahr 2012 auf fast 240 Mio US\$, um in den folgenden 4 Jahren mit Wachstumsraten von über 22 % auf gut über eine halbe Milliarde US\$ zuzulegen. Während heute Multiwall CNTs, MWCNTs, den Markt mit weit über 90% dominieren, werden im Jahr 2016 die Nanotubes mit einer oder mit wenigen Lagen, SWCNTs, und FWCNTs mit jeweils fast 120 Mio US\$ zusammen annähernd die Bedeutung der MWNTs erreichen.



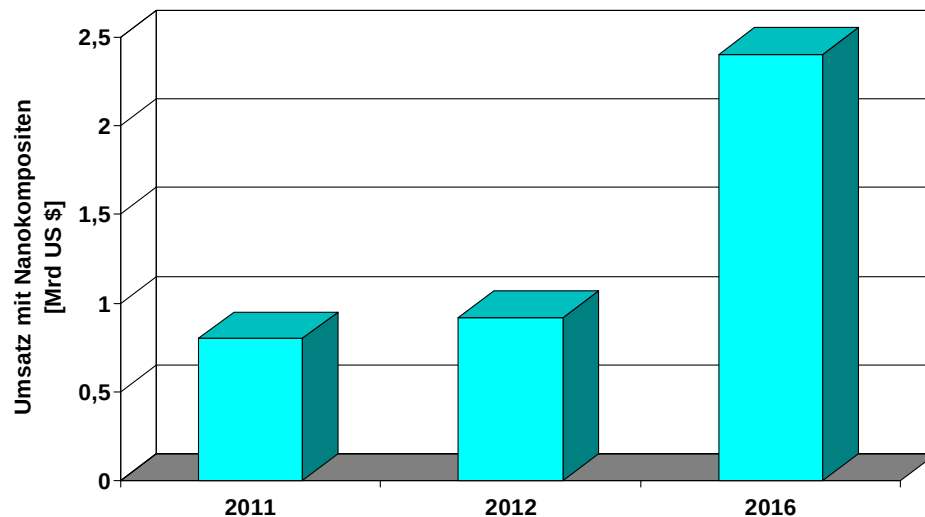
Erwartete globale Marktentwicklung von CNTs bis ins Jahr 2016 /81/

15.2 Nanokomposite und gedruckte Elektronik

Im Folgenden werden Daten für zwei Anwendungen betrachtet, in denen Nanokohlenstoffe zum Einsatz kommen können: Nanokomposite und gedruckte Elektronik.

Werden die positiven Entwicklungen hier gestört, hat dies auch unmittelbare Auswirkungen auf die Marktentwicklung bei Nano-Kohlenstoffen.

Nano- composite Für Nano- composite wird vorhergesagt, dass der Gesamtmarktwert von 920 Mio US\$ im Jahr 2011 auf 2,4 Md US\$ im Jahr 2016 steigen wird. Der Hauptanteil liegt bei Nanoclay, (ca. 50% des Wertes im Jahr 2011; ca. 58 % im Jahr 2016), CNT-Komposite machten im Jahr 2010 etwa 21% aller Nano composite aus; ihre relative Bedeutung wird bis ins Jahr 2016 zurückgehen auf ca. 16%.



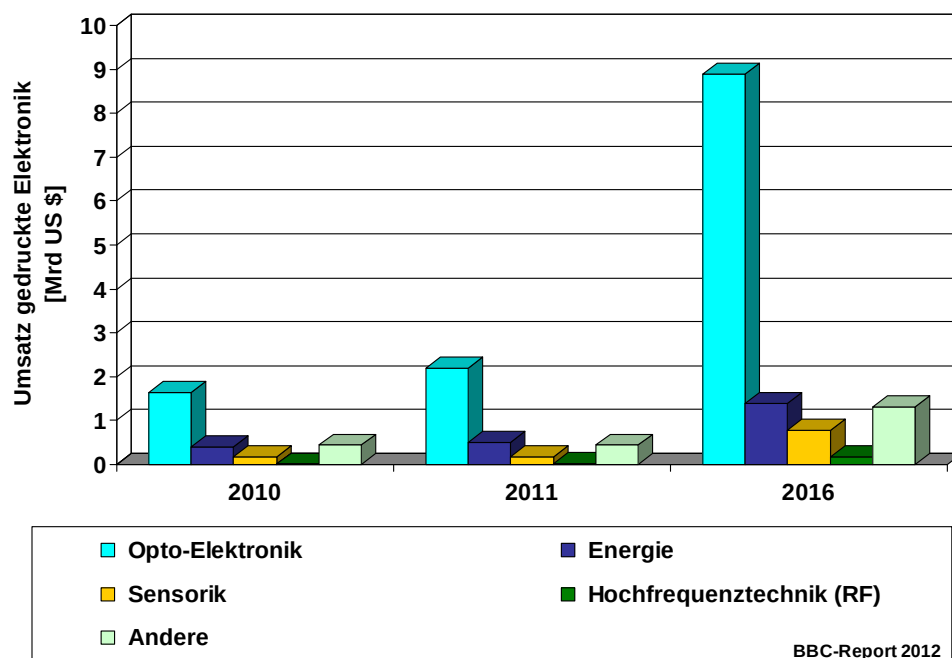
BBC-Report 2012

Erwartete globale Marktentwicklung von Nanokompositen bis ins Jahr 2016 /82/

Printed electronics

Mit gedruckter Elektronik wurden im Jahr 2011 etwa 3,5 Mrd. US umgesetzt und die vorhergesagten jährlichen Wachstumsraten von fast 30% lassen einen Umsatz von über 12,6 Mrd US\$ im Jahr 2016 erwarten.

Eine dominante Stellung haben in diesem Bereich optoelektronische Anwendungen, wobei der Anteil von etwa 65% noch weiter auf ca. 70 % steigen wird. Das sind im Jahr 2016 annähernd 9 Mrd US\$. Im Segment Energie werden für 2016 Umsätze von ca. 1,5 Mrd US\$ erwartet, was jährlichen Wachstumsraten in diesen 5 Jahren von knapp 23 % entspricht.



Erwartete globale Marktentwicklung von gedruckter Elektronik bis ins Jahr 2016
/83/

15.3 Fazit zu den erwarteten Entwicklungen

**Extrem hohe
Wachstumsraten
erwartet**

Die gezeigten Produkte haben ausnahmslos alle extrem hohe Wachstumschancen auf dem globalen Markt, die in den zitierten Studien für die kommenden Jahre mit Werten ab 20% pro Jahr beziffert wurden und noch weit höher liegen können.

Solche Zuwächse sind mit Produkten, die bereits eine gewisse Marktreife aufweisen oder die, wie Papier, schon seit Jahrzehnten etabliert sind, in den dann oft schon gesättigten Märkten nicht mehr vorstellbar. Die Einschätzungen erscheinen optimistisch, aufgrund der niedrigen Basis von der aus das Wachstum ermittelt wurde, erscheinen diese Entwicklungen aber realisierbar.

Graphene werden auch im europäischen Kontext als zukunftsweisende Materialien gesehen. Als Flaggschiff der sich entwickelnden Technologien hat sich die Europäische Kommission entschlossen, in den kommenden 10 Jahren etwa 1.000 Mio € in diese Technologie zu investieren /1/). Es kann erwartet werden, dass das die Umsetzung von Erkenntnissen und Anwendungen aus den Forschungslaboratorien in die Gesellschaft ermöglicht, dass viele Industriezweige revolutioniert, Arbeitsplätze und Wachstum in Europa geschaffen werden.

Um an diesen Entwicklungen zu partizipieren, müssen neue Produkte geschaffen werden, die die geforderten Funktionalitäten übernehmen können und so vom Markt angenommen werden.

16 Fazit und Ausblick

Allgemeine Entwicklung von Nano-Kohlenstoffen und Graphenen sehr positiv	Nanokohlenstoffen allgemein und Graphenen im Besonderen werden in den kommenden Jahren zweistellige Wachstumsraten vorhergesagt. Das liegt weit über den Erwartungen bei Papierprodukten, speziell in der europäischen Region. Diese Prognosen stellen hohe Anforderungen an die Forschung und Entwicklung, da marktreife Produkte erst in einigen Jahren erwartet werden. Es muss noch Wissen erarbeitet und die Umsetzung vorbereitet werden.
Neue faserbasierte Produkte	Um an den Wachstumsraten von Graphenen zu partizipieren müssen rasch geeignete Produktentwicklungen auf Basis faserbasierten Materialien und auf Graphenen vorangetrieben werden.
Nutzbare Eigenschaften von Graphen bei der Anwendung mit Papier	Eine Nutzung der positiven Eigenschaften von Graphenen in der Papierindustrie ist in konventionellen graphischen Produkten eher unwahrscheinlich. Aber auch in vielen High-Tech-Anwendungen, z.B. wo Reinraumtechniken eine Rolle spielen, wird Papier nur schwerlich zum Einsatz kommen (z.B. wegen Staubentwicklungen, Oberflächenrauheit u.a.). Spezialprodukte, und auf lange Sicht auch Verpackungspapiere schienen besser geeignet zu sein, durch Nanokohlenstoffe funktionalisiert zu werden. Die besten Chancen haben vergleichsweise preisgünstige Graphene, das sind vor allem solche Produkte, die aus reduziertem Graphenoxid hergestellt sind. Diese Produkte haben aufgrund ihrer Erscheinungsform als extreme Plättchen und der gleichzeitig statuierten Gasdichtheit gute Chancen dann eingesetzt zu werden, wenn Barriereigenschaften verlangt werden. Solche Barriereigenschaften kann man prinzipiell durch Streichfarben auch auf Papier erzeugen, wenn die Strichkomponenten entsprechend ausgewählt werden. Außerdem bietet die extrem gute Leitfähigkeit von Graphenen einen wichtigen Ansatzpunkt für weitere Entwicklungen.
Mögliche Einsatzgebiete	Aufgabe ist es nun, solche Anwendungen zu identifizieren, die die positiven Eigenschaften von Graphen und die von Papier sinnvoll vereinen können. Einige Beispiele für den Einsatz in der Masse, im Strich oder in der Druckfarbe sind im Folgenden nochmals erläutert und können als Anregungen für viele weitere Einsatzmöglichkeiten betrachtet werden.

In der Masse

Setzt man Graphen in der Papiermasse ein, so ist dafür zu sorgen, dass die Graphenpartikel Kontakt miteinander haben und gut mit den Fasern abgebunden werden, um eine Freisetzung in die Luft zu vermeiden.

Anwendungen werden kaum in den Barriereeigenschaften liegen, da die Porosität von Papieren eine Barrierschicht in der Masse entgegen spricht. Eine Nutzung der Leitfähigkeit in Form von elektrischen Heizungen kann eine sehr nachhaltige Lösung darstellen und ist vielleicht in Zukunft eine typische Anwendung von Graphenen im Papier.

Mit leitfähigen Papieren können z.B. auch statische Aufladungen verhindert werden.

Im Papier- oder Kartonstrich

Graphen im Strich von Papier und Karton kann zur Ausbildung von Barrieren unterschiedlicher Art genutzt werden. Anwendungen zu Schutz verpackter Güter sind vielfach denkbar, und die Gasdichtheit von Graphenenpartikeln und der extreme Aspect Ratio können diese Anwendungen ermöglichen. Erforderlich ist eine Polymermatrix, in der das Graphen eingebettet wird.

Die elektrische Leitfähigkeit kann im Strich ähnlich genutzt werden wie in der Masse, also sind auch z.B. Heizungen oder elektrostatische Anwendungen möglich.

Durch die kompaktere Form ist es auch vorstellbar, dass Elektroden auf Papier gestrichen werden.

Je nach Strichzusammensetzung kann auch ein graphenhaltiges Kompositmaterial entwickelt werden, das sich durch besonders hohe Festigkeiten auszeichnet.

Eine weitere Nutzung ist in der Kombination der Bedruckbarkeitseigenschaften von Papier und der Leitfähigkeits- und Barriereeigenschaften und der Transparenz von Graphenen zu sehen. Die in den hier durchgeführten Untersuchungen verwendeten Materialien (Flakes) sind allerdings nicht geeignet, transparente Beschichtungen zu ermöglichen, sondern sind schwarz.

Gedruckt auf Papier als Substrat

Graphenen können in Tinten oder Druckfarben eingearbeitet werden. Damit können strukturierte Leiterbahnen erzeugt werden und es bieten sich die Möglichkeiten der gedruckten Elektronik, wenn die Papieroberfläche entsprechend zur Verfügung gestellt wird. Ausschlaggebend ist hier oft die Oberflächenglätte.

Eigenschaften von Graphen, die noch weiterentwickelt werden sollten

Die Untersuchungen im Labor haben gezeigt, dass bei der Materialauswahl und bei der Handhabung von Graphenen große Erfahrungen nötig sein können, um die besonderen Eigenschaften auch zur Geltung zu bringen. Insbesondere muss je nach Anwendungsfall an

- Dispergierbarkeit
- Feststoffgehalt
- Färbung
- Einbettung und Abbindung in Polymermatrix

gearbeitet werden, um effiziente Streichfarben herzustellen.

Recyclierbarkeit und Kennzeichnungspflicht

Besondere Augenmerk sollte von Seiten der Papierindustrie darauf gelegt werden, dass die Recyclierbarkeit von Papierprodukten durch den Einsatz von Graphen nicht beeinträchtigt wird.

Die Kennzeichnung von Nanopartikeln, die bei einigen Produkten bereits vorgeschrieben ist, muss natürlich eingehalten werden und es ist zu erwarten, dass dies auch für weitere Produkte Vorschrift wird.

Erwartete Einsatzmengen

Momentan sind Großmengen an Graphenen nicht erhältlich.

Das Preisgefüge kann durch Innovationen stark verändert werden, was dem Einsatz einen enormen Aufschwung geben kann. Die Mengen an Graphen, die künftig in der Papierindustrie Einsatz finden kann, lassen sich derzeit nicht solide abschätzen, da die Entwicklung marktreifer Produkte noch nicht so weit fortgeschritten ist.

Risiken

Neben den potenziellen Chancen gibt es aber auch Risiken, die noch weiter erforscht werden müssen. Wie alle synthetische Nanopartikel können Graphene aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften u. U. toxisch wirken und damit eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen.

Eine umfassende Kennzeichnungspflicht beim Einsatz von Nanopartikeln in unterschiedlichen Produkten ist zu erwarten.

Arbeitnehmer- und Verbraucherschutz, Umwelt-Eintragung von Nanopartikeln

Die Vorsorge zum Schutz von Arbeitnehmern wird durch einzusetzende technische Maßnahmen, wie z. B. Absaug- und Filteranlagen, als gut eingeschätzt. Auch die Exposition von Verbrauchern durch Nanopartikel kann aufgrund der Partikel-Bindung an oder in der Papiermatrix mit den bisher vorliegenden Kenntnissen und Schlussfolgerungen als weniger bedenklich eingestuft werden. Gleichwohl gibt es noch Wissenslücken, insbesondere bei der Eintragung in die Umwelt während des Fertigungsprozesses, z. B. durch die Abwasserreinigung, die es zu schließen gilt.

Regularien

In den letzten wenigen Jahren wurde auch die Regulierung von Nano-Substanzen in der EU stetig vorangetrieben. Für die Papierindustrie gibt es bislang keine spezifischen Regularien. Verabschiedete oder geplante Verordnungen, wie die europäischen PIM-VO, KVO oder die im Diskussionsstadium befindliche nationale Bedarfsgegenständeverordnung enthalten aber bereits weitreichende nanotechnologische Aspekte. Aufgrund des Inhalts dieser Verordnungen, ist auch für die Papierindustrie mit einer u. U. restriktiveren Regulierung zum vorsorgenden Schutz von Mensch und Umwelt zu rechnen.

**Hohe Chancen
bei
überschaubaren
(?) Risiken**

Generell bietet der Einsatz von Graphenen bei der Papierherstellung aufgrund der vielfältigen Eigenschaften von Graphen enorme Chancen zur Entwicklung neuer funktioneller Produkte

Die Risiken bezüglich Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt erscheinen

17 Anhang

17.1 Weiterführende Informationen

PTS Forschungsprojekte - Kurzübersicht
Nachfolgend werden alle in der öffentlich zugänglichen PTS-Forschungsdatenbank gelisteten Projekte, die die Schlagworte „Nanopartikel“ und „Nanotechnologie“ - die im Volltext gesucht werden - enthalten, aufgelistet [84]. • NEWGENPAK - Meeting packaging requirements for effective product and consumer protection while minimizing environmental impact by using the capabilities of multi-layer curtain coating technologies in packaging production (Dr.-Ing. Reinhard Sangl Projektstart 12.2011 - Projektende 11.2015) • Enhancement of Fiber and Bond Strength Properties for Creating Added Value in Paper Products (PowerBonds) (Dr. Timo Kuntzsch Projektstart 02.2012 - Projektende 01.2015) • Nanoporous ceramic membranes for a sustainable recycling of water and solvent (Dr.-Ing. Andreas Schmid Projektstart 05.2010 - Projektende 04.2013) • Trägerpapierloser Selbstklebeetiketten durch den Einsatz einer induktionsaktivierten Klebschicht (Robert Metz Projektstart 11.2010 - Projektende 04.2013) • New product protection by using of superparamagnetic nanoparticles (Dirk Fiedler Projektstart 05.2011 - Projektende 04.2013) • Application of light-scattering methods for the measurement of low-concentration nano-particle emissions of products (Dr. Carsten Schönfeld Projektstart 04.2011 - Projektende 03.2013) • Studies on reducing organic trace compounds in paper industry effluents with the help of advanced treatment technologies (Dr. Hans-Jürgen Öller Projektstart 01.2011 - Projektende 01.2013) • Development of a starch cellulose composite for utilizing synergy effects in the papermaking process (Birgit Kießler Projektstart 01.2011 - Projektende 12.2012) • Nanoscale SiO₂ dispersions for cationic, microporous coatings (Dr. Daniel Weinzierl Projektstart 10.2010 - Projektende 09.2012) • Reduction of the striping in flexo post printing through optimization of the coating layer properties in such a way that the dependence of the ink uptake from the plate pressure is reduced (Dr. Philip Andres Projektstart 09.2010 - Projektende 08.2012) • Scale-up Nanoparticles in Modern Papermaking (SUNPAP) (Tiemo Arndt Projektstart 07.2009 - Projektende 06.2012) • Filling papers with nanoscale cellulose-based fibre-filler compound particles (Dr. Klaus Erhard Projektstart 01.2010 - Projektende 06.2012) • Development of a new cationic coating colour enabling the cross-linking of polyvinyl alcohol (PVA) without boric acid (Petra Behnsen Projektstart 01.2010 - Projektende 06.2012) • Coating surfaces of matt finished papers with high resistance to abrasion and markings (Dr. Markus Kleebauer Projektstart 03.2010 - Projektende 02.2012) • Einsatz nanoskaliger Pigmente in Form von Hybridpigmenten zur Steuerung der Sorptionseigenschaften gestrichener, grafischer Papiere (Burkhard Schmidt-Brücken Projektstart 07.2009 - Projektende 06.2011) • Improvement of strength and stiffness of paper by application of microfibrillated cellulose (Tiemo Arndt Projektstart 09.2008 - Projektende 08.2010) • Untersuchungen zur Sicherung der Reinigungseffizienz biologischer Stufen bei der Behandlung nanopartikelhaltiger Papierfabriksabwässer (Rainer Spörl Projektstart 07.2008 - Projektende 06.2010) • Developing a concept for creating paper strength without refining by nanotechnological fibre modification and the build-up of nanofibre networks

(Klaus Erhard | Kurzbericht | Projektstart 01.2008 - Projektende 12.2009)

- Entwicklung von Strategien zur Verbesserung der Bedruckbarkeit gestrichener Papiere durch Steuerung der Sorptionseigenschaften mittels nanoskaliger Pigmente
(Dirk Fiedler | Projektstart 07.2007 - Projektende 06.2009)
- Nanotechnological stock preparation / fibre modification for the enhancement of fibre properties/ potentials
(Timo Arndt | Projektstart 01.2007 - Projektende 12.2007)
- Ermittlung von Auswirkungen von Nanopartikeln in Streichfarben auf die Streichfarbeneigenschaften und auf die Qualität gestrichener Papiere
(Reinhard Sangl | | Projektstart 01.2005 - Projektende 12.2005)
- Scale-up Nanoparticles in Modern Papermaking (SUNPAP)
(Timo Arndt | Projektstart 07.2009 - Projektende 06.2012)
- Einsatz nanoskaliger Pigmente in Form von Hybridpigmenten zur Steuerung der Sorptionseigenschaften gestrichener, grafischer Papiere
(Burkhard Schmidt-Brücken | Projektstart 07.2009 - Projektende 06.2011)
- Induktionstrocknung mittels ferro-magnetischen Nanopartikeln bei der Herstellung gestrichener Papiere
(Dirk Fiedler | Projektstart 11.2009 - Projektende 02.2011)
- Zum Zusammenhang zwischen Streichfarbeneigenschaften und Papierglanz
(Reinhard Sangl | Projektstart 07.2008 - Projektende 06.2010)
- Stabilisierung von High-Solid-Dispersionen durch polymere Nanopartikel aggregierter Polyelektrolyte variierender Hydrophobie zum Einsatz in Papierstreichfarben
(Reinhard Sangl | Projektstart 03.2009 - Projektende 02.2010)
- Photokatalytisch aktive Textil- und Papieroberflächen
(Robert Metz | Projektstart 04.2007 - Projektende 03.2009)
- Optimization of retention and formation in the paper machine wet end through model-based scale-up of lab and pilot plant results
(Wolfram Dietz | Projektstart 07.2006 - Projektende 06.2008)
- Entwicklung einer simulationsgestützten Prozessanalyse zur optimalen Nutzung des Festigkeitspotenzials bei der Erzeugung von Wellpappenrohpiere auf Altpapierbasis
(Lutz Hamann | Projektstart 07.2006 - Projektende 06.2008)
- Modellgestützte Optimierung von Retention und Formation im Wet End von Papiererzeugungsanlagen
(Wolfram Dietz | Projektstart 05.2006 - Projektende 04.2008)
- Verbesserung der Entwässerung von Fasersuspensionen durch Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Nasssieb, Flocke und Füllstoffen
(Christian Mannert | Projektstart 02.2005 - Projektende 03.2007)
- Qualitätsverbesserung und Einsparung von Nassfestmittel bei der Herstellung nassfest ausgerüsteter Papiere durch Einsatz von Nano- und Mikro-Partikeln
(K. Maeck | Projektstart 02.2005 - Projektende 01.2007)
- Qualitätsverbesserung (Formation, Bedruckbarkeit) bzw. Einsparung von Nassfestmittel bei der Herstellung nassfest ausgerüsteter Papiere durch Einsatz von Nano- und Mikro-Partikeln
(Frank Brüning | Projektstart 02.2005 - Projektende 01.2007)
- Optimierung der First Pass Retention bei Erhaltung der guten Blattformation
(Frank Brüning | Projektstart 07.2003 - Projektende 06.2005)
- Verbesserung der Formation und Bedruckbarkeit von SC-Papieren durch Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Retention, Flockung und Entwässerung
(Christian Mannert | Projektstart 07.2003 - Projektende 06.2005)
- Entwicklung von Barrierschichten für Papier und textile Substrate auf der Basis organisch modifizierter Keramiken
(Markus Kleebauer | Projektstart 04.2000 - Projektende 03.2002)
- Barrierebeschichtungen für Transparente Verpackungspapiere auf der Basis von nanoskopisch dispergierten Tonmineralien
(Robert Metz | Projektstart 09.2007 – Projektende 08.2009)

17.2 Hersteller von Graphen (nach /85/)

[illegible]

	Graphite	Filme	Blätter	Folien	Flakes	Indiv. Kunden- produkte	Ausrüstung	Produkte	Forschung	unspezifiziert	Land	Gründungsjahr (sofern angegeben)
Quantum Wise							x				DK	
Vorbeck Minerals								x			US	
XG Sciences				X	x						US	
Xolve		x			x			x	x			
XP Nan Materials										x		1998
* 2012 Carbon Materials Innovation Center												

Die deutsche Fa Future Carbon stellt kundenspezifische Produkte v.a. auf Basis von CNTs her.

18 Literaturverzeichnis

- 1 <http://www.graphene-flagship.eu/GF/index.php>
- 2 Spiegel online, www.spiegel.de, (05.10.2010)
- 3 Zweidimensionale Nanostrukturen durch Selbstorganisation: Organische Moleküle rufen Nanokristalle zur Ordnung, Pressemitteilung: Universität Hamburg / IMDEA Nanoscience Madrid, (ohne Datum, recherchiert 01/2013), www.chemie.uni-hamburg.de/pc
- 4 Ferrari, A.C.: Graphene Technology: Roadmap to Applications, Department of Engineering, Cambridge University, Cambridge, UK (ohne Datum, recherchiert 01/2013)
http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/graphene-presentations/0-3-ferrari-21032011_en.pdf
- 5 Reller, A.: Es scheint als hätte das Kleinste die große Welt verzaubert, Hrsg. Gaia Verein, Spektrum Akademischer Verlag (2005)
- 6 Schaper-Rinkel, P. in: Umwelt- und Technikkonflikte; Hrsg. Feindt, P.; Saretzki, T.; VS Verlag/Springer Fachmedien, Wiesbaden (2010)
- 7 Roblegg E.; Sinner, F.; Zimmer, A.: Gesundheitsrisiken der Nanotechnologie; Gemeinschaftsstudie der Karl-Franzens-Universität Graz, JOANNEUM RESEARCH und der BioNanoNet Forschungsgesellschaft mbH, Graz (2006)
- 8 Mikecz, A. von: Nanopartikel und gesundheitliche Risiken – Bewertung und Perspektiven; Institut für umweltmedizinische Forschung (IUF) an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf; Präsentation; ohne Datum;
http://www.kircheundgesellschaft.de/akademie/documents/1005/_schwerte_public.Micesz.pdf (15.07.2011)
- 9 Hamburger Abendblatt. (2008). Gibt es natürliche Nanopartikel. Hamburger Abendblatt , <http://www.abendblatt.de/ratgeber/wissen/forschung/article541163/Gibt-es-natuerliche-Nanopartikel.html> (07.03.2011).
- 10 Töpel, A.. Chemie und Physik der Milch;.: B. Behrs Verlag; Hamburg (2004)
- 11 Gázsó, A.; Greßler, S.: Nano Chancen und Risiken aktueller Technologien; Hrsg.: Schiemer, F.; Springer Verlag; Wien (2007)
- 12 HA - Hessen Agentur (Hrsg.): NanoNormung – Normung im Bereich der Nanotechnologien als Chance für hessische Unternehmen; Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung (Hrsg.); Band 8; Wiesbaden (2007)
- 13 ITA – Institut für Technikfolgenabschätzung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (Hrsg.): Zur Definition der Nanotechnologie, in NanoTrustDossier Nr. 01;.; Wien (2008)<http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier001.pdf> (16.05.2011)
- 14 ISO – International Organization for Standardization: TC 229, Nanotechnologys (2005)
http://www.iso.org/iso/iso_technical_committee?commid=381983 (05.05.2011)
- 15 RIVM (National Institute for Public Health and the Environment): Geertsma, Ir. R.E.; Roszek, B.R.; Herberts, C.A. Brouwer, N.; Wijnhoven; S.W.P. van Engelen, J.G.M.; Dekkers, S.; van der Meent, D.; Peijnenburg, W.J.G.M.; Linders, J.B.H.J.; Heugens, E.H.W.; Casse, F.R.; de Jong; W.H.; Roels, J.M.; Brouwer, D.H.; Nieboer-op de Weegh, M.J.; van de Sandt, J.J.M.; Kampers, F.W.H.; Nanotechnology in perspective – Risk to man and the environment, Report 601785003/2009; (2009)
- 16 BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Verantwortlicher Umgang mit Nanomaterialien - Bericht und Empfehlung der NanoKommission 2011; Berlin (2010).
http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/nano_schlussbericht_2011_bf.pdf (21.03.2011)

- 17 <http://www.nanopartikel.info/cms/Wissensbasis/Fullerene>
- 18 www.biocrawler.com
- 19 <http://suppversity.blogspot.de/2012/04/soccer-molecule-of-youth-fullerene-c60.html>
- 20 <http://www.nanopartikel.info/cms/lang/de/Wissensbasis/kohlenstoffnanoroehrchen>
- 21 <http://de.wikipedia.org/wiki/Graphen>
- 22 A. Geim: Nobel Foundation, (08 Deczember 2010): Random Walk to graphene, Nobel Lecture. Nobel Foundation, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/geim-lecture-slides.pdf
- 23 O. Öttinger, in 2. Fachtagung Nanokohlenstoffe, September 2012 in Augsburg
- 24 <http://www.elektroniknet.de/bauelemente/news/article/84379/>
- 25 K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim: Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. In: Science. 315, Nr. 5817, 2007, S. 1379, doi:10.1126/science.1137201 (<http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/315/5817/1379>).
- 26 Klaus von Klitzing (9. Dezember 1985): The Quantized Hall Effect, Nobel Lecture. Nobel Foundation, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1985/klitzing-lecture.pdf
- 27 Okotrub, A. V., Asanov, I. P., Yudanov, N. F., Babin, K. S., Gusel'nikov, A. V., Nedoseikina, T. I., Gevko, P. N., Bulusheva, L. G., Osvath, Z., and Biro, L. P. Development of graphene layers by reduction of graphite fluoride C₂F surface Physica Status Solidi (B) Basic Research 246 [11-12], S. 2545-2548; 2009
- 28 <http://www.graphenetechnologies.com/technology/>
- 29 Synthesis of Graphite Oxide and its Reduction, Fa. Danubia NanoTech, electrograph Workshop am Fraunhofer iap, Stuttgart, 16th November 2012
- 30 P. Steurer, Funktionalisierte Graphene aus Graphitoxid für katalyse, Beschichtungen und thermoplastische Nanokomposits, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2010
- 31 Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Zhiming, W., McGovern, I. T., Duesberg, G. S., and Coleman, J. N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions Journal of the American Chemical Society 131 [10], S. 3611-3620; 2009
- 32 Tour, J. and Talmon, Y. Cheap liquid method for producing graphene and graphene fibres Advanced Composites Bulletin [JULY], S. 3-4; 2010
- 33 Zhang, M., Parajuli, R. R., Mastrogiovanni, D., Dai, B., Lo, P., Cheung, W., Brukh, R., Chiu, P. L., Zhou, T., Liu, Z., Garfunkel, E., and HE, H. Production of graphene sheets by direct dispersion with aromatic healing agents Small 6 [10], S. 1100-1107; 2010;
- 34 Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., and Dong, S. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films Chemistry - A European Journal 15 [25], S. 6116-6120; 2009;
- 35 Casiraghi, C. et al Nano Lett. 7, 2711 (2007).
- 36 <http://www.meadwestvaco.com/Products/SecurityPackaging/index.htm>
- 37 <http://www.graphene-info.com/new-security-tags-built-using-vorbecks-graphene-based-inks-start-shipping-q1-2012>

- 38 U. Kosidlo: Graphene: State of the Market and Trend, Workshop electrograph project, November 2011, Stuttgart
- 39 <http://www.graphene-info.com/companies?page=3>
- 40 <http://www.elektroniknet.de/bauelemente/news/article/84379/>
- 41 M. Engel, R. Krupke: Leuchtendes Graphen, Physik in Unserer Zeit 43 (2012) 268
- 42 U. Kosidlo: Electropgraph introduction, Workshop electrograph project, November 2011, Stuttgart
- 43 Andersson, H., Andres, B., Manuilskiy, A., Forsberg, S., Hummelgard, M., Bäckström, J., Zhang, R., and Olin, H.: Contacting paper-based supercapacitors to printed electronics on paper substrates, Nordic Pulp and Paper Research Journal 27 [2], S. 476-480; 2012
- 44 Andres, B., Forsberg, S., Vilches, A. P., Zhang, R., Andersson, H., Hummelgard, M., Bäckström, J., and Olin, H., Supercapacitors with graphene coated paper electrodes, Nordic Pulp and Paper Research Journal 27 [2], S. 481-485; 2012;
- 45 <http://www.reade.com/products/195-graphene/5249-nano-graphene-platelets-ngp-graphite-nano-platelets-nano-graphene-platelets-nano-scaled-graphene-plates-ngp-nanocomposites-nano-scaled-graphene-platelet-ngp-multi-layer-ngp-ngp-bucky-paper>
- 46 De, S., King, P. J., Lotya, M., O'Neill, A., Doherty, E. M., Hernandez, Y., Duesberg, G. S., and Coleman, J. N.: Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions, Small 6 [3], S. 458-464; 2010
- 47 Eda, G., Lin, Y. Y., Miller, S., Chen, C. W., Su, W. F., and Chhowalla, M.; Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide, Applied Physics Letters 92 [23]; 2008
- 48 Fugetsu, B., Sano, E., Yu, H., Mori, K., and Tanaka, T.: Graphene oxide as dyestuffs for the creation of electrically conductive fabrics, Carbon 48 [12], S. 3340-3345; 2010
- 49 Kalaitzidou, K., Fukushima, H., Askeland, P., and Drzal, L. T.: The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites, Journal of Materials Science 43 [8], S. 2895-2907; 2008
- 50 Lee, S., Lim, S., Lim, E., and Lee, K. K.: Synthesis of aqueous dispersion of graphenes via reduction of graphite oxide in the solution of conductive polymer, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 [4], S. 483-486; 201
- 51 Liu, Y., Gao, L., Sun, J., Wang, Y., and Zhang, J.: Stable Nafion-functionalized graphene dispersions for transparent conducting films, Nanotechnology 20 [46]; 2009;
- 52 Cai, W., Zhu, Y., Li, X., Piner, R. D., and Ruoff, R. S.; Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes, Applied Physics Letters 95 [12]; 2009;
- 53 Choi, K. S., Liu, F., Choi, J. S., and Seo, T. S.: Fabrication of free-standing multilayered graphene and poly(3,4- ethylenedioxythiophene) Composite films with enhanced conductive and mechanical properties, Langmuir 26 [15], S. 12902-12908; 2010
- 54 Günes, F., Han, G. H., Kim, K. K., Kim, E. S., Chae, S. J., Park, M. H., Jeong, H. K., Lim, S. C., and Lee, Y. H.: Large-area graphene-based flexible transparent conducting films, Nano 4 [2], S. 83-90; 2009
- 55 Lee, V., Whittaker, L., Jaye, C., Baroudi, K. M., Fischer, D. A., and Banerjee, S.: Large-area chemically modified graphene films: Electrophoretic deposition and characterization by soft X-ray absorption spectroscopy, Chemistry of Materials 21 [16], S. 3905-3916; 2009

- 56 Salvio, R., Krabbenborg, S., Naber, W. J. M., Velders, A. H., Reinhoudt, D. N., and Van Der Wiel, W. G.: The formation of large-area conducting graphene-like platelets, *Chemistry - A European Journal* 15 [33], S. 8235-8240; 2009
- 57 Chang, H., Wang, G., Yang, A., Tao, X., Liu, X., Shen, Y., and Zheng, Z.: A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode, *Advanced Functional Materials* 20 [17], S. 2893-2902; 2010
- 58 Torrisi, F., Hasan, T., and et.al.: Ink-Jet printed graphene electronics, *ACS Nano* 6 [4], S. 2992-3006; 2012;
- 59 Watcharotone, S., king Sasha Stankovich, D. A., Pinery, R., Jung, I., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., Wu, S. E., Chen, S. F., Liu, C. P., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors *Nano Letters* 7 [7], S. 1888-1892; 2007;
- 60 Chang, H., Wang, G., Yang, A., Tao, X., Liu, X., Shen, Y., and Zheng, Z.: A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode, *Advanced Functional Materials* 20 [17], S. 2893-2902; 2010;
- 61 Wu, H., Rook, B., and Drzal, L. T.: Dispersion optimization of exfoliated graphite nanoplatelets in polyetherimide nanocomposites: Extrusion vs precoating vs solid state ball milling, *International SAMPE Technical Conference* ; 2009;
- 62 <http://hyperioncatalysis.com/PDFs/CMWNT.pdf>
- 63 http://www.industrieanzeiger.de/home/-/article/12503/35282092/Hingehauchte-Heizung-auf-Bauteilen/art_co_INSTANCE_0000/maximized/
- 64 <http://www.elektronikpraxis.vogel.de/displays/articles/269731/>
- 65 Swiss Re – Schweizer Rückversicherungsgesellschaft (Hrsg.): *Nanotechnologie – kleine Teilchen – große Zukunft*, Hrsg.: Schweizer Rückversicherungsgesellschaft (2004)
- 66 UBA – Umweltbundesamt: *Gesundheit und Umwelthygiene Nanopartikel*; letzte Änderung 28.03.2011;
<http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/stoffe/nanopartikel.htm> (07.07.2011)
- 67 BUND – Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V.: *Nanomaterialien im Abfall: hochgiftig für viele Organismen*;
http://www.bund.net/bundnet/themen_und_projekte/nanotechnologie/umwelt/wege_in_die_umwelt/abfall/ (07.07.2011)
- 68 R. Winterhalter: *Gesundheitseffekte und Risiken durch Nanopartikel und Nanomaterialien in PTS Seminar „Nanotechnologie für die Papierherstellung“ 2011*, R. Sangl und M. Kleebauer (Eds), PTS München
- 69 http://www.uni-leipzig.de/~nanoderm/Downloads/Nanoderm_Final_Summary.pdf
- 70 <http://epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier014.pdf>, Nanotrustdossiers, Institut für Technikfolgen-Abschätzung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften September 2009
- 71 Wick, P et al 2010. *Environ Health Perspect.* 118(3): 432–436
- 72 Geiser & Kreyling, *Particle Fibre Toxicol* 2010
- 73 Donaldson et al. *Particle and Fibre Toxicology* 2010, 7:5
- 74 H. Meyer: *Status Quo und Ausblick für die industrielle Verwertung und Kommerzialisierung von Nanokohlenstoffen*, Vortrag zur RENECO 2012, Augsburg, 28.09.2012
- 75 Riediger und Möhlmann, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 61 (2001), S. 429)

- 76 R. Schierl: Gesundheitliche Aspekte beim Umgang mit Nanomaterialien, in R. Sangl und M. Kleebauer (Eds): Nanotechnologie bei der Papierherstellung, PTS Seminar 2009
- 77 S. Friedrichs: Nano-regulation and –policy with specific focus on nanosilver
in: Vortragsveranstaltung von Cluster Nanotechnologie und und Netzwerk Nanosilber in Kooperation mit PTS und NIA Nano-regulation and –policy with specific focus on nanosilver
München, 13. November 2012
- 78 H.-J. Öller: INFOR 151: Nanopartikel, Abschlussbericht vom Dez. 2011
- 79 Oswin Öttinger, SGL Group 2012 nach Zweck et al.: , „Meta-Roadmap Nanomaterialien, 2009
- 80 Andrew McWilliams, BBC-Report AVM075B, Graphene: Technologies, Applications and Markets, Juli 2012, <http://www.bccresearch.com/report/graphene-technologies-applications-markets-avm075b.html>
- 81 John Oliver: BBC-Report NAN024E, Global Markets and Technologies for Carbon Nanotubes, Juli 2012
- 82 Andrew McWilliams. BBC-Report NAN021E: Global Markets for Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, and Nanotubes, Sept. 2012
- 83 Marianne Stamegna, BBC-Report IFT066B, Printed Electronics: The Global Market, March 2012:
- 84 PTS – Papiertechnische Stiftung; Forschungsdatenbank:
<http://www.ptspaper.de/forschungsdatenbank.html> (28.02.2013)
- 85 <http://www.graphene-info.com/companies?page=3>

Weitere Literatur

- 1 Savastano, D.
Vorbeck materials makes inroads in graphene technology
Ink World 15 [9], S. 34; 2009;
- 2 Wu, J., Becerril, H. A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, Y., and Peumans, P.
Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes
Applied Physics Letters 92 [26]; 2008;
- 3 Zhu, N., Liu, W., Xue, M., Xie, Z., Zhao, D., Zhang, M., Chen, J., and Cao, T.
Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun Li₄Ti₅O₁₂ for lithium-ion batteries
Electrochimica Acta 55 [20], S. 5813-5818; 2010;
- 4 Hu, Wenbing, Peng, Cheng, Luo, Weijie, Lv, Min, Li, Xiaoming, Li, Di, Huang, Qing, and Fan, Chunhai
Graphene-Based Antibacterial Paper
ACS Nano 4 [7], S. 4317-4323; 1-7-2010; American Chemical Society

Simulation

- 5 Schultz, J. W. and Moore, R. L.
Effective medium calculations of the electromagnetic behavior of single walled carbon nanotube composites
Materials Research Society Symposium - Proceedings 739, S. 151-156; 2002;

Definition von Nanomaterial

HAS ADOPTED THIS RECOMMENDATION

1. Member States, the Union agencies and economic operators are invited to use the following definition of the term "nanomaterial" in the adoption and implementation of legislation and policy and research programmes concerning products of nanotechnologies.
2. "Nanomaterial" means a natural, incidental or manufactured material containing particles, in an unbound state or as an aggregate or as an agglomerate and where, for 50 % or more of the particles in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range 1 nm - 100 nm.

In specific cases and where warranted by concerns for the environment, health, safety or competitiveness the number size distribution threshold of 50 % may be replaced by a threshold between 1 and 50 %.

3. By derogation from point 2, fullerenes, graphene flakes and single wall carbon nanotubes with one or more external dimensions below 1 nm should be considered as nanomaterials.
4. For the purposes of point (2), "particle", "agglomerate" and "aggregate" are defined as follows:
 - (a) "Particle" means a minute piece of matter with defined physical boundaries;
 - (b) "Agglomerate" means a collection of weakly bound particles or aggregates where the resulting external surface area is similar to the sum of the surface areas of the individual components;
 - (c) "Aggregate" means a particle comprising of strongly bound or fused particles.