

Von der technischen Entwicklung zum erfolgreichen nanotechnologischen Produkt

Andreas Gutsch*, Johannes Averdung und Heike Mühlenweg

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr.-Ing. E. h. Dr. tekn. h. c. Gerhard Kreysa zum 60. Geburtstag

Die zunehmende Wettbewerbsintensität und Globalisierung der Märkte verbunden mit der Verkürzung der Innovationszyklen in nahezu allen Branchen erfordert neue Antworten von der Chemie. Dabei betrifft der Innovationsdruck nicht nur die neuen Produkte aus Forschung und Entwicklung, sondern auch die immer kürzer werdende Zeitspanne von der Erfindung bis zum verkaufsfähigen Produkt. Insbesondere in der Spezialchemie führen Wettbewerbs- und Kostendruck zu einer Fokussierung auf attraktive Markt- und Kundensegmente. Im Mittelpunkt steht dabei die Schaffung von Zusatznutzen für den Kunden durch maßgeschneiderte Systeme und kundenspezifische Problemlösungen. Große Chancen ergeben sich hier aus neuen, auf Nanotechnologie basierenden Produkten. Vor allem hauchdünne Funktionsschichten aus Nanopartikeln werden in Zukunft den Wert vieler Produkte entscheidend mitbestimmen. So wird die Nanotechnologie in den kommenden Jahrzehnten die Wettbewerbsfähigkeit der Unternehmen in allen wesentlichen Branchen stark prägen. Sie ist als Querschnittstechnologie Quelle für Innovationen mit hohem Wertschöpfungspotenzial in einer Vielzahl von Technologiefeldern. Der Beitrag betrachtet die Herstellung von Nanomaterialien durch Gasphasensynthese bis hin zur vermarktaren Produktinnovation.

1 Einleitung

Ohne Zweifel gehört der „Vorstoß in die Welt der Zwerge“ zu den spannendsten Themen, die Wissenschaft und Technik derzeit zu bieten haben. Nach Auffassung der meisten Experten wird die Nanotechnologie zur Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Vorboten dieser Entwicklung, die unser Leben ebenso stark verändern könnte wie die Erfindung des Computers, sind Nanomaterialien. Sie haben aufgrund ihrer winzigen Abmessungen im Bereich von Millionstel Millimetern ganz andere Eigenschaften als bisher aus dem Makrokosmos bekannt, und sie eröffnen deshalb eine Vielzahl neuer Anwendungsfelder und Märkte. Im Jahr 2004 betrug der weltweite Umsatz mit Nanomaterialien bereits 50 Milliarden Euro, und auch in Zukunft dürfte das Wachstum zweistellige Werte pro Jahr erreichen [1].

Seit die Bedeutung von Nanoteilchen für zahlreiche Anwendungen erkannt wurde, ist

das wissenschaftliche und kommerzielle Interesse an ihrer Herstellung sprunghaft gestiegen. Der weltweite Wettlauf um Spitzenpositionen bei der Eroberung des Nanokosmos ist in vollem Gange. Die USA, Japan sowie aufstrebende Volkswirtschaften wie China, Korea oder Taiwan investieren mittlerweile in beträchtlichem Ausmaß in die kommerzielle Entwicklung der Nanotechnologie. Die deutsche Nanotechnologieforschung gehört bereits zur Weltspitze.

Allerdings gibt es beim Zusammenspiel von Wissenschaft und Industrie noch erhebliche Defizite im Hinblick auf die Nutzung dieser Spitzenstellung für Produktinnovationen. So werden nach einer aktuellen Analyse des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) in Deutschland die wissenschaftlichen Fragestellungen der Nanotechnologie noch stark getrennt von anwendungs- und produktbezogenen Aspekten bearbeitet [2]. Bei der industriellen Umsetzung wissenschaftlicher

Nach Auffassung der meisten Experten wird die Nanotechnologie zur Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts.

Es scheint für die erfolgreiche Produktentwicklung essentiell zu sein, Grundlagenforschung und industrielle Anwendungsentwicklung enger zu verknüpfen.

Erkenntnisse in nanotechnologische Produkte gibt es einen signifikanten Nachholbedarf. Es scheint für die erfolgreiche Produktentwicklung essentiell zu sein, Grundlagenforschung und industrielle Anwendungsentwicklung enger zu verknüpfen.

Ausgangspunkt vieler nanotechnologischer Entwicklungen sind Nanopartikel mit speziellen funktionalen Eigenschaften. Im Folgenden wird daher am Beispiel der Gasphasensynthese gezeigt, wie sich solche Nanopartikel maßgeschneidert im technischen Maßstab herstellen lassen. Die Verfügbarkeit von Nanopartikeln und Nanomaterialien mit anwendungsrelevanten Charakteristika ist jedoch nur der erste Schritt auf dem Weg zur erfolgreichen Vermarktung neuer nanoskaliger Produkte. Eine weitere Herausforderung liegt darin, die Märkte und Anwendungen aufzudecken und zu entwickeln, die von dieser Technologie profitieren können. Am Beispiel des Innovationsprozesses der Degussa werden deshalb Konzepte vorgestellt, die zum einen dazu dienen, universitäre Grundlagenforschung mit industrieller Nanotechnologieentwicklung zu verknüpfen, und zum anderen darauf ausgerichtet sind, nanotechnologische Produktinnovationen rasch in den Markt zu bringen.

2 Teilchengröße und Produkteigenschaften

Was haben Sonnencreme und ein tiefschwarzes Auto gemeinsam? Auf den ersten Blick gar nichts – und doch gibt es eine Gemeinsamkeit. In beiden Fällen sind Nanomaterialien für die jeweiligen Haupteigenschaften verantwortlich: für den wirksamen Schutz gegen Sonnenbrand ebenso wie für das satte Schwarz des Autos.

Je kleiner die Partikel, desto ...

- höher die katalytische Aktivität (Pt@Al₂O₃)
- höher die mechanische Verstärkung (Carbon Black in Gummi)
- höher die elektrische Leitfähigkeit von keramischen Stoffen (CeO₂)
- niedriger die elektrische Leitfähigkeit von Metallen (Cu, Ni, Fe, Co, Cu-Legierungen)
- zunächst steigende, später abnehmende magnetische Koerzitivität, schließlich superparamagnetisches Verhalten (Fe₂O₃)
- höher die Härte und Stärke von Metallen und Legierungen
- höher die Duktilität, Härte und Formbarkeit von keramischen Stoffen; niedriger die Temperatur für Sinterung und superplastische Umformung von keramischen Stoffen (TiO₂)
- größer die Blauverschiebung der optischen Spektren von Quantenpunkten (Quantenconfinement von Si)
- höher die Lumineszenz von Halbleitern (Si, GaAs, ZnS:Mn²⁺)

Tabelle 1. Allgemeine Effekte bei abnehmender Partikelgröße.

Nanopartikel – die Vorsilbe Nano leitet sich vom griechischen nanos „der Zwerg“ ab – sind Teilchen, die zwischen einem Millionstel und 100 Millionstel Millimeter groß sind, mehr als tausendmal kleiner als der Durchmesser eines Haars. In dieser Größenordnung ist es nicht mehr nur die chemische Zusammensetzung, sondern es sind auch Größe und Form der Partikel, die die Eigenschaften bestimmen. Optische, elektrische und magnetische Eigenschaften, aber auch Härte, Zähigkeit oder Schmelzpunkt von Nanomaterialien unterscheiden sich deutlich von den Eigenschaften der makroskopischen Festkörper. Auch bei der Sonnencreme und dem schwarzen Auto ist es tatsächlich die Größe der Partikel, die die Intensität des UV-Schutzes und der schwarzen Farbe maßgeblich beeinflusst. Tab. 1 gibt einen Überblick über die mit abnehmender Partikelgröße einhergehenden Effekte.

3 Gasphasensynthese eröffnet neue Wege zu Nanoprodukten

Die Gasphasensynthese ist ein weit verbreitetes chemisches Verfahren zur Herstellung einer großen Palette von Nanopartikeln. Im Folgenden werden die Grundlagen der Gasphasensynthese und des Partikelbildungsprozesses einschließlich der Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Prozessbedingungen und den Produkteigenschaften erläutert. Darüber hinaus werden verschiedene Reaktortechnologien wie Flammen-, Heiwand- und Plasmareaktor vorgestellt und ihre jeweiligen Vorteile dargelegt. Die exakte Prozesssteuerung ist eine Grundvoraussetzung, um strenge Spezifikationen hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Morphologie der Partikel erfüllen zu können.

Degussa verfügt über viele Jahre Erfahrung in der Herstellung und Vermarktung von extrem feinteiligen Materialien. Beispiele hierfür sind die pyrogenen Kieselsäuren (AEROSIL®), Titanoxide, Aluminiumoxide und industrielles Carbon Black. Pyrogene Kieselsäuren werden insbesondere als Verstärkerfüllstoffe in Silikonkautschuk sowie zur Rheologieeinstellung von Beschichtungen und Farbstoffen eingesetzt. Carbon Black wird besonders in der Reifenindustrie und als Pigment in Druckfarben, Beschichtungen und Kunststoffen verwendet.

In industriellen Produkten liegen die nanoskaligen Primärpartikel normalerweise nicht isoliert vor, sondern sie bilden Aggregate und Agglomerate. Aggregate bestehen aus Primärpartikeln, die an den Kontaktflächen miteinander verschmolzen oder durch chemische Bindungen so fest aneinander gebunden sind,

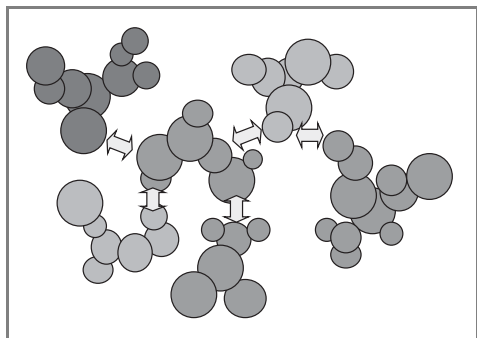


Abbildung 1. Interaktion von Aggregaten (schematisch).

dass das Aggregat nicht durch die in der Anwendung einwirkenden Scherkräfte aufgebrochen werden kann. Agglomerate dagegen bilden sich, wenn Aggregate und/oder Primärpartikel punktförmig aneinander haften. Bei Dispergierung in einer Flüssigkeit werden die Agglomerate zerstört, und die chemischen Gruppen an der Oberfläche der Aggregate interagieren miteinander (s. Abb. 1).

Im Fall der pyrogenen Kieselsäuren basiert diese Affinität auf den Wasserstoffbrückenbindungen und führt zu einer temporären dreidimensionalen Gitterstruktur, die makroskopisch als Verdickung und Thixotropie sichtbar wird. Das Anwendungsverhalten zu steuern bedeutet oft, maßgeschneiderte Aggregate mit einer maßgeschneiderten Oberflächenchemie zu erzeugen. In Tab. 2 werden einige Parameter während und nach der Synthese dargestellt, die Einfluss auf die Aggregate und damit auch auf die Anwendungseffekte haben.

Parameter zur Steuerung der Aggregatgröße	Anwendungseffekte
Temperatur	Rheologie optische Effekte Verstärkung Kratzfestigkeit
Verweilzeit	
Druck	
Ladung	
Art des Precursors	
thermische Behandlung	
Verdichtung	
Oberflächenchemie	
Strukturveränderung	
Dispersionsenergie	

Tabelle 2. Morphologie-Kontrollparameter und daraus resultierende Anwendungseffekte.

3.1 Projekthaus Nanomaterialien

Degussa hat mit dem Projekthaus Nanomaterialien die Basis geschaffen, um in enger Kooperation mit zahlreichen Hochschulpartnern und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn) in drei Jahren von Januar 2000 bis Dezember 2002 die Prozesse in der Gasphasensynthese theoretisch zu beschreiben, experimentell zu verifizieren und in Pilotanlagen zu neuen Materialien umzusetzen. Das Gemeinschaftsprojekt diente der detaillierten Untersuchung von Synthese, Konditionierung und Anwendung maßgeschneiderter Partikel im nanoskaligen Größenbereich. Die Universitäten brachten die neueste Messtechniken und die Ergebnisse ihrer Grundlagenforschung auf den Gebieten der Partikelsynthese, Partikelcharakterisierung und Simulation der Partikelbildung in die Zusammenarbeit ein. Auf der anderen Seite erhielten die Hochschulpartner Zugang zu speziellen Pilotreaktoren, an denen sie ihre neu entwickelte Techniken testeten und im größeren, industrieähnlichen Maßstab verifizieren konnten. Das Ergebnis ist eine Vielzahl neuer Technologien und nanoskaliger Materialien wie z. B. Zinkoxid, Ceroxid, Zirkonoxid sowie nanoskalige Mischoxide wie Indium-Zinn-Oxid oder Eisen-Silicium-Oxid mit Erfolg versprechenden wirtschaftlichen Perspektiven. Möglich war der schnelle Erfolg nur durch die wegweisende Kooperation zwischen DFG, Hochschulen und dem Industriepartner Degussa. Die intensive Zusammenarbeit und die enge Verzahnung von Grundlagenforschung und Anwendungsorientierung im Projekthaus haben wesentlich zum Gelingen beigetragen.

3.2 Grundlagen der Gasphasensynthese

Obwohl es bei der Vielfalt von Gasphasenprozessen zur Synthese nanoskaliger Materialien eine Reihe von Unterschieden gibt, sind die wesentlichen Aspekte der Partikelbildungsmechanismen bei allen gleich [3 – 5]. Produktqualität und Anwendungscharakteristika von nanoskaligen Partikeln hängen stark von der Größenverteilung der Partikel und ihrer Morphologie ab, d. h. Größe und Anzahl der Primärpartikel, die den Aggregationsgrad bestimmen. In Gasphasenreaktoren werden die charakteristischen Merkmale des partikulären Produkts innerhalb weniger Millisekunden in den frühen Phasen des Syntheseprozesses durch Wechselwirkungen von Strömungsmechanik und Partikeldynamik bestimmt. Innerhalb dieses kurzen Zeitrahmens beherr-

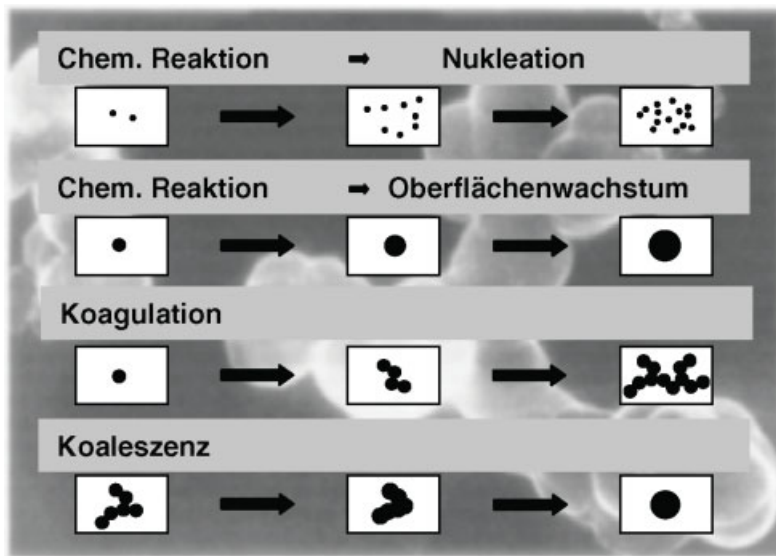


Abbildung 2. Mechanismen der Partikelbildung in der Gasphasensynthese.

schon drei wichtige Mechanismen die Partikelbildung.

Chemische Reaktion der Ausgangsstoffe führt einerseits zur Neubildung von Produktmonomeren (Clustern) durch Nukleation und andererseits zum Wachstum der Partikel durch Reaktion von Precursor-Molekülen auf der Oberfläche bereits gebildeter Partikel, Oberflächenwachstum genannt [6, 7].

Koagulation ist ein intrinsischer Mechanismus, der unvermeidlich bei hohen Partikelkonzentrationen und damit in allen industriellen Aerosolprozessen auftritt. Die in der Gasphase dispergierten Partikel bewegen sich

aufgrund der Brown'schen Bewegung zufällig und kollidieren entlang ihrer Bahnen miteinander. Aufgrund starker Bindungskräfte, wie sie für kleine Partikel typisch sind, ist das Ergebnis dieser Kollisionen Koagulation und somit die Bildung von Agglomeraten [8, 9].

Koaleszenz ist der dritte relevante Mechanismus, der in den Hochtemperaturzonen des Reaktors zu einer Reduzierung des Aggregationsgrades oder sogar zur Bildung sphärischer Partikel führt [10, 11]. Abb. 2 zeigt den Einfluss dieser Mechanismen auf Partikelbildung, Partikelwachstum und endgültige Morphologie.

Auf Grundlage dieser Partikelbildungsmechanismen kann die Produktqualität durch eine sensible Auswahl der Prozessparameter beeinflusst werden. Doch die Verknüpfung der Prozessparameter wie Temperatur, Zustand der Reaktanden oder Reaktorgeometrie mit den Produktcharakteristika erfordert ein exzellentes Verständnis der chemisch-physikalischen Grundlagen der Gasphasensynthese. Messungen in Gasphasenreaktoren sind recht problematisch, da die Zeitskalen extrem klein, die Temperaturen sehr hoch und die Gasatmosphäre oft aggressiv sind. Deshalb ist die Prozesssimulation ein nützliches Instrument, sie kann das allgemeine Verständnis der Partikelbildung entscheidend verbessern und somit die Produkt- und Prozessoptimierung unterstützen.

Zahlreiche Modelle, die auf der so genannten Partikelpopulationsbilanz basieren, wurden entwickelt und auf die Simulation von Partikelbildung und Partikelwachstum angewandt [12, 13]. Ein solides und zeiteffizientes Modell ist das von Kruis et al. erstellte einfache monodisperse Modell [14], das von Schild et al. erfolgreich mit der Strömungsdynamik (CFD) gekoppelt wurde [15]. Während CFD-gekoppelte Simulationen die detaillierte Modellierung der Partikelbildung in spezifischen Reaktorgeometrien ermöglichen, sind vereinfachte Simulationen unter Annahme von Zeit-Temperatur-Profilen ebenfalls sehr hilfreich, um das Grundverständnis des Syntheseprozesses zu verbessern.

Als Beispiel sei die Modellierung der Partikelbildung in einem vorgemischten Flammenreaktor genannt, für die eine Annäherung der durchschnittlichen Zeit-Temperatur-Historie angenommen wurde. Die berechnete Entwicklung der Partikelgröße wurde dann mit den experimentellen Daten aus einer thermophoretischen Probenahme auf einem TEM-Grid verglichen. Diese Probenahmetechnik ermöglicht direkte Messungen von Partikelgrößen und -morphologien in der Flamme in verschiedenen Entfernungen (Verweilzeiten) von der Brenneröffnung [16]. Abb. 3 zeigt das Prinzip

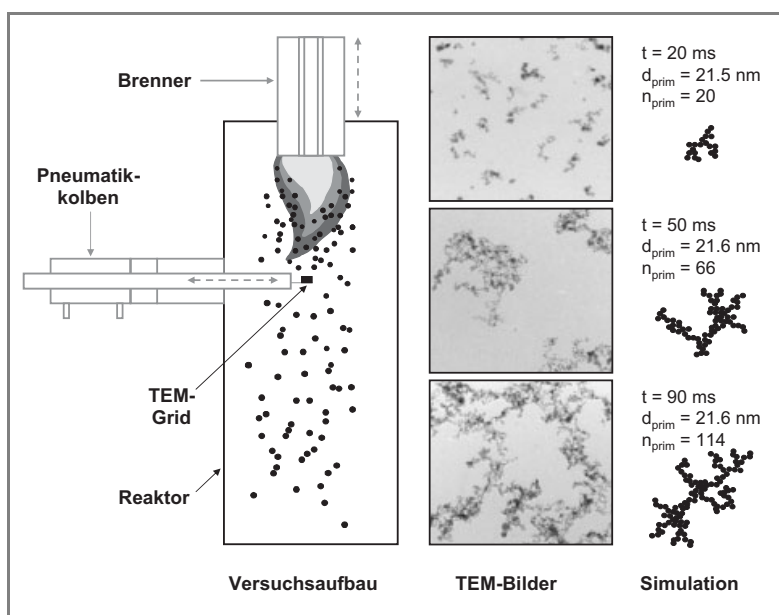


Abbildung 3. Schema des an einen Flammenreaktor angebautes TEM-Grid-Samplingsystems, TEM-Bilder und entsprechende Simulationsergebnisse.

der Probenahme, Ausschnitte der erstellten TEM-Bilder und die entsprechenden aus der Simulation erhaltenen durchschnittlichen Aggregate. Mit zunehmender Verweilzeit lässt sich der erwartete fortschreitende Aggregationsgrad klar erkennen. Beide Ergebnisse aus dem Experiment und der Simulation zeigen eine gute Übereinstimmung und bestätigen damit das Simulationsverfahren.

4 Reaktortechnologien

Als das Projekthaus Nanomaterialien startete, stützten sich die Kenntnisse über die Gasphasensynthese vorwiegend auf empirisches Know-how. Für eine gezielte Verfahrensentwicklung zur Herstellung maßgeschneiderter Produkte untersuchten die Projekthaus-Mitarbeiter Synthesevorgang und Partikelevolution und charakterisierten die synthesesrelevanten und reaktionskinetischen Prozesse und Betriebsparameter. Hierdurch konnten bestehende Verfahren verbessert und neue Technologien für die Herstellung maßgeschneiderter nanoskaliger Materialien entwickelt werden.

Gasphasenreaktionen sind grundsätzlich durch sehr hohe Temperaturen von bis zu 10 000 °C gekennzeichnet. Die Art des Prozesses und die Prozessparameter bestimmen Größe und Morphologie der entstehenden Teilchen und damit auch zumindest zum Teil ihre Anwendungsfelder. Insgesamt hat Degussa sieben neue Forschungs- und Produktionseinheiten gebaut, drei davon als Flammen-, zwei als Heißwand- sowie je einen als Plasma- und Laserverdampfungsreaktor.

4.1 Flammenreaktor

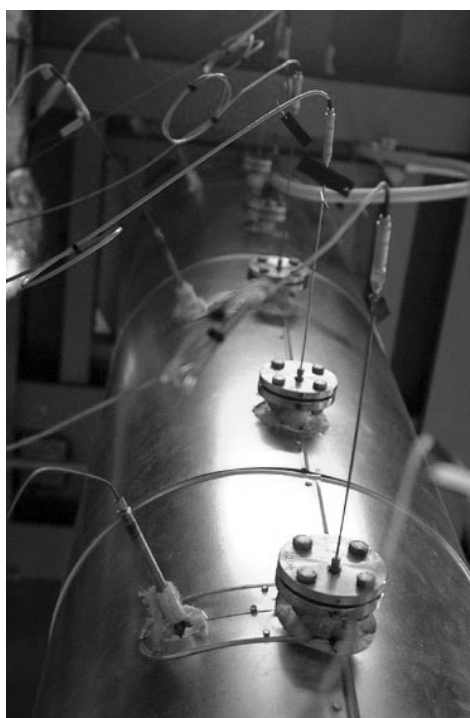
Flammenreaktoren werden schon seit langem für die Erzeugung von hochreinen nanoskaligen Materialien in großen Mengen genutzt, insbesondere für die Herstellung von Silicium-, Titan- und Aluminiumoxiden [17 – 21]. Als Ausgangssubstanzen können Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase verwendet werden. Auf Grund der hohen Energiedichte in der Flamme lassen sich diese Precursoren in relativ großen Konzentrationen einsetzen. Die Flammentemperaturen liegen zwischen 1000 °C und 2400 °C. Die Aufenthaltsdauer in der heißesten Zone ist in der Regel außerordentlich kurz und beträgt nur zwischen 10 und 100 ms. Diese heiße Zone ist entscheidend für die Bildung der Primärteilchen, die in diesem Prozess von nur wenigen Nanometern bis zu maximal 500 Nanometer groß werden. Sobald die Partikel diesen Bereich ver-

lassen haben, sind nur noch Größe und Morphologie der Aggregate beeinflussbar. Die spezifische Oberfläche so hergestellter Materialien liegt bei bis zu 400 m²/g.

Die Ausbildung der Flamme lässt sich durch die Art der Brennstoff- bzw. Luftzuführung beeinflussen. Wenn beide Gase bereits vorge-mischt sind, erfolgt die Flammenreaktion sehr nahe an der Brenneröffnung, so dass eine kurze homogene Flamme entsteht. Im Diffusionsfall dagegen werden Brennstoff und Luft bzw. Sauerstoff getrennt zugeführt. Die Reaktanden müssen zunächst ineinander diffundieren, bevor sie zünden können; die Flamme ist so deutlich länger [22].

Neben dem Flammentyp haben insbesondere die drei Reaktorparameter Temperaturprofil, Verweilzeit und Konzentration der Reaktionspartner eine große Bedeutung bei der Herstellung von maßgeschneiderten Partikeln. Allerdings lassen sich diese Größen nicht unabhängig voneinander einstellen, da jeder Eingriff bei der Zuführung der Medien Einfluss auf alle drei hat. Hier besteht weiterhin Forschungs- und Optimierungsbedarf.

Degussa hat einen Flammenreaktor speziell für niedrigen Druck von bis zu 20 kPa ausgelegt. Eine derartige Variante ist deshalb interessant, weil eine Minderung des Drucks einen Verdünnungseffekt bewirkt, der die Synthese von weniger aggregierten Partikeln erlaubt. Zudem lässt sich die Verweildauer nun unabhängig von der Flammentemperatur einstellen, was wiederum die Möglichkeit zu einer besseren Produktkontrolle eröffnet.



Neben dem Flammentyp haben insbesondere die drei Reaktorparameter Temperaturprofil, Verweilzeit und Konzentration der Reaktionspartner eine große Bedeutung bei der Herstellung von maßgeschneiderten Partikeln.

Abbildung 4. Reaktionsrohr eines Flammenreaktors.

Abb. 4 zeigt das mit Thermoelementen versehene Reaktionsrohr eines Flammenreaktors, der üblicherweise aus einem Brenner, dem Reaktionsrohr, einer Partikelsammeleinheit (z. B. einem Schlauchfilter) und einer Abgasreinigungsanlage (z. B. einem Alkaliwäscher) besteht.

Die in Abschnitt 3 beschriebenen Produkte werden vorwiegend über die Flammensynthese hergestellt. Das Verfahren zeichnet sich im Vergleich zu den anderen, im nachfolgenden beschriebenen Prozessen vor allem durch seine Scale-up-Fähigkeit und Flexibilität bzgl. der einzusetzenden Precursoren aus.

Heißwandreaktoren haben im Vergleich zu anderen Gasphasenprozessen einen relativ einfachen konstruktiven Aufbau und weisen moderate Prozesskennzeichen auf.

4.2 Heißwandreaktor

Heißwandssysteme verwenden rohrförmige ofenbeheizte Reaktoren zur Initiierung der Synthesereaktion [21]. Heißwandreaktoren haben im Vergleich zu anderen Gasphasenprozessen einen relativ einfachen konstruktiven Aufbau und weisen moderate Prozesskennzeichen auf. So liegen die Temperaturen im Bereich von bis zu 1700 °C. Die zur Reaktion benötigte Energie wird in einem elektrisch beheizbaren Rohrofensystem generiert und über die heißen Wände des Rohres ins System transportiert. Anordnung und Steuerung der verwendeten Heizelemente erlauben eine sehr genaue und freie Führung des Temperaturprofils. Auf Grund der externen Heizung ist die Zusammensetzung des Reaktionsgasstromes frei wählbar, so dass sowohl oxidierende als auch reduzierende und inerte Bedingungen realisiert werden können. Zusätzlich kann der Systemdruck als Prozessparameter genutzt werden.

Ein weiterer Freiheitsgrad ist die Positionierung der Precursorenzufuhr. Als Ausgangssubstanzen werden in der Regel Metallchloride oder organometallische Verbindungen eingesetzt. Die Mischung dieser Reaktanden und



Abbildung 5. Pilot-Heißwandreaktor.

die Wahl des Trägergases sind ebenfalls wichtige Parameter zur Herstellung der gewünschten Partikel. Insgesamt erfordert die Heißwandtechnik zwar einen hohen Energieaufwand, ermöglicht jedoch eine sehr präzise Prozesskontrolle und so die Produktion von Teilchen mit spezifischen Eigenschaften. Bemerkenswert ist bei diesem Verfahren vor allem das Potenzial zur Herstellung von Kompositmaterialien. Durch Dotieren und Beschichten lassen sich insbesondere Dispersionseigenschaften gezielt einstellen.

Bei dem im Rahmen des Gemeinschaftsprojekts neu erbauten Heißwandreaktor ist die heiße Zone in drei Segmente unterteilt, wodurch spezifische Temperaturprofile, verschiedene Precursor-Dosierpositionen und auch Probenahmen des Produkts während der Partikelbildung ermöglicht werden. Das Trägergas wird vorgeheizt und der Precursor durch ein kommerzielles Liquid Precursor Delivery System (LPDS) verdampft. Mit Verlassen der letzten Ofenkammer wird der Aerosolstrom gequenchet und das Material in einem Schlauchfilter gesammelt. Abb. 5 zeigt das letzte der drei seriell geschalteten Ofensegmente und die Quenschanschlüsse.

4.3 Plasmareaktor

Thermische oder heiße Plasmen befinden sich im oder nahe dem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht, d. h. die Temperatur der schweren Teilchen im Plasma und die Temperatur der Elektronen sind nahezu identisch. Charakteristisch für heiße Plasmen ist eine hohe Elektronendichte von $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Plasmen können durch Gasentladungen zwischen Elektroden, durch Mikrowellen, Laser oder Hochenergie-Partikelstrahlen oder elektrodenlose Radiofrequenz (RF) -Entladung erzeugt werden. Eine RF-Entladung kann entweder durch kapazitive oder induktive Kopplung aufrechterhalten werden. Die am meisten verbreiteten elektrischen Methoden zur Erzeugung von Plasmen sind Hochstromlichtbögen und induktiv gekoppelte Hochfrequenzentladung. Eine induktiv gekoppelte Hochfrequenzentladung wird durch ein zeitvariables magnetisches Feld mit einer Frequenz von 3 bis 30 MHz aufrecht gehalten [23.]

Heute sind Plasmadeposition zur Herstellung von Beschichtungen und Überzügen durch Plasmaspritzen, TPCVD (thermal plasma chemical vapour deposition) und TPPVD (thermal plasma physical vapour deposition) recht gebräuchliche Verfahren. Die Erzeugung von Nanopartikeln mittels thermischen Plasmen ist jedoch ein bislang noch wenig ausgewertetes Feld.

Für die Nanopartikelsynthese nutzt Degussa eine induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Entladung mit einer Frequenz von drei bis vier Megahertz zur Erzeugung der Plasmaenergie und zur Initiierung der chemischen Reaktion mit anschließender Partikelbildung. Die Hochfrequenz erzeugt 40 Kilowatt thermische Leistung und Reaktortemperaturen von bis zu 10 000 °C. Als Trägergas muss ein plasmageeignetes Gas bzw. Gasgemisch verwendet werden, z. B. Argon, Stickstoff, Luft, oder ein Wasserstoff-Argon-Gemisch. Der Precursor wird im festen oder gasförmigen Zustand über eine Lanze in die Plasmazone dosiert. Abhängig von der Zusammensetzung der Gasatmosphäre im Reaktor wird der Precursor physikalisch durch Verdampfung und Rekondensation oder chemisch zum gewünschten Produkt umgesetzt. Das Material wird über einen Zyklon oder Filter gesammelt, und das Abgas kann mit alkalischen bzw. säurehaltigen Lösungen gereinigt werden. Es können bis zu 6 Nm³/h typischer Plasmagase durchgesetzt werden. Die Verweilzeit in der heißen Zone liegt somit unter 1 s, die Abkühlraten liegen bei 10⁶ – 10⁹ K/s. Abb. 6 zeigt ein Foto des Reaktors mit optischem Zugang für messtechnische Verfahren.

Prozessvariationen, die zu unterschiedlichen Produkten führen, lassen sich durch eine Veränderung in der Dosierposition, der Plasmaleistung und/oder der Prozessgasströme erreichen. Besonderheit des Plasmaverfahrens ist die sehr eng und klar begrenzte heiße Zone, wobei die erreichbaren Temperaturen und Abkühlraten bei weitem die bei anderen Gasphasenverfahren üblichen Werte überschreiten.

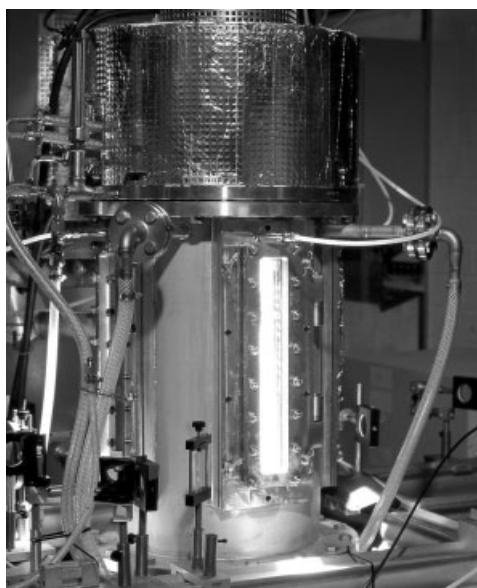


Abbildung 6. Plasmareaktor im Betrieb.

5 Produkte – Neue pyrogene Oxide

Basierend auf den Forschungsarbeiten des Projekthauses Nanomaterialien ist eine Vielzahl neuer nanostrukturierter Produkte entstanden. Hierzu gehören Zirkonoxid für Spezialkeramiken, Sensoren und Katalysatoren, Zinkoxid, das als UV-Filter in Sonnenschutzcremes und transparenten Beschichtungen genutzt werden kann, und Ceroxid, das aufgrund seiner hohen Abrasivität ideal zum Polieren von Wafern geeignet ist. Indium-Zinn-Oxid ermöglicht transparente, antistatische Beschichtungen auf Polymeroberflächen und ist darüber hinaus ein exzellenter IR-Absorber. Die Vielseitigkeit und Flexibilität der Gasphasensynthese zeigt sich einmal mehr im Kompositmaterial MagSilica[®] (Eisenoxid/Siliciumdioxid), das superparamagnetisches Verhalten zeigt.

Nach Abschluss des Projekthauses Ende 2002 hat das Degussa-interne Start-up Advanced Nanomaterials (AdNano[®]) die Weiterentwicklung dieser Produkte bis zur Marktreife und die Aufgabe der Markteinführung übernommen. Eine Ausnahme bildet Zirkonoxid, das bereits Ende 2002 einen Entwicklungsstand erreicht hatte, der eine direkte Übernahme durch den Geschäftsbereich Aerosil & Silane erlaubte.

5.1 Zirkonoxid

Die Erzeugung pyrogener Oxide mittels Flammenhydrolyse von Metallchloriddämpfen wird seit Jahrzehnten erfolgreich für die Herstellung z. B. von Kieselsäuren (AEROSIL[®]), Aluminium- und Titanoxiden eingesetzt. Die Chlorid-Precursoren stellen jedoch hohe Anforderungen an die Baumaterialien für die Reaktoren, speziell für die Verdampfungseinheit. Darüber hinaus kann der unvermeidliche Chloridgehalt im Produkt dieses für spezielle Anwendungen untauglich machen. Da hohe Temperaturen bei einer nachträglichen Entsäuerung prohibitiv sind – hohe Temperaturen sind gleichbedeutend mit einem Verlust an spezifischer Oberfläche (BET) – ist die Reduktion des Chloridgehaltes im bereits synthetisierten Produkt schwierig und kostenintensiv.

Daher werden zur Herstellung von Zirkonoxid mit niedrigem Chloridgehalt (< 500 ppm) und hoher BET (> 30 m²/g) metallorganische oder nichtchloride Salzlösungen verwendet. Der flüssige Precursor wird in den Flammenreaktor eingesprüht, wo die Umwandlung in das Oxidmaterial stattfindet (Flammen-Spraypyrolyse). Änderungen in der Zeit-Temperatur-

Die Erzeugung von Nanopartikeln mittels thermischen Plasmen ist ein bislang noch wenig ausgewertetes Feld.

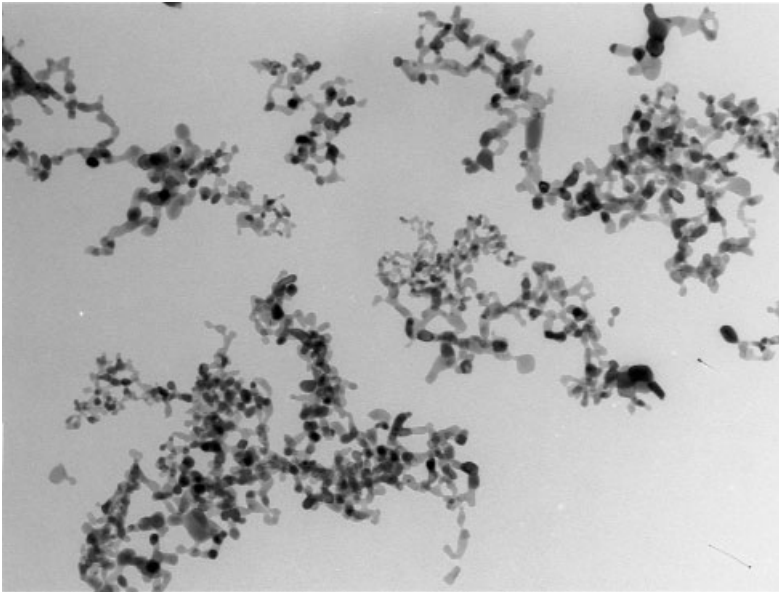


Abbildung 7. TEM-Aufnahme von EP Zirkondioxid PH mit einer BET von 74 m²/g.

Die Spraypyrolyse ermöglicht die Herstellung verschiedener Metalloxide und gemischter Metalloxid-Nanomaterialien.

Historie der Partikel in der Verbrennungszone und in den Sprühparametern führen zu unterschiedlichen Produktqualitäten, z. B. in Bezug auf die spezifische Oberfläche (BET). Die Spraypyrolyse ermöglicht die Herstellung verschiedener Metalloxide und gemischter Metalloxid-Nanomaterialien. Neben reinem Zirkonoxid können auch verschiedene Yttriumstabilisierte Formen davon (YSZ) synthetisiert werden. Die BET-Werte liegen zwischen 45 und 75 m²/g. Abb. 7 zeigt eine TEM-Aufnahme von ZrO₂ mit einer BET von 74 m²/g.

Es gibt verschiedene Anwendungsfelder für hochreines nanoskaliges Zirkonoxid. Hierzu gehören neben Spezialkeramiken auch die Dentaltechnik, Katalysatoren, keramische Membranen, Wärmedämmschichten, Gassen-

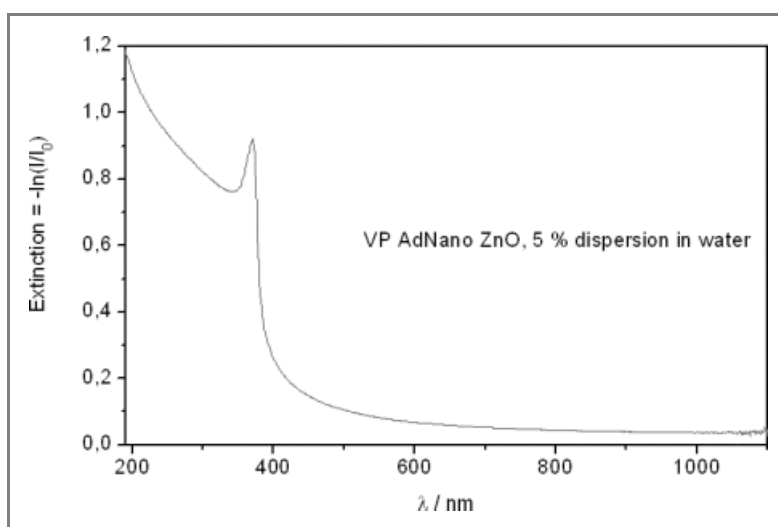


Abbildung 8. UV-VIS-Spektrum einer wässrigen Dispersion von AdNano[®] ZnO.

soren, Steckverbindungen von Lichtleitern und Poliermittel.

5.2 Zinkoxid

Transparenter UV-Schutz basiert derzeit vorwiegend auf organischen UV-absorbierenden Substanzen. Alternativ hierzu können jedoch auch mineralische, UV-filternde Materialien eingesetzt werden, die sich außerdem noch durch ihre überlegene Langzeit- und Temperaturbeständigkeit und Lebensmittel- und Pharma-Kompatibilität auszeichnen. Vor allem in der Kosmetik werden zunehmend mineralische UV-Filter eingesetzt, um auch empfindliche Haut gegen UV-Strahlung zu schützen und Langzeitschäden vorzubeugen – zuverlässig und transparent. Hier ist eine Optimierung der Partikelgröße gefragt, denn zu große Partikel „weißeln“, d. h. sie bilden einen sichtbaren weißen Film auf der Haut.

Das von Advanced Nanomaterials entwickelte pyrogene Zinkoxid (AdNano[®] ZnO) bietet aufgrund seiner nanoskaligen Strukturen (BET ca. 20 m²/g) ein hohes UV-Absorptionsvermögen bei gleichzeitiger Transparenz (s. Abb. 8).

Da UV-Schutz nicht nur in kosmetischen Anwendungen gefragt ist, ergeben sich für Zinkoxid ebenfalls viel versprechende Perspektiven als Additiv in Lacken und Beschichtungen. Bauteile, die z. B. im Außenbereich intensiver UV-Strahlung ausgesetzt sind, zeigen bei Einsatz von mineralischem UV-Schutz eine signifikant erhöhte Beständigkeit. Weitere Anwendungsfelder eröffnen sich für nanostrukturiertes Zinkoxid aufgrund seiner biostatischen und geruchsabsorbierenden Eigenschaften und seiner hervorragenden katalytischen Aktivität im Hinblick auf schwefelhaltige Gase. Im Dezember 2003 hat Advanced Nanomaterials die großtechnische Herstellung von AdNano[®] ZnO gestartet, und in 2004 konnten erste größere Mengen erfolgreich abgesetzt werden.

5.3 Ceroxid

In den letzten Jahren hat Ceroxid zunehmend Bedeutung als Abrasivmaterial bei der chemisch-mechanischen Politur (Chemical Mechanical Polishing – CMP) in der Halbleiterindustrie gewonnen. Die ultrapräzise Oberflächenbearbeitung von Wafern ist eine Schlüsseltechnologie, wenn es darum geht, Computerchips noch leistungsfähiger zu machen, und mit zunehmender Miniaturisierung der elektronischen Bauteile wächst der Bedarf

an neuen Poliermitteln, mit denen sich noch feinere Strukturen realisieren lassen.

Ceroxid, das aufgrund seiner hohen chemischen Affinität zu SiO_2 bereits seit langem in der Glasindustrie verwendet wird, kann zum Planarisieren von SiO_2 -Wafeln und hier insbesondere bei der Interlevel Dielectric (ILD-CMP) und der Shallow Trench Isolation (STI) eingesetzt werden.

Obwohl die rein mechanische Abrasivität im Vergleich zu herkömmlichen Poliermitteln wie z. B. Aluminiumoxid eher gering ist, können aufgrund der chemischen Affinität des Ceroxids zu SiO_2 hohe SiO_2 -Abtragsraten erzielt werden. Diese Eigenschaft macht Ceroxid zum idealen Poliermittel im Bereich STI-CMP, in dem hohe SiO_2 -Abtragsraten bei gleichzeitig möglichst niedrigen Siliciumnitrid-Abtragsraten gefordert sind. Für den Poliererfolg sind Partikeleigenschaften wie Morphologie, Teilchengröße, Reinheit etc. von extremer Bedeutung. Die Partikelgröße, die Kristallstruktur und das Maß an Kristallinität beeinflussen direkt die Abtragsrate oder die Rauigkeit der polierten Oberfläche. Um hohe Planaritäten zu erhalten, sind kleine Partikel und Aggregate mit einer engen Teilchengrößenverteilung vorteilhaft.

Abb. 9 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines bei Degussa Advanced Nanomaterials entwickelten Ceroxids (AdNano[®] Ceria). Die Primärpartikel sind leicht aggregiert und kristallin (s. Abb. 9). Der durchschnittliche Primärpartikeldurchmesser beträgt 8 – 15 nm. Die Aggregatgröße ist typischerweise kleiner als 200 nm. Mit AdNano[®] Ceria können geringe Rauigkeiten bei gleichzeitig hohen Abtragsraten erzielt werden. Ferner kann es aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche in verschiedenen katalytischen Anwendungen verwendet werden, z. B. in der Dieselabgaskatalyse. Die Produktion von AdNano[®] Ceria wurde 2004 erfolgreich in den großtechnischen Maßstab überführt und ermöglicht einen Marktzugang in die stark wachsende Elektronikindustrie schon in diesem Jahr.

5.4 Indium-Zinn-Oxid

Indium-Zinn-Oxid (ITO) wird im Allgemeinen zur Produktion transparenter, elektrisch leitfähiger Beschichtungen verwendet, die traditionell durch Verdampfungs- oder Sputtertechniken hergestellt werden. Allerdings ist es auch möglich, diese Schichten mittels Dispersion von nanostrukturiertem ITO-Material in organischen Lösungsmitteln, Wasser oder herkömmlichen Beschichtungsmaterialien wie

z. B. UV oder thermisch härtenden Lacken und anschließendes Applizieren durch konventionelle nasschemische Beschichtungsmethoden herzustellen, z. B. Sprüh-, Tauch- oder Gießbeschichtungen. Diese Techniken sind nicht nur preiswerter und einfacher zu handhaben als Verdampfungs- und Sputtertechniken, sondern ermöglichen darüber hinaus noch zusätzliche Bauteileigenschaften, welche die spezifischen Eigenschaften des ITO wie elektrische Leitfähigkeit, Antistatik und IR-Absorption ergänzen. So kann z. B. die Beschichtung auch mit erhöhter Kratzfestigkeit ausgestattet werden.

Die optischen und elektrischen Eigenschaften der ITO-Beschichtung sind im hohen Maße von den Beschichtungsparametern und der Zusammensetzung des Materials abhängig. Um hohe elektrische Leitfähigkeiten zu erreichen, muss die Schicht eine hohe Ladungsträgerdichte aufweisen, die durch freie Elektronen oder Sauerstoffleerstellen erzeugt wird. Allerdings muss die gewünschte hohe elektrische Leitfähigkeit (bzw. der geringe Oberflächenwiderstand) immer gegenüber der gewünschten hohen Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich abgewogen werden. Mit Hilfe nasschemischer Beschichtungstechnologien ist es heute möglich, Oberflächenwiderstände von unter 1000 Ohm/sq. (leitfähig) und Transparenzen > 80 % zu realisieren.

Das nanostrukturierte AdNano[®] ITO besitzt eine spezifische Oberfläche (BET) von ca. 45 m²/g und eine durchschnittliche Primärpartikelgröße von 12 – 20 nm. Dispersionen in Ethanol zeigen eine mittlere Partikelgröße D_{50} von ca. 70 nm. Aufgrund der kleinen Aggregate zeigen Beschichtungen mit AdNano[®] ITO gute Transparenz (> 85 %) bei sehr geringem Haze (< 1 %). Dazu kommen die ITO-charakteristischen IR-absorbierenden und antistatischen Eigenschaften ($R < 10^7$ Ohm/sq.) und eine erhöhte Kratzfestigkeit.

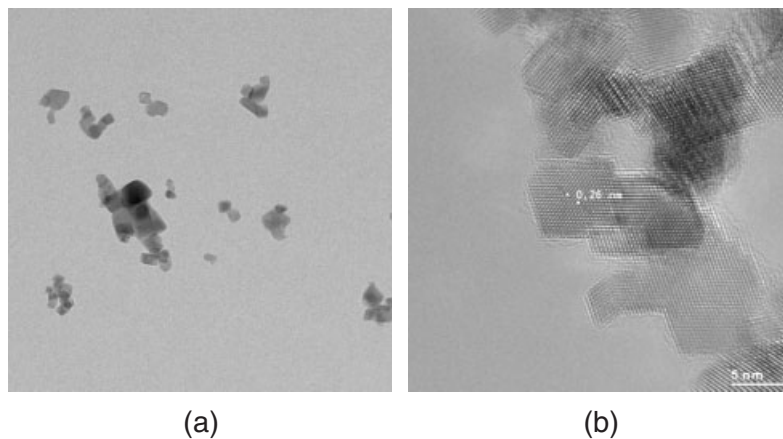


Abbildung 9. TEM-Aufnahmen von AdNano[®] Ceria.

Die ultrapräzise Oberflächenbearbeitung von Wafern ist eine Schlüsseltechnologie, wenn es darum geht, Computerchips noch leistungsfähiger zu machen.

Die optischen und elektrischen Eigenschaften der ITO-Beschichtung sind im hohen Maße von den Beschichtungsparametern und der Zusammensetzung des Materials abhängig.

ITO-Beschichtungen werden vielfach in opto-elektronischen Bauteilen eingesetzt, z. B. Flat Panel Displays, Solarzellen, Elektroden für LCD's. Weitere Anwendungsfelder sind Antistatikbeschichtungen, IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Beschichtungen, heizbare Beschichtungen für Flugzeug- oder Automobilverschiebungen und Gassensoren.

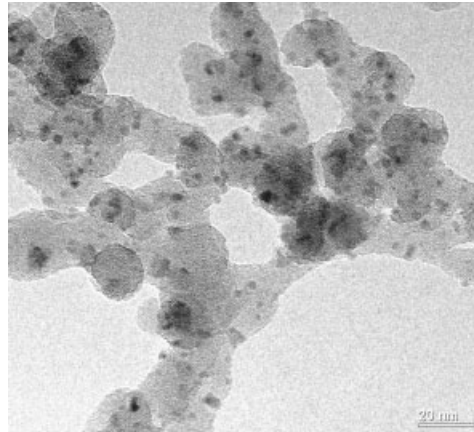
5.5 MagSilica®

Die Vielseitigkeit der Gasphasensynthese zeigt sich einmal mehr in dem neu entwickelten Nanokomposit AdNano® MagSilica® (Fe_2O_3 in SiO_2). MagSilica® verbindet die für Nanomaterialien typische große spezifische Oberfläche und hohe Reinheit mit schaltbaren magnetischen Eigenschaften. Im Flammenprozess werden nanometergroße, magnetische Eisenoxidkristalle isoliert voneinander in einer Siliciumdioxidmatrix eingeschlossen. Die Matrix sorgt für die chemische und thermische Beständigkeit der Eisenoxidkristalle sowie für deren räumliche Trennung. Aufgrund der Winzigkeit der Kristalle reicht die innere thermische Energie aus, um eine bleibende Ausrichtung der magnetischen Momente in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes zu

verhindern. In einem Feld jedoch lässt sich das Material wirksam magnetisieren, so dass superparamagnetisches Verhalten resultiert. MagSilica® ist somit mit einem „schaltbaren“ Magnetismus ausgestattet (s. Abb. 10).

Das Anwendungspotenzial von MagSilica® wird derzeit evaluiert. Ein wirtschaftlich sinnvoller Einsatz zeichnet sich ab als Additiv in Klebstoffen, die mittels elektromagnetischer Felder gehärtet und wieder gelöst werden können. Klebstoffe, die MagSilica® enthalten, lassen sich über ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld erwärmen. Sie härten so einerseits deutlich schneller aus als konventionelle Produkte. Andererseits können solche Klebungen durch punktgenaue Erwärmung wieder gelöst werden. Auf diese Weise lässt sich die Klebeverbindung wieder „abschalten“. Auch wärmeempfindliche Bauteile, bei denen der Einsatz thermisch härtender, einkomponentiger Klebstoffe normalerweise ausgeschlossen ist, könnten mit MagSilica®-modifizierten Klebstoffen ohne Schädigung verklebt werden. Insbesondere in der Automobilindustrie, in der zunehmend Klebetechniken eingesetzt werden, könnten Kleber, die „auf Knopfdruck“ ihre Klebekraft wieder verlieren, die heutigen Probleme beim Recycling lösen. Weiterhin könnte MagSilica® eine Zukunft in der Produktion magnetorheologischer Fluide finden.

Gestützt auf die Grundlagenforschung, die detaillierte Analyse von Partikelgröße und Morphologie sowie ein gutes Verständnis der Mechanismen der Partikelbildung ist es möglich, Reaktoren maßgeschneidert zu konstruieren und die Prozesse präzise zu steuern.



(a)



(b)

Abbildung 10. TEM-Aufnahme von MagSilica® und magnetorheologische Flüssigkeit angezogen durch ein elektromagnetisches Feld.

6 Von der Partikelsynthese zum Geschäft

In der dreijährigen Laufzeit des Projekthauses wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Entwicklung von Gasphasenreaktionen und nanoskaligen Materialien mit Erfolg versprechenden wirtschaftlichen Perspektiven erzielt [24, 25]. Gestützt auf die Grundlagenforschung, die detaillierte Analyse von Partikelgröße und Morphologie sowie ein gutes Verständnis der Mechanismen der Partikelbildung ist es möglich, Reaktoren maßgeschneidert zu konstruieren und die Prozesse präzise zu steuern. Das Resultat sind technische Innovationen hinsichtlich neuer Syntheserouten und neuer Formen von Nanomaterialien mit anforderungsspezifischen Charakteristika, die gezielte Leistungsvorteile für spezifische Anforderungen bieten. Die Entwicklung solcher technischer Innovationen bildet jedoch nur den ersten Schritt auf dem Weg zur erfolgreichen Vermarktung neuer nanoskaliger Produkte. Die nächste Herausforderung liegt darin, die Märkte und Anwendungen aufzudecken und zu entwickeln, die von dieser Technologie profitieren können. In der Praxis erfordert dies

fokussierte und gezielte Anstrengungen in Marketing und Anwendungstechnologie, verbunden mit der Bereitschaft und Fähigkeit, das Produkt exakt den Anforderungen des Kunden anzupassen.

Degussa hat daher das Projekthaus Nanomaterialien im Jahr 2003 in das interne Start-up Advanced Nanomaterials überführt, um die wirtschaftliche Verwertung der entwickelten Technologien und Produkte voranzutreiben. Die entstandenen Produkte mit verbesserten Eigenschaften sollen auf den Markt gebracht und gleichzeitig die Entwicklung neuartiger Multifunktionsmaterialien vorangetrieben werden.

6.1 Science to Business – Ein neues Konzept für nanotechnologische Innovationen

Innovation entsteht in einem Prozess, in dem Ideenbildung, Erforschung der wissenschaftlichen Grundlagen, anwendungsorientierte Forschung und die Entwicklung marktfähiger Produkte zusammenspielen. Wissenschaft und Wirtschaft müssen deshalb neue, effizientere Formen der Zusammenarbeit finden, um die Innovationskraft in Deutschland und Europa zu verbessern und mit dem internationalen Wettbewerb dauerhaft mithalten zu können. Ziel muss es sein, neueste wissenschaftliche Erkenntnisse schnell und effizient in erfolgreiche Produkte umzusetzen.

Hier setzt das Science-to-Business-Konzept an, das durch eine enge Vernetzung von Wissenschaft und Wirtschaft die Entwicklungszeiten deutlich verkürzen will. Es beruht auf der vertikalen Integration aller F&E-Aktivitäten und Ressourcen entlang der Wertschöpfungskette. Sämtliche Aktivitäten und Ressourcen – von der Grundlagenforschung über die Produktentwicklung bis hin zur Pilotproduktion – werden unter einem Dach in speziell dafür eingerichteten Zentren zusammengefasst, in denen die internen und externen Partner gemeinsam an den Projekten arbeiten. Universitäre Grundlagenforschung und industrielles Umsetzungs-Know-how gepaart mit der Dynamik und den Hochtechnologien von Start-up-Unternehmen bilden so die Plattform für gemeinsame Entwicklungen unter einem Dach (s. Abb. 11) [26].

Wissenschaftler der Degussa arbeiten im neuen Science-to-Business-Center Nanotronics in Marl disziplin- und branchenübergreifend mit Hochschulforschern, Zulieferern und Kunden zusammen. Im Sinne einer Systementwicklung wird die gesamte Prozesskette der Nanotechnologie abgebildet – von der Grund-

lagenforschung zur Herstellung neuer Rohstoffe mit besonderen Eigenschaften über die dazugehörigen Produktionsverfahren und die Entwicklung von Verarbeitungs- und Veredelungsschritten bis hin zur Endanwendung. Mitarbeiter von Hochschulen und Forschungsinstituten werden projektweise mehrere Monate bis zu einigen Jahren in dem Center arbeiten. Die Kooperation entlang der Wertschöpfungskette ermöglicht, dass wissenschaftliches Know-how schnell in marktreife Produkte und Technologien umgesetzt wird. Science-to-Business Nanotronics vereinigt so exzellente wissenschaftliche Expertise mit Anwendungs-Know-how und der optimalen Infrastruktur eines modernen Chemiestandorts. Gleichzeitig stärkt das neue Center die praxisnahe wissenschaftliche Ausbildung, da das gewonnene Know-how unmittelbar an die beteiligten Hochschulen und Forschungseinrichtungen zurückfließt.

Die Labor- und Technikumseinrichtungen des Centers sind auf die zentrale Technologieplattform Nanotronics ausgerichtet und umfassen alle Stufen der Wertschöpfungskette von den chemischen Rohstoffen bis zu den Produkten der Endkunden. Vom ersten Versuch im Labor bis zur Pilotfertigung im Technikum sind Apparate und Maschinen zur Herstellung und Charakterisierung von funktionalisierten Nanomaterialien, Dispersionen und Formulierungen, Hybrid- und Kompositmaterialien, funktionalen Schichten, Halbzeugen und Demonstratoren vorgesehen.

Die nächste Herausforderung liegt darin, die Märkte und Anwendungen aufzudecken und zu entwickeln, die von dieser Technologie profitieren können.

Ziel muss es sein, neueste wissenschaftliche Erkenntnisse schnell und effizient in erfolgreiche Produkte umzusetzen.

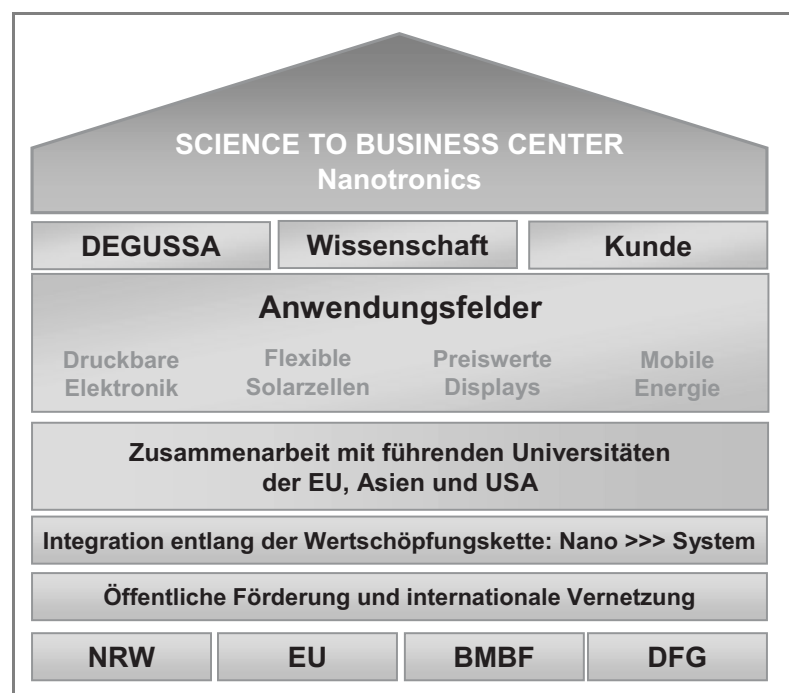


Abbildung 11. Konzept „Science to Business Nanotronics“.

Degussa investiert innerhalb der nächsten vier Jahre 50 Millionen Euro in das neue Forschungszentrum und seine etwa 100 Arbeitsplätze. Die Projekte werden zudem vom Land Nordrhein-Westfalen gefördert und von der Europäischen Union co-finanziert; auch eine Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) wird angestrebt. Darüber hinaus arbeitet das Science-to-Business-Center Nanotronics eng mit dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Graduiertenkolleg „Disperse Systeme für Elektronikanwendungen“ der Universität Erlangen-Nürnberg zusammen.

6.2 Science to Business – Projekte zur Anwendungsentwicklung

Zu den ersten Projekten des Science-to-Business-Centers Nanotronics gehören unter dem Schwerpunkt „Mobile Energie“ neuartige Materialien und Systeme, die die Sicherheit und Leistung von Lithium-Ionen-Batterien erhöhen und somit den Einsatz im Fahrzeugbereich, insbesondere für Hybrid-Antriebe, ermöglichen. Alternative Funktionsmaterialien für druckbare Low-cost-Elektronik, die auf halbleitenden Nanopartikeln basieren, gehören ebenfalls zu den Erfolg versprechenden Entwicklungszielen. Auf derselben Technologieplattform werden kostengünstige Alternativen für transparente leitfähige Schichten entwickelt, beispielsweise für die Anwendung in flexiblen Displays. Maßgeschneiderte Nanomaterialien haben das Potenzial, sowohl Kosten als auch Leistung der transparenten Elektroden signifikant zu verbessern.

Gemeinsames Kennzeichen der zu entwickelnden Nanotronics-Technologien sind

Schichten, in denen partikuläre Nanomaterialien entweder als poröse Systeme oder eingebettet in einer Matrix eine elektrische Funktion besitzen. Hier spielen Transportmechanismen von Elektronen und Ionen in den Nanopartikeln selbst, insbesondere aber zwischen den Grenzflächen sowie in einer kontinuierlichen Matrix eine Rolle. Neben der räumlichen Anordnung von Nanopartikeln in einer Matrix und der Frage der Perkolation sind die Konsistenz und der Aufbau der spezifischen Grenzflächen der verwendeten Materialien von entscheidender Bedeutung. Bei der Entwicklung von Schichten für Batterie- oder Brennstoffzellen sind neben elektrischen Eigenschaften auch die mikromechanischen Beanspruchungen der verwendeten nanoskaligen Systeme wichtig. Dadurch kommt es zu hoch komplexen Systemen, die abgestimmt und optimiert werden müssen. In vielen Fällen muss durch ein geeignetes Grenzflächenmanagement der Übergang zwischen verschiedenen Partikeln zielgerichtet gesteuert werden, was z. B. durch geeignete Additive oder durch ein Tempern der Schichten erreicht werden kann (s. Abb. 12).

6.2.1 Druckbare elektronische Schaltungen

Alternative Funktionsmaterialien für Low-cost-Elektronik basieren auf halbleitenden Nanomaterialien. Dafür prädestiniert sind insbesondere intrinsisch leitfähige und dotierte Nanopartikel. Durch maßgeschneiderte Funktionalisierung bzw. Oberflächenmodifikation ermöglichen sie es, Schichten und Strukturen zu drucken, die für den Aufbau von Leiterbahnen und elektronischen Mikro-Bauelementen genutzt werden können.

Neuartige, halbleitende Nanopartikel wie zum Beispiel nanoskaliges Silicium haben das Potenzial für eine Anwendung in der Elektronik. Ausgehend von der Partikelsynthese sind grundlegende Fragen der Charakterisierung, Modifizierung und Stabilisierung, der Formulierung und Beschichtung bis hin zur Applikation zu bearbeiten. Durch den Druck geeigneter Nanopartikelsysteme sollen elektronische Bauteile für preiswerte Elektronikanwendungen bis hin zur Wegwerfelektronik realisiert werden. Eine solche anorganische Billigelektronik sollte mit der klassischen Silicium-Mikrotechnologie vergleichbare mechanische und chemische Stabilitäten erreichen und außerdem noch weitaus kostengünstiger zu produzieren sein. Ein Erfolg versprechendes Entwicklungsziel sind preiswerte Funketiketten, so genannte RFID-Tags (Radio Frequency Identification Tags), für Waren aller Art, die an

Maßgeschneiderte Nanomaterialien haben das Potenzial, sowohl Kosten als auch Leistung der transparenten Elektroden signifikant zu verbessern.

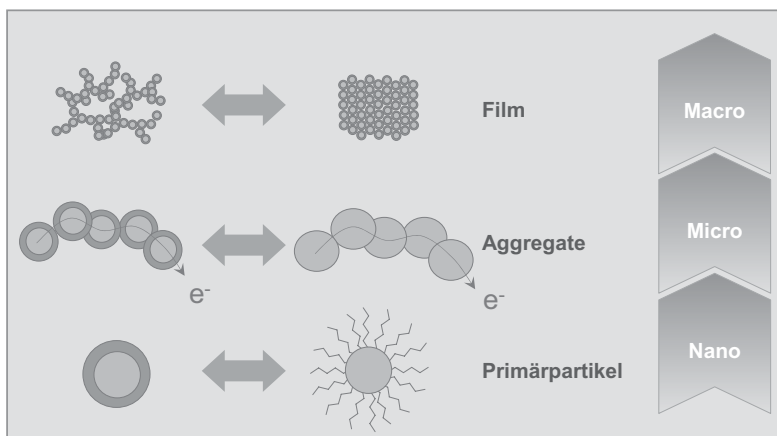


Abbildung 12. Wissenschaftliche Herausforderungen: Von Partikeln zu perfekten Filmen.

der Supermarktkasse automatisch in Millisekunden gelesen werden können.

6.2.2 Neuartige transparente leitfähige Schichten für kostengünstige Displays

Für die Herstellung von neuartigen Displays werden kostengünstige Alternativen zu den gesputterten transparenten leitfähigen Oxiden gesucht. Maßgeschneiderte Nanomaterialien, wie z. B. nanostrukturiertes Indium-Zinn-Oxid (ITO, s. o.), haben das Potenzial, sowohl Kosten als auch Leistung von transparenten Elektroden signifikant zu verbessern. Dieses ambitionierte Ziel soll durch das Zusammenspiel von neuen Drucktinten und Dispersionen mit speziellen Drucktechniken oder Rolle-zu-Rolle-Prozessen erreicht werden. Hier bringt Degussa Forschungsergebnisse und eigenes Know-how ein, das mit Partnern aus der Beschichtungs- und Elektronikindustrie rasch zu neuen Produkten umgesetzt werden soll.

6.2.3 Systeme für transportable Hochleistungsenergiespeicher

Aus Mobiltelefonen, Notebooks und Digitalkameras sind sie schon nicht mehr wegzudenken: leistungsfähige Lithium-Ionen-Batterien, die hohe Spannung mit großer Energiedichte kombinieren und wegen ihrer geringen Neigung zur Selbstentladung ausgesprochen langlebig sind. Dies sind beste Voraussetzungen, um auch als Großbatterie in modernen Elektro- und Hybridfahrzeugen eingesetzt zu werden. Doch in der Praxis blieb der Batterie diese Anwendung bisher verwehrt, da sie thermisch wenig belastbar ist und empfindlich auf Überladungen reagiert.

Im Auto gelten hinsichtlich der Batteriesysteme besondere Ansprüche an Sicherheit, Stabilität und Effizienz, die von Lithium-Ionen-Batterien bislang noch nicht erfüllt werden. Ein Hauptproblem ist die Brennbarkeit der Batterie beispielsweise infolge von Fehlbedienung. Im Science-to-Business-Center Nanotronics werden neue Hochleistungs-Anoden- und -Kathodenmaterialien und Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien erforscht und entwickelt. Die Idee besteht darin, nanopartikuläre Systeme, nanostrukturierte Systeme und funktionale Nanoschichten mit neuen Ansätzen, z. B. der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyte, so zu verknüpfen, dass sowohl Sicherheit als auch Leistung des Systems Batterie verbessert werden. Zu den ersten Projekten gehören daher neuartige Materialien und Systeme, die die Sicherheit und Leistung von Lithium-Ionen-Batterien

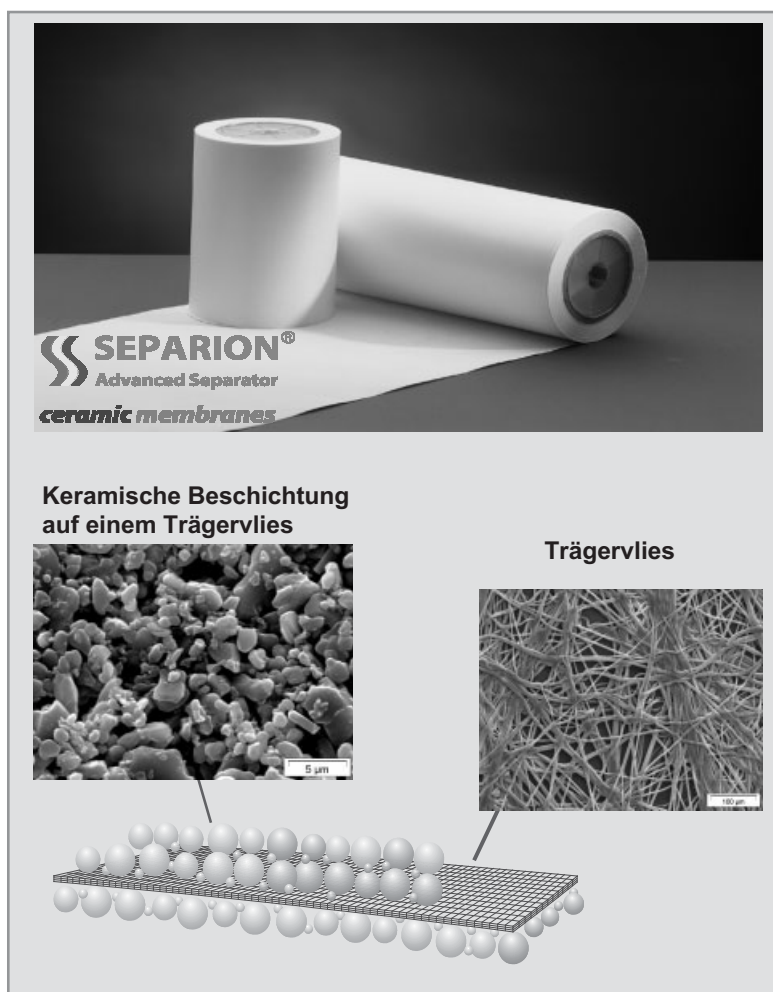


Abbildung 13. Keramikseparion®-Separator: REM und schematische Darstellung.

erhöhen und somit den Einsatz im Fahrzeugbereich, insbesondere für Hybrid-Antriebe, ermöglichen.

Als erstes Produkt aus diesem Bereich hat Creavis neue nanostrukturierte keramische Separatoren mit dem Markennamen SEPARION® entwickelt, die die Nachteile der konventionellen Polymerseparatoren ausmerzen.

Kommerziell erhältliche Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien verlieren oberhalb von 140 °C ihre Temperaturstabilität und können von selbst brennen. Auch ihre Benetzbarkeit mit den flüssigen Elektrolyten ist insbesondere bei tiefen Temperaturen stark eingeschränkt. Die neuen nanostrukturierten SEPARION®-Separatoren besitzen verglichen mit den herkömmlichen Polymerseparatoren viele Vorteile, da sie aus einem keramisch beschichteten Vlies bestehen. Dieser Kompositwerkstoff ist temperaturstabil, wird von flüssigen Elektrolyten gut benetzt und hält lange. Die keramische Komponente besteht aus einer speziellen Mischung von nanopartikulären Aluminium-, Zirkon- und Siliciumoxiden. Die

Im Auto gelten hinsichtlich der Batteriesysteme besondere Ansprüche an Sicherheit, Stabilität und Effizienz, die von Lithium-Ionen-Batterien bislang noch nicht erfüllt werden.



Andreas Gutsch leitet seit April 2002 den Degussa Bereich Creavis Technologies & Innovation als strategische Forschungs- und Geschäftsentwicklungseinheit mit ca. 160 Mitarbeitern – mit dem Ziel, zukunftsorientierte Technologieplattformen zu entwickeln und neue Geschäfte in den Marktsegmenten Biotechnologie, funktionale Polymere und Nanomaterialien aufzubauen. Er studierte Chemieingenieurwesen und promovierte auf dem Gebiet „Dynamik nanoskaliger Aerosole“ an der Universität Karlsruhe. Gutsch

gehört mehreren Gutachtergremien der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Bundesministerium für Bildung und Forschung an, ist als Fachgutachter für das Land Nordrhein-Westfalen tätig und berufenes Mitglied mehrerer wissenschaftlicher Organisationen. Gutsch hat 24 Patentanmeldungen eingereicht und mehr als 45 Veröffentlichungen in internationalen Journalen.



Johannes Averdung ist seit Oktober 2003 als R&D-Manager in der Gruppe Exploration & Validation des Degussa Bereichs Creavis Technologies & Innovation tätig und im Rahmen der Science-to-Business Nanotronics-Aktivitäten verantwortlich für die Koordination öffentlich geförderter Projekte. Er studierte Chemie an der Universität Münster und an der Universität Kiel. Im Anschluss an seine Promotion am Organisch-chemischen Institut Münster war Averdung als Trainee bei der Degussa, damals Hüls

AG, in Forschung und Entwicklung tätig. 1998 wechselte er in den Bereich Innovations-Monitoring der Creavis und war dort u. a. für die Identifizierung neuer Geschäftsoptionen, die Prozessentwicklung im Bereich Technologie-Frühaufklärung sowie für den Auswahlprozess für konzernfinanzierte Projekte verantwortlich.



Heike Mühlenweg ist seit 2003 bei Degussa Advanced Nanomaterials verantwortlich für das Controlling. Sie studierte Verfahrenstechnik an der TU Clausthal. Im Anschluss an ihre Promotion 1996 forschte sie im Rahmen eines Postdoc-Stipendiums der Deutschen Forschungsgemeinschaft am Department of Mechanical and Aerospace Engineering der Arizona State University, Tempe, USA. Seit 1998 ist sie Mitarbeiterin der Degussa, wo sie sich im Servicebereich Verfahrenstechnik & Engineering zunächst

an der University of Cincinnati, Cincinnati, USA, und ab 1999 in Hanau-Wolfgang mit der Partikelbildung in der Gasphasensynthese beschäftigte. 2000 wechselte sie in das Projekthaus Nanomaterialien und war dort unter anderem für die Koordination des DFG-Verbundprojekts sowie für Projektierung, Aufbau und Betrieb eines Heißwandreaktors verantwortlich.

Kombination von Vlies und Keramik ist hauchdünn und so flexibel, dass sie sich zu Folien wickeln lässt (s. Abb. 13).

Die Neuentwicklung von Creavis Technologies & Innovation verbessert nicht nur die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien, sondern vereinfacht durch die hervorragende Benetzbarkeit auch das Herstellungsverfahren [27, 28]. Zusätzlich kann der keramische Separator mit einem Abschaltmechanismus ausgestattet werden, der den Ionenfluss bei einer definierten Temperatur unterbricht und damit ein zu starkes Aufheizen der Batterie verhindert. Die Keramikbeschichtung wird kontinuierlich auf das Vlies aufgebracht und gesintert. Diese Technologie einer Endlosfertigung, die Energie und Kosten spart, hat Degussa mit rund 25 Patenten abgesichert.

In Japan, Korea und China, den führenden Herstellerländern für Konsumerelektronik, aber auch in Europa hat SEPARION® große Resonanz gefunden. Wegen des großen Marktinteresses speziell aus Japan, dem Technologieführer für Lithium-Ionen-Batterien, investiert Creavis in eine neue Anlage, mit der die momentane Produktionskapazität verzehnfacht wird. Damit wird ein wichtiger Schritt von der Pilot- zur Serienfertigung vollzogen.

7 Schlussfolgerung

Die Gasphasensynthese ist ein leistungsfähiges Verfahren für die Produktion einer Vielzahl von nanoskaligen Materialien mit definierten physikalischen und chemischen Eigenschaften im technischen Maßstab. Die Ergebnisse von Grundlagenuntersuchungen und der detaillierten Analyse von Partikelgrößen und Morphologien, verbunden mit einem tiefen Verständnis der Mechanismen der Partikelbildung, ermöglichen heute die maßgeschneiderte Auslegung von Reaktoren und eine präzise Produktsteuerung mithilfe zielgerichteter Prozesskontrolle. Als technische Innovationen resultieren neue Syntheserouten und neue Formen von nanostrukturierten Materialien mit definierten, am Kundennutzen orientierten Eigenschaften. Derartige Nanomaterialien zeichnen sich durch ausgeprägte Leistungsvorteile im Hinblick auf spezifische Anwendungen aus.

Neuartige Nanomaterialien als Ergebnis der Technologieentwicklung sind jedoch nicht hinreichend für einen wirtschaftlichen Erfolg: Für marktfähige Produktinnovationen müssen im nächsten Schritt die Märkte und Anwendungen aufgedeckt und entwickelt werden, die von dieser Technologie profitieren können. In der Praxis erfordert dies fokussierte und gezielte Anstrengungen in Marketing und Anwen-

dungstechnologie, verbunden mit der Fähigkeit, das nanotechnologische Produkt exakt den Anforderungen der Kunden anzupassen. Eine Antwort auf diese Anforderung sind spezielle Organisationsformen in der chemischen Industrie, wie z. B. die internen Start-ups der Degussa, die die Aufgabe haben, Erfolg versprechende Geschäftsstrategien für nanotechnologische Produktinnovationen zu erarbeiten und mit Hilfe von Partnerschaften und Kooperationen am Markt umzusetzen.

Weiterhin ist für die erfolgreiche Technologieentwicklung in der Nanotechnologie eine enge Verknüpfung von Grundlagenforschung und industrieller Anwendungsentwicklung essentiell. Es sind daher neue Konzepte erforderlich, die es ermöglichen, die Lücke zwischen wissenschaftlicher Erkenntnis und Entwicklung marktfähiger Produkte zu schließen. Um die Zusammenarbeit mit Hochschulen und industriellen Kooperationspartnern zu intensivieren, bündelt beispielsweise Degussa im neuen Science-to-Business-Center Nanotronics gemeinsame Aktivitäten zur Entwicklung innovativer Systemlösungen auf Basis nanoskaliger Materialien für Elektronikanwendungen. Dabei wird die Prozesskette von der Grundlagenentwicklung bis hin zur Anwendung abgebildet. Ziel ist es, die Entwicklungszeit von der Erfindung bis zum verkaufsfähigen Produkt deutlich zu verkürzen. Mit dem Konzept Science-to-Business geht Degussa neue Wege zur Integration von Wissenschaft und Wirtschaft. Sowohl die Chemie als auch die Nanotechnologie haben Querschnittscharakter, ihr wichtigster Erfolgsfaktor ist die Vernetzung. Das neue Konzept integraler Systementwicklung wird daher in Zukunft für die Spezialchemie unverzichtbar sein.

Eingegangen am 11. Juli 2005 [CIT 0116]

Formelzeichen/Abkürzungen

BET	[m ² /g]	spezifische Oberfläche
CFD		numerische Strömungsdynamik
DFG		Deutsche Forschungsgemeinschaft
ITO		Indium-Zinn-Oxid
LPDS		Liquid Precursor Delivery System
RF		Radiofrequenz
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
TPCVD		Thermal Plasma Chemical Vapour Deposition
TPPVD		Thermal Plasma Physical Vapour Deposition

Dr. Andreas Gutsch

(andreas.gutsch@degussa.com),

Dr. Johannes Averdung,

Dr. Heike Mühlenweg,

Degussa AG, Paul-Baumann-Straße 1,
D-45764 Marl, Germany.

Literatur

- [1] P. Ottersbach et al., *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 54. DOI: 10.1002/ciuz.200400336.
- [2] *Nanotechnologie erobert Märkte, Perspektiven und Handlungsfelder für das nächste Jahrzehnt*, Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Berlin **2004** (http://www.bmbf.de/pub/zukunftsoffensive_nanotechnologie.pdf).
- [3] G. D. Ulrich, *Combust. Sci. Technol.* **1971**, 47, 4.
- [4] S. E. Pratsinis, S. Vemury, *Powder Technol.* **1996**, 88, 267.
- [5] T. T. Kodas, M. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, New York, Weinheim **1999**.
- [6] D. W. Schaefer, A. J. Hurd, *Aerosol Sci. Technol.* **1990**, 12, 876.
- [7] S. E. Pratsinis, P. T. Spicer, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53, 1861.
- [8] N. A. Fuchs, *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press, Oxford **1964**.
- [9] W. C. Hinds, *Aerosol Technology – Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley & Sons, New York **1999**.
- [10] W. Koch, S. K. Friedlander, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 140, 419.
- [11] T. Johannessen, S. E. Pratsinis, H. Livbjerg, *Chem. Eng. Sci.* **2000** 55, 177.
- [12] D. Ramkrishna, *Population Balances – Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*, Academic Press, London **2000**.
- [13] H. Mühlenweg, A. Gutsch, A. Schild, S. E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 17, 2305.
- [14] F. E. Kruis, K. A. Kusters, B. Scarlett, S. E. Pratsinis, *Aerosol Sci. Technol.* **1993**, 19, 514.
- [15] A. Schild, A. Gutsch, H. Mühlenweg, S. E. Pratsinis, *J. Nanopart. Res.* **1999**, 1, 305.
- [16] O. I. Arabi-Katbi, S. E. Pratsinis, P. W. Morrison, C. M. Megaridis, *Combust. Flame* **2001**, 124, 560.
- [17] Degussa (H. Klöpfer), *DE 762 723*, **1942**.
- [18] Degussa, *Schriftenreihe Pigmente*, Paper No. 11, Frankfurt **1992**.
- [19] Degussa, *Schriftenreihe Pigmente*, Paper No. 56, Frankfurt **1990**.
- [20] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A23, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1993**, 635.
- [21] T. T. Kodas, M. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, New York, Weinheim **1999**.
- [22] R. M. Fristrom, *Flame Structure and Processes*, Oxford University Press, Oxford **1995**.
- [23] I. B. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal Plasmas – Fundamentals and Applications*, Vol. 1, Plenum Press, New York **1994**, 1.
- [24] A. Gutsch et al., *KONA* **2002**, 20, 24.

Ziel ist es, die Entwicklungszeit von der Erfindung bis zum verkaufsfähigen Produkt deutlich zu verkürzen.

- [25] A. Gutsch, H. Mühlenweg, Customized Ultrafine Particles – Synthesis, Conditioning and Application, in *Handling of Highly Dispersed Powders* (Eds: E. Müller, C. Oestreich), Shaker Verlag, Aachen 2004.
- [26] J. Averdung, J. Tarabocchia, A. Gutsch, *NanoS*, 2004, 8, 407.
- [27] V. Hennige et al., Separion[®] – New Ceramic Separator for Large Scale Lithium Nickel Cobalt Oxide based Batteries, *Meeting Abstracts IMLB12 – 12th International Meeting on Lithium Batteries*, Nara, Japan, 2004, Abs. 407.
- [28] V. Hennige et al., SEPARION[®] – New Ceramic Separator for Large Scale Lithium Manganese Oxide Based Batteries, *Meeting Abstracts IMLB12 – 12th International Meeting on Lithium Batteries*, Nara, Japan, 2004, Abs. 408.