

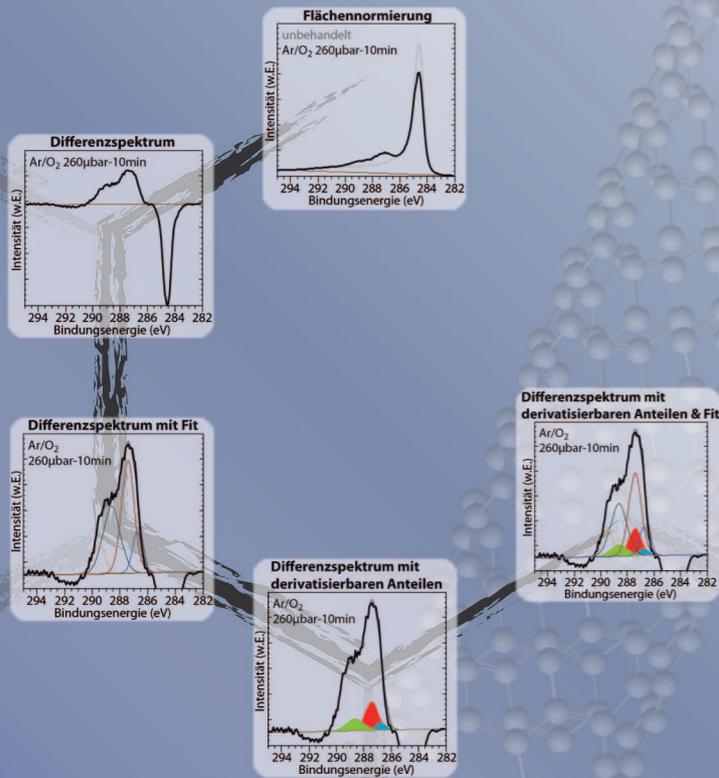
Peer Nicolas Zschoerper

# Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes mittels technischer Niederdruckplasmen

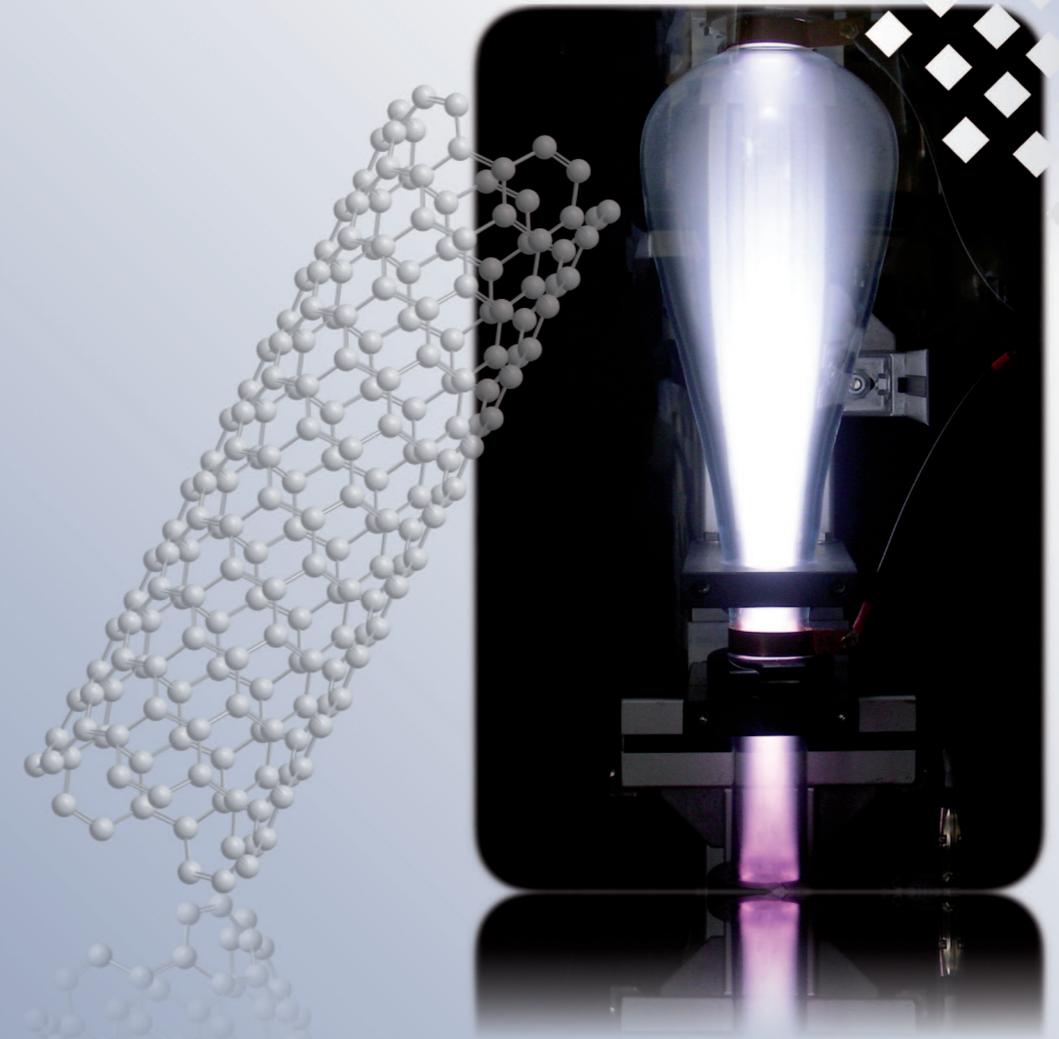
Zschoerper

Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNTs) sind ein Nanomaterial mit außerordentlichen Eigenschaften wie eine geringe, mit Polymeren vergleichbare Dichte, hohe mechanischen Kennwerte und elektrische Leitfähigkeit, Temperaturstabilität und Wärmeleitfähigkeit. Da sie jedoch zudem chemisch weitgehend inert und in den meisten Substanzen nicht oder kaum dispergierbar sind, ist zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit sowie für die Bewerkstelligung einer Phasenadhäsion eine Modifizierung ihrer Oberfläche erforderlich.

Die vorliegende Abhandlung entstand in enger Zusammenarbeit der Universität Stuttgart (Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, IGVT) mit dem Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB). Sie beschreibt plasmachemische Methoden zur Erzielung einer solchen Modifizierung und deren Vorteile gegenüber konventionellen nasschemischen Varianten. Auf Basis von in diesem Zusammenhang erstmalig entwickelten spezifischen und semi-quantitativen Nachweismethoden konnten Abhängigkeiten der Oberflächensatzensetzung von den Plasmaprozessparametern Prozessgas, Behandlungsdauer, Druck und Leistung ermittelt und entsprechende Optima zur bevorzugten Generierung bestimmter Oberflächenfunktionalitäten erarbeitet werden. Mittels fluiddynamischer Modellierung und experimentellen Untersuchungen wurde ferner ein Plasmareaktor zur direkten Modifizierung pulverförmigen Materials entwickelt, der bisherige Systeme hinsichtlich Effizienz, Skalierbarkeit und Prozessintegrierbarkeit signifikant übertrifft. Schließlich wurde in weiterführenden Anwendungsversuchen die Wirksamkeit der durchgeführten Modifizierungen nachgewiesen, wobei neben einer besseren Dispersion insbesondere eine wesentlich verbesserte Phasenadhäsion erreicht wurde.



Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes  
 mittels technischer Niederdruckplasmen



# **OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON CARBON NANOTUBES MITTELS TECHNISCHER NIEDERDRUCKPLASMEN**

von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Peer Nicolas Zschoerper**  
aus Stuttgart

**Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth**

**Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser**

**Tag der mündlichen Prüfung: 13.09.2010**

**Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik  
der Universität Stuttgart**

**2010**

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-86853-685-0

© Verlag Dr. Hut, München 2010  
Sternstr. 18, 80538 München  
Tel.: 089/66060798  
[www.dr.hut-verlag.de](http://www.dr.hut-verlag.de)

Die Informationen in diesem Buch wurden mit großer Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verlag, Autoren und ggf. Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für eventuell verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der Vervielfältigung und Verbreitung in besonderen Verfahren wie fotomechanischer Nachdruck, Fotokopie, Mikrokopie, elektronische Datenaufzeichnung einschließlich Speicherung und Übertragung auf weitere Datenträger sowie Übersetzung in andere Sprachen, behält sich der Autor vor.

1. Auflage 2010

**Meiner Familie**



„Das gute Gelingen ist zwar nichts Kleines,  
fängt aber mit Kleinigkeiten an.“

*Sokrates*



## Zusammenfassung

Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNTs) sind ein Nanomaterial, welches durch seine geringe, mit Polymeren vergleichbare Dichte, seine hohen mechanischen Kennwerte und Eigenschaften wie eine hohe elektrische Leitfähigkeit, Temperaturstabilität und Wärmeleitfähigkeit prädestiniert dafür ist, in neuen, multifunktionalen Verbundwerkstoffen zum Einsatz zu kommen. Solche Verbundwerkstoffe könnten dem wachsenden Anspruch an die Energieeffizienz und Leistungsfähigkeit von Produkten in Bereichen wie dem Automobilbau, der Luft- und Raumfahrt sowie bei der Energiewandlung gerecht werden. Die dabei für Karosseriebauteile, Flugzeugrümpfe, Rotoren o.ä. gewünschten Eigenschaften wie geringe Dichte bei gleichzeitig hoher Steifigkeit und möglichst freier Formgestaltung sind häufig nur noch mit polymeren Verbundwerkstoffen zu erreichen. Zur Integration weiterer Funktionen wie Leitfähigkeit, Lackierbarkeit oder Flammenschutz sind meist zusätzliche Additive erforderlich. Da die Füll- oder Verstärkungsstoffe allerdings in der Regel höhere Dichten aufweisen als die polymere Matrix, hat der Füllgrad einen direkten Einfluss auf die Energieeffizienz des Verbundwerkstoffes. Nanomaterialien können hier als Füll- oder Verstärkungsstoff auch schon bei geringen Füllgraden hohe Leistungen erzielen und weisen darüberhinaus oft noch weitere Eigenschaften wie die vorgenannten auf, so dass ein Zusatz von Additiven ggf. nicht mehr nötig ist. Da Carbon Nanotubes jedoch chemisch weitgehend inert und in den meisten Substanzen nicht oder kaum dispergierbar sind, ist zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit sowie für eine Faser-Matrix-Haftung daher eine Oberflächenmodifizierung der CNTs erforderlich.

Die nasschemische Oberflächenmodifizierung von CNTs erfordert recht aggressive Bedingungen wie konzentrierte oxidierende Säuren, welche entsprechend hohe Anforderungen an die Prozessbauteile mit Medienkontakt stellen und letztlich auch neutralisiert und entsorgt werden müssen. Die Plasmachemie bietet hier einen alternativen und zudem trockenen Prozess, der zumeist nur unbedenkliche Prozessgase oder geringe Monomermengen erfordert. Obwohl in der Literatur bereits einige plasmachemische Modifizierungen von CNTs erwähnt werden, wird dort fast ausschließlich nur die prinzipielle Machbarkeit solcher diskutiert. Der Grund hierfür lag v.a. in fehlenden Methoden zum spezifischen, quantitativen oder semi-quantitativen Nachweis der nach einer Plasmabehandlung jeweils vorliegenden Zusammensetzung aus verschiedenen plasmagenerierten Oberflächenfunktionalitäten. Solche Methoden wurden mit den hier beschriebenen Untersuchungen erstmals für CNTs erarbeitet und für die Identifizierung und Quantifizierung der sich in Abhängigkeit der Plasmaprozessparameter Prozessgas, Behandlungsdauer, Druck und Leistung anteilmäßig unterschiedlich zusammenset-

zenden Oberflächenfunktionalitäten eingesetzt. Mit der vorliegenden Arbeit konnten so plasmachemische Methoden bereitgestellt werden, mit welchen sauerstoffhaltige Oberflächenfunktionalitäten wie Alkohol-, Ether-, Epoxy-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl- und Estergruppen in verschiedenen anteilmäßigen Zusammensetzungen oder auch Aminofunktionalitäten an der Oberfläche der CNTs generiert werden können. Bei den sauerstoffhaltigen Plasmen zeigten sich insbesondere Argon-Wasser-Plasmabehandlungen als geeignet, hohe Anteile an den für Weiterreaktionen gewünschten Alkohol- und Carboxylgruppen zu erzielen. Die so erreichten Werte übertrafen jene einer vergleichbaren Behandlung im Argon-Sauerstoffplasma um 50-500%. Für die Generierung oberflächengebundener Aminofunktionalitäten erwies sich die Behandlung in Ammoniak-Plasmen als zielführend. Sowohl für die Behandlungen in Argon-Wasser-Plasmen als auch für die in Ammoniak-Plasmen konnte zudem ein weitgehender Erhalt der CNT-Integrität nachgewiesen werden, während Behandlungen in Argon-Sauerstoff-Plasmen ein in der Stärke von den Prozessparametern Druck, Behandlungsdauer und Leistung abhängendes Ätzen der CNTs aufwiesen. Mit den erzielten Ergebnissen und erarbeiteten Parameterabhängigkeiten sind daher die Voraussetzungen für eine gezielte plasmachemische Modifizierung von CNT-Materialien geschaffen.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Plasmaprozesse zur Modifizierung des pulverförmigen CNT-Rohmaterials wiesen darüber hinaus nur wenig Skalierungspotential auf oder konnten die zuvor mit geringeren Materialmengen bzw. mit Reaktoren kleinerer Dimensionen erzielten Funktionalisierungsdichten nicht erreichen. Ausgehend von dem aus der chemischen Industrie bekannten und skalierbaren Prinzip des Fließbettreaktors wurde Letzteres daher mit der vorliegenden Arbeit mittels Simulation und über Experimente dahingehend weiterentwickelt, dass darin eine homogene plasmachemische Modifizierung von CNTs vorgenommen werden kann. Weiterhin wurden über diese Reaktorentwicklung annähernd identische Funktionalisierungsdichten erreicht, wie sie zuvor an flächigen CNT-Modellsubstraten ermittelt werden konnten und die in der Literatur für ansatzweise skalierbare Pulvermodifizierungsprozesse veröffentlichten Werte somit um etwa 100% übertreffen.

Nach Übertragung der zuvor an flächigen Modellsubstraten erarbeiteten Plasmaprozessparametern auf die Pulvermodifizierung sowie ihrer Anpassung an die abweichende Reaktorgeometrie wurden außerdem orientierende Versuche zur Weiterverarbeitung plasmamodifizierten CNT-Materials durchgeführt. Derartiges Material wurde erfolgreich mit nasschemischen Graftingmethoden weitermodifiziert. Zudem konnte eine verbesserte Dispergierbarkeit der modifizierten CNTs in bestimmten organischen Lösemitteln erreicht werden. Dabei zeigten

sich insbesondere solche Substanzen als geeignetes Dispersionsmittel, die über ein delokalisiertes Elektronensystem verfügen, welches mit dem der CNTs zusätzlich wechselwirken kann. In CNT-Polymercomposites konnte unter Verwendung unterschiedlicher Matrixmaterialien sowohl eine Leitfähigkeit des Composites schon bei Füllgraden von 0,5 Gew.-% gemessen werden als auch ein leichter Anstieg der mechanischen Kennwerte. Letzterer konnte mittels REM-Aufnahmen auf eine verbesserte Dispersion der CNTs in der Matrix sowie eine zum Teil erheblich verbesserte Phasenadhäsion zurückgeführt werden.



## Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are a nano material which is predestined by its low density comparable to that of polymers, its outstanding mechanical and other properties such as high electrical conductivity, temperature stability, and thermal conductivity to be employed in new, multifunctional composite materials. Such composite materials could meet the growing demand in energy efficiency and performance of products in areas such as automotive, aeronautics, or energy conversion. The properties envisioned for car body parts, fuselages, rotors and the like, especially a low density coexistent with high stiffness and maximally unrestricted design are, however, in many cases only achievable by use of polymeric composite materials. The integration of additional functionalities like conductivity, varnishability, or flame retardancy usually requires auxiliary additives or filler materials. Since those reinforcing materials or additives, respectively, commonly feature higher densities than the polymeric matrix also the filling degree has a direct impact on the energy efficiency of the composite. Here, the use of nano-materials as filling or reinforcing material can achieve high performances already at low filling degrees while oftentimes offering additional properties like the above, possibly making the admixture of additional auxiliary additives unnecessary. Since carbon nanotubes are chemically widely inert and show no or low dispersability in most substances, a surface modification of the CNTs is essential to increase their processability and to allow for a fiber-matrix adhesion.

Wet chemical surface modification of CNTs requires quite harsh conditions like concentrated oxidizing acids demanding accordingly highly resistant materials for all components in medium contact and ultimately requiring neutralization and proper disposal. Plasma chemistry here offers an alternative and moreover dry process that usually employs harmless process gases or small amounts of monomer. Although literature already holds some publications on plasmachemical modifications of CNTs, those papers almost exclusively solely report on the general feasibility of the method. This is mainly due to the lack of specific, quantitative or semi-quantitative analysis methods for the respective distribution of functional groups generated on the CNT-surface by such a plasma treatment. By the investigations described herein, such methods have for the first time been developed for CNTs and been used for the identification and quantification of the surface-bound functional groups whose pro-rata composition differs depending on plasma process parameters such as process gas, treatment duration, pressure, and load. By the work at hand, plasmachemical methods are supplied on this basis, which enable the generation of amino-groups or different pro-rata compositions of oxygen-containing functionalities like alcohol-, ether-, epoxy-, keto-, aldehyde-, carboxy-, and ester-groups on the

surface of the CNTs. In case of oxygen-containing plasmas, particularly argon-water plasma treatments proved suitable for the preferred generation (i.e. in high percentages) of alcohol- and carboxy-groups which are desired for further reactions. The percentages achieved in this way outperformed those of a comparable argon-oxygen-treatment by 50-500%. Ammonia-plasmas on the other hand proved effective for the generation of surface-bound amino-groups. Furthermore, for both, the argon-water and the ammonia-plasmas, the CNTs' integrity was largely preserved while treatments in argon-oxygen-plasmas exhibited an etching of the CNTs whose strength was dependent on the process parameters pressure, treatment duration, and load. By the results achieved and the parameter dependencies compiled, the foundations for targeted specific plasmachemical modifications of CNT-materials are laid.

The plasma processes reported in the literature describing the modification of the powdery CNT raw material so far hardly held the potential for a scale-up or could not reach the functionalization densities previously achieved with smaller amounts of material or plasma reactors of smaller dimensions. Based on the principle of the fluidized bed reactor which is known from chemical industry, this concept has been developed further by simulations and experiments insofar as now homogeneous plasmachemical modifications of CNTs can be carried out in it. Moreover, almost identical functionalization densities as previously obtained on two-dimensional CNT-modelling material were obtained by the developed reactor design, outperforming the values literature reports for rudimentary scalable processes for powder modification by about 100%.

Having transferred the plasma process parameters developed before on the two-dimensional modelling substrates to the powder modification and having adapted them to the deviant reactor geometry, ab initio studies on a further processing of the plasma-modified CNT materials were carried out. Material of this kind was successfully further modified by wet-chemical grafting methods. Moreover, an improved dispersability of modified CNTs in certain organic solvents was achieved. Thereby particularly those substances proved suitable as dispersing medium that featured a delocalized electron system, which is capable to interact with the one of the CNTs. In CNT-polymer composites and using different matrix materials, not only an electrical conductivity was achieved with filling degrees as low as 0.5 wt-%, but also a slight increase in mechanical properties. By SEM images, the latter could be ascribed to an improved dispersion of the CNTs in the matrix as well as in parts to a significantly improved phase adhesion.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung, Motivation und Zielsetzung</b>	<b>19</b>
1.1	Einleitung und Motivation	19
1.2	Ziel der Arbeit	21
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Literaturüberblick</b>	<b>25</b>
2.1	<b>Kohlenstoffnanoröhren – Carbon Nanotubes</b>	<b>25</b>
2.1.1	Entdeckung und Geschichte der Carbon Nanotubes	25
2.1.2	Herstellung von Carbon Nanotubes	26
2.1.3	Struktur der Carbon Nanotubes	27
2.1.4	Eigenschaften der Carbon Nanotubes	29
2.1.5	Anwendungen	32
2.2	<b>Physikalische Grundlagen der verwendeten Messmethoden</b>	<b>33</b>
2.2.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	33
2.2.2	FE-Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse	34
2.2.3	Raman-Spektroskopie	35
2.2.4	Elektronen-Spin-Resonanz	37
2.2.5	Optische Emissions-Spektroskopie	37
2.2.6	Kontaktwinkelmessungen	37
2.3	<b>Plasmatechnik</b>	<b>38</b>
2.3.1	Definition eines physikalischen Plasmas	38
2.3.2	Erzeugung technischer Plasmen	39
2.3.3	Charakteristika physikalischer Plasmen	41
2.3.4	Prozesse im Plasma	42
2.3.5	Wechselwirkungen von Plasma und Substrat	44
2.3.6	Parameter der Plasmabehandlung	45
2.3.7	Plasmabehandlung von Pulvern	46
2.4	<b>Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes</b>	<b>46</b>
2.4.1	Nasschemische Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes	47
2.4.2	Plasmatechnische Modifizierungen von Carbon Nanotubes	49
2.4.2.1	Parameterabhängigkeiten bei funktionalisierenden Plasmen an Carbon Nanotubes	54
2.4.2.2	Diskussion der eingesetzten Reaktorkonzepte	55
2.4.2.3	Bewertung der Funktionalisierungsergebnisse	58
<b>3</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>63</b>
3.1	<b>Chemikalien</b>	<b>63</b>
3.1.1	Kohlenstoffmaterialien	63
3.1.2	Derivatisierungs- und Funktionalisierungsreagenzien	63
3.1.3	Lösemittel, Hilfsstoffe und sonstige Materialien	64
3.2	<b>Bucky Paper Herstellung</b>	<b>64</b>
3.3	<b>Plasmareaktoren</b>	<b>65</b>
3.3.1	Parallelplattenreaktor	66
3.3.2	Rohrreaktor	67
3.3.2.1	Horizontaler Rohrreaktor	68
3.3.2.2	Vertikaler zylindrischer Fließbettreaktor	68
3.3.2.3	Vertikaler symmetrisch-konvexer Fließbettreaktor	69
3.3.2.4	Vertikaler asymmetrisch-konvexer Fließbettreaktor	70

---

<b>3.4</b>	<b>Plasmabehandlungen</b> .....	<b>71</b>
3.4.1	<i>Plasmabehandlung von Bucky Papers</i> .....	71
3.4.2	<i>Plasmabehandlung pulverförmiger Kohlenstoffmaterialien</i> .....	72
<b>3.5</b>	<b>Oberflächenanalytische Untersuchungen</b> .....	<b>72</b>
3.5.1	<i>Röntgen-Photoelektronenspektroskopie</i> .....	72
3.5.2	<i>Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse</i> .....	74
3.5.3	<i>Raman-Spektroskopie</i> .....	74
3.5.4	<i>Elektronen Spin Resonanz-Messsystem</i> .....	75
3.5.5	<i>Kontaktwinkelmessungen</i> .....	75
<b>3.6</b>	<b>Derivatisierungen und Propfreaktionen</b> .....	<b>76</b>
3.6.1	<i>Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid</i> .....	78
3.6.2	<i>Derivatisierung mit Trifluormethylphenylhydrazin</i> .....	79
3.6.3	<i>Derivatisierung mit Trifluorethanol</i> .....	80
3.6.4	<i>Pfropfen auf Keto- und Aldehydgruppen mittels reduktiver Aminierung</i> .....	80
3.6.5	<i>Pfropfen auf Carboxylgruppen mittels EDC-aktivierter Aminierung</i> .....	81
<b>3.7</b>	<b>Amino-Nachweis mittels Fluoresceinisothiocyanat</b> .....	<b>83</b>
<b>3.8</b>	<b>Dispersionsherstellung</b> .....	<b>83</b>
<b>3.9</b>	<b>Herstellung von CNT-Polymercomposites</b> .....	<b>84</b>
3.9.1	<i>CNT-Epoxidharz-Composites</i> .....	84
3.9.2	<i>CNT-Polycarbonat-Composites</i> .....	85
3.9.3	<i>CNT-Polyamid-6-Composites</i> .....	85
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>87</b>
<b>4.1</b>	<b>Plasmamodifizierung von flächigen Carbon Nanotube-Substraten</b> .....	<b>89</b>
4.1.1	<i>Material- und Prozessuntersuchungen</i> .....	90
4.1.1.1	<i>Homogenität der Substrate</i> .....	90
4.1.1.2	<i>Vergleich unterschiedlicher MWNT-Materialien</i> .....	91
4.1.1.3	<i>Vergleich von MWNT- und SWNT-Material</i> .....	93
4.1.1.4	<i>Einfluss und Materialabhängigkeit oberflächengebundener Radikale</i> .....	95
4.1.1.5	<i>Steuerung des Benetzungsgrads über die Plasmaparameter</i> .....	96
4.1.1.6	<i>Alterungsverhalten und Lösemittelstabilität der behandelten Proben</i> .....	98
4.1.2	<i>Derivatisierungen als spezifische Nachweis- und Quantifizierungsverfahren</i> .....	100
4.1.3	<i>Behandlung im Sauerstoffplasma</i> .....	104
4.1.4	<i>Behandlung in Plasmen mit unterschiedlichem oxidativen Potential</i> .....	107
4.1.5	<i>Behandlung im Argon-Sauerstoff-Plasma</i> .....	110
4.1.5.1	<i>Generierung von Plasmen mit hohem Gehalt an atomarem Sauerstoff</i> .....	111
4.1.5.2	<i>Druckabhängigkeit von Argon-Sauerstoff-Plasmen</i> .....	113
4.1.5.3	<i>Zeitabhängigkeit von Argon-Sauerstoff-Plasmen</i> .....	118
4.1.5.4	<i>Vergleichende Bewertung der Argon-Sauerstoff-Plasmen</i> .....	120
4.1.6	<i>Behandlung im Argon-Wasser-Plasma</i> .....	121
4.1.7	<i>Behandlung im Argon-Sauerstoff-Wasserstoff- und Argon-Wasser-Sauerstoff-Plasma</i> .....	125
4.1.8	<i>Behandlung im Ammoniak-Plasma</i> .....	128
<b>4.2</b>	<b>Plasmamodifizierung von pulverförmigen Kohlenstoffnanomaterialien</b> .....	<b>129</b>
4.2.1	<i>Reaktorentwicklung</i> .....	130
4.2.1.1	<i>Horizontaler Rohrreaktor</i> .....	130
4.2.1.2	<i>Vertikaler zylindrischer Fließbettreaktor</i> .....	132
4.2.1.3	<i>Weiterentwicklung des vertikalen Fließbettreaktors</i> .....	133

---

---

4.2.2	<i>Parameterübertragung und -optimierung</i> .....	144
4.2.2.1	Parameterstudien am zylindrischen Fließbettreaktor .....	144
4.2.2.2	Parameterstudien am asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor .....	148
4.2.2.3	Untersuchungen zur Variation von Materialmenge und -typ .....	154
<b>4.3</b>	<b>Weiterverarbeitung von plasmamodifiziertem Material und Anwendungsversuche</b> .....	<b>157</b>
4.3.1	<i>Nasschemische Weiterreaktionen an plasmamodifizierten Substraten</i> .....	157
4.3.1.1	Weiterreaktionen an Keto- und Aldehydgruppen .....	158
4.3.1.2	Weiterreaktionen an Carboxylgruppen .....	160
4.3.1.3	Fehlerdiskussion und Zusammenfassung der Funktionalisierungsexperimente .....	162
4.3.2	<i>Herstellung tensidfreier CNT-Dispersionen</i> .....	163
4.3.3	<i>Erzeugung von CNT-Polymer-Composites</i> .....	165
4.3.3.1	CNT-Epoxidharz-Composites .....	165
4.3.3.2	CNT-Polycarbonat-Composites .....	167
4.3.3.3	CNT-Polyamid-6-Composites .....	171
4.3.3.4	Zusammenfassende Bewertung der Compoundierungsversuche .....	174
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>177</b>
5.1	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b> .....	<b>177</b>
5.2	<b>Ausblick</b> .....	<b>183</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>185</b>
6.1	<b>Auflistung von in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für Carbon Nanotube-Substrate</b> .....	<b>185</b>
6.2	<b>Arbeitsvorschriften – Standard Operating Procedures</b> .....	<b>191</b>
6.2.1	<i>Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid</i> .....	191
6.2.2	<i>Derivatisierung mit Trifluormethylphenylhydrazin</i> .....	194
6.2.3	<i>Derivatisierung mit Trifluorethanol</i> .....	196
6.2.4	<i>Weiterreaktion von Keto- und Aldehydgruppen mittels reduktiver Aminierung</i> .....	197
6.2.5	<i>Weiterreaktion von Carboxylgruppen mittels EDC-aktivierter Aminierung</i> .....	198
<b>7</b>	<b>Verzeichnisse</b> .....	<b>201</b>
7.1	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>201</b>
7.2	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>208</b>
7.3	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>211</b>
	<b>Lebenslauf</b> .....	<b>221</b>
	<b>Wissenschaftliche Beiträge</b> .....	<b>223</b>
	<b>Danksagung</b> .....	<b>225</b>
	<b>Erklärung</b> .....	<b>227</b>

---



## Abkürzungsverzeichnis

AC	Alternating Current – Wechselstrom
AFM	Atomic Force Microscopy – Rasterkraftmikroskopie
aligned CNTs	gerichtet gewachsene CNTs
CA	Contact Angle – Kontaktwinkel
CCP	Capacitively Coupled Plasma – Plasma mit kapazitiver HF-Einkopplung
CNT	Carbon Nanotube – Kohlenstoffnanoröhrchen
CVD	Chemical Vapor Deposition – chemische Gasphasenabscheidung
DBD	Dielectric Barrier Discharge – dielektrisch behinderte Entladung
DC	Direct Current – Gleichstrom
DWNT	auch DWCNT, double walled carbon nanotube – Kohlenstoffnanoröhrchen mit zwei konzentrischen Röhren
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis – Energiedispersive Röntgenanalyse
EPR	Electron Paramagnetic Resonance (siehe auch ESR)
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (siehe auch XPS)
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz (siehe auch EPR)
FWHM	Full Width at Half Maximum – Halbwertsbreite
HF	High Frequency – Hochfrequenz
HiPCO	High Pressure Carbon-monoxide – spezieller SWNT-Herstellungsprozess
ICP	Inductively Coupled Plasma – Plasma mit induktiver HF-Einkopplung
MEA	Ethanolamin
MFC	Mass Flow Controller – Massenflussregler (hier zur Messung und Regelung des Gasflusses)
MW	Microwave – Mikrowellen (ca. 0,3–3 GHz)
MWNT	auch MWCNT, multi walled carbon nanotube – Kohlenstoffnanoröhrchen mit mehreren konzentrischen Röhren
NaCNBH <sub>3</sub>	Natriumcyanoborhydrid
OES	Optische Emissions-Spektroskopie
PA-CVD	Plasma Assisted CVD
PE-CVD	Plasma Enhanced CVD
RCF	Relative Centrifugal Force, Angabe für die wirkende Beschleunigung beim Zentrifugieren in Vielfachen der Erdbeschleunigung g
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Radio Frequency – Radiofrequenz (ca. 0,03–30 MHz)
STM	Scanning Tunneling Microscopy – Rastertunnelmikroskopie
SWNT	auch SWCNT, single walled carbon nanotube – einwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TFE	Trifluorethanol
TFMPH	Trifluormethylphenylhydrazin
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
VGCF	Vapor Grown Carbon Fibers – mittels CVD hergestellte Kohlenstofffasern
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (auch ESCA genannt)



# 1

## Einleitung, Motivation und Zielsetzung

---

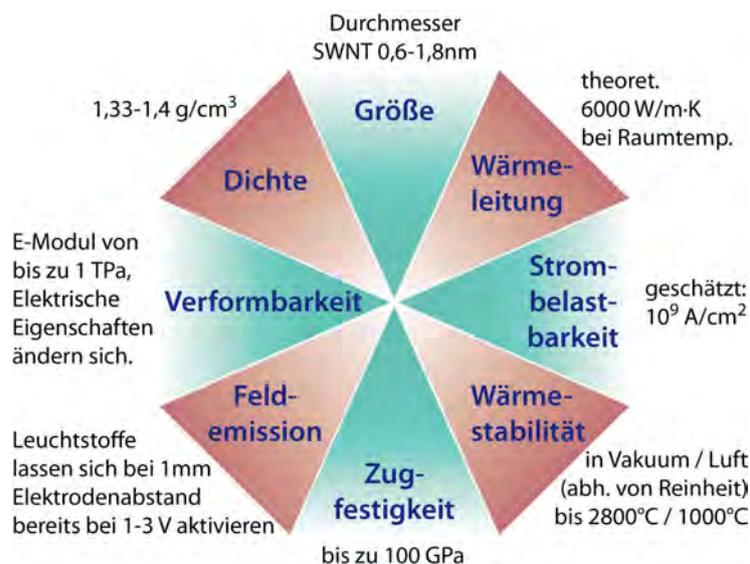
### 1.1 Einleitung und Motivation

Der in den letzten Jahrzehnten stetig wachsende Anspruch an die Energieeffizienz und Leistungsfähigkeit besonders bei absatzstarken Produkten spiegelt sich zunehmend in den dabei eingesetzten Werkstoffen wieder. Während beispielsweise im Automobilbereich für mechanisch wenig belastete Bauteile schon lange Polymere eingesetzt werden, führte diese Entwicklung insbesondere im Falle mechanisch belasteter Baugruppen zunehmend zu einer Leichtbauweise, bei der neben konstruktiven Maßnahmen und dem Einsatz metallischer Werkstoffe mit geringerer Dichte heutzutage immer öfter auf polymere Verbundwerkstoffe zurückgegriffen wird. Im Falle technischer Produkte besteht ein zunehmender Bedarf an multifunktionalen Werkstoffen, die beispielsweise neben geringer Dichte und hoher Festigkeit zudem weitere Charakteristika wie elektrostatisch-abschirmende Eigenschaften oder Leitfähigkeit aufweisen sollen. Dies erfordert in der Regel eine Kombination verschiedener Materialien in Form von Beschichtungen, Füll- oder Verstärkungsstoffen mit einem Matrixmaterial. Um die für ausreichende Schichthaftung, homogene Dispersion oder Faser-Matrix-Haftung nötigen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zu gewährleisten, ist es erforderlich, Materialien chemischer Struktur zu wählen oder deren Oberflächeneigenschaften über eine Ausrüstung mit funktionellen Gruppen so zu verändern, dass Wechselwirkungen zwischen Matrix- und Füll- oder Verstärkungsmaterial stattfinden können.

Seit etwa 15 Jahren wird zunehmend an einer Form des Kohlenstoffs geforscht, die das Potential hat, nicht nur im Elektronikbereich neue Möglichkeiten zu eröffnen, sondern insbesondere auch neuartige Polymercomposites zu realisieren. Carbon Nanotubes (CNTs) weisen eine mit Polymeren vergleichbar geringe Dichte auf, halten dabei aber hohen Temperaturen stand und weisen erstaunliche mechanische, elektrische und elektronische Eigenschaften auf.

Ihre möglichen Einsatzgebiete erstrecken sich somit von neuartigen teilweise auch dreidimensionalen Schaltungen über Feldemissionsdisplays und Nano-Röntgenquellen bis zu (Hochtemperatur-) Membranen und besagten Hochleistungs-Polymercomposites (vgl. Abb. 1-1).

Viele der heute bekannten Eigenschaften von CNTs wurden aus Simulationen an idealen einzelnen einwandigen Carbon Nanotubes (SWNTs – single walled carbon nanotubes) berechnet. Diese berechneten Eigenschaften konnten in Experimenten an realen Proben nicht immer in vollem Umfang bestätigt werden. Zudem sind einzelne Nanotubes nur schwer zugänglich, da sie sich aufgrund von van-der-Waals-Kräften in Bündeln zusammenlagern, die ihrerseits Agglomerate bilden, so dass ein makroskopisches Pulver entsteht. Carbon Nanotubes sind ferner chemisch weitgehend inert und in den meisten Substanzen nicht oder nur schlecht dispergierbar, so dass gängige Verarbeitungsverfahren wie beispielsweise Extrudieren oder Spritzgießen nur unbefriedigende Ergebnisse liefern. Aufgrund dieser Problematik ist eine (Oberflächen-) Modifizierung der CNTs unabdingbar, welche die erforderlichen Wechselwirkungen zum Matrixmaterial ermöglicht.



**Abb. 1-1: Außergewöhnliche Eigenschaften von Carbon Nanotubes (nach [1])**

Eine nasschemische Funktionalisierung der CNTs kann durch das Kochen in konzentrierten oxidierenden Säuren erfolgen, die häufig auch zur Entfernung freier metallischer Nanopartikel (Katalysatorreste) eingesetzt werden. Obwohl CNTs auf dieser Basis vielfältig funktionalisiert werden können, ist der Einsatz der dafür nötigen Chemikalien sowohl aus ökonomischer als auch aufgrund der zwangsläufig anfallenden Abfallprodukte aus ökologischer Sicht als nicht ganz unbedenklich anzusehen.

Die Plasmatechnik hingegen stellt trockene Prozesse bereit und hat sich seit den 1960er Jahren zu einer ökologischen, häufig im Vergleich zur Nasschemie auch effizienteren Methode

---

zur Funktionalisierung bzw. Modifizierung von Oberflächen entwickelt. Unter Einsatz meist unbedenklicher Prozessgase oder minimaler Monomermengen ermöglicht sie die Aktivierung, Funktionalisierung oder auch Beschichtung von Oberflächen praktisch beliebigen Materials. Die Oberfläche kann somit unabhängig von der eigentlichen chemischen Natur des Grundmaterials modifiziert werden. Mittels eines Plasmaverfahrens ist es jedoch prozessbedingt kaum möglich, eine Oberfläche monofunktional auszurüsten. Durch eine geeignete Wahl der Prozessparameter kann man allerdings die Spezifität der Ausrüstung hinsichtlich bestimmter Funktionalitäten häufig signifikant erhöhen.

Während in den vergangenen Jahren sowohl nasschemische als auch einige plasmachemische Verfahren zur Modifizierung von CNTs eingesetzt wurden, waren insbesondere letztere Untersuchungen meist nur als *proof-of-principle* ausgelegt. Die eingesetzten plasmachemischen Verfahren sind nicht oder nur in geringem Maße skalierbar oder zeigten wesentlich geringere Funktionalisierungsdichten. Zudem sind entsprechende Nachweismethoden für die nass- oder plasmachemisch erzeugten Oberflächenfunktionalitäten mit Einschränkungen behaftet. So erlaubt die Infrarot-Spektroskopie zwar die Identifikation von Gruppen, (semi-) quantitative Aussagen sind jedoch kaum möglich und wurden für modifizierte CNTs, soweit bekannt, nicht getätigt. Die ESCA/XPS-Untersuchung von CNTs stellt eine weitere häufig eingesetzte Methode dar, jedoch wird deren Auswertung bei CNTs v.a. durch einen schon beim unmodifizierten Material stark asymmetrischen Verlauf des Kohlenstoffdetailspektrums erschwert. Zudem lassen sich beispielsweise Epoxy-, Ether- und Alkoholfunktionalitäten bzw. Ester- und Carboxylfunktionalitäten aufgrund quasi identischer Bindungsenergien anhand des Spektrums nicht differenzieren. Aus den genannten Gründen existieren somit bisher keine systematischen (semi-) quantitativen Untersuchungen (plasma-) chemischer Modifizierungen von CNTs im Hinblick auf die damit erzielte Zusammensetzung der Oberflächenfunktionalitäten und ggf. deren Korrelation mit weiteren Mess- oder Verarbeitungsdaten.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Aufgrund des oben aufgezeigten Bedarfs an Verfahren zur gezielten plasmachemischen Modifizierung von CNTs besteht das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit in einer solchen Prozessentwicklung. Dabei sollen über die teils schon bekannte prinzipielle Machbarkeit hinaus Möglichkeiten und Grenzen plasmachemischer Modifizierungen von CNTs aufgezeigt sowie die dafür erforderlichen spezifischen analytischen Nachweisverfahren entwickelt werden. Bestandteil der Prozessentwicklung ist neben dem Erarbeiten geeigneter Plasmapro-

zessparameter auch die Reaktorentwicklung zur plasmachemischen Modifizierung des pulverförmigen CNT-Rohmaterials, welche zur potentiellen direkten Integration in den CNT-Herstellungsprozess genutzt werden kann. Abb. 1-2 verdeutlicht die Struktur der vorliegenden Arbeit in einem Ablaufschema.

Gemäß dieser Zielsetzung wurden die Parameter- und Methodenentwicklung (Punkte 1 bis 4) zunächst an flächigen CNT-Substraten vorgenommen. Diese gut handhabbaren, aus CNTs bestehenden Substrate (Bucky Papers) konnten in einem bewährten Reaktorkonzept plasmabehandelt werden. Die weitere Prozessentwicklung fand dann am pulverförmigen CNT-Rohmaterial statt (Punkte 5 und 6). Schließlich wurden die so hergestellten Materialien verarbeitet (Punkt 7). Daraus ergibt sich folgende Aufgabenstellung:

1. Entwicklung eines Prozesses bzw. von Prozessparametern zur Verbesserung der Benetzbarkeit von CNTs
2. Erarbeitung und Optimierung der Plasmaprozessparameter zur gezielten Bevorzugung einer oder mehrerer bestimmter Oberflächenfunktionalitäten auf CNTs
3. Entwicklung von Methoden zum (semi-) quantitativen Nachweis der plasmachemisch (und nasschemisch) generierten Oberflächenfunktionalitäten auf CNTs mittels spezifischer Gasphasenderivatisierung und röntgen-photoelektronenspektroskopische Analyse
4. Schaffen eines Verständnisses über die Mechanismen bei der Plasmamodifizierung von CNTs (Parameterabhängigkeiten, Rückschlüsse auf Vorgänge im Plasma)
5. Entwicklung eines Prozesses bzw. Anlagenkonzepts zur Plasmamodifizierung von Kohlenstoffnanomaterialien, insbesondere CNTs, mit
  - a. guter Skalierbarkeit
  - b. hoher Homogenität der Plasmamodifizierung
  - c. zu Modellsubstraten bzw. anderen Reaktorkonzepten vergleichbar hoher Funktionalisierungsdichte
6. Überprüfung bzw. Übertragung der zuvor ermittelten Parameterabhängigkeiten auf das neue Anlagenkonzept zur Pulvermodifizierung
7. Orientierende Versuche zur Anwendung plasmamodifizierter CNTs hinsichtlich
  - a. Kombination plasmachemischer und nasschemischer Verfahren zur Modifizierung von CNTs
  - b. Verbesserung der Dispergiereigenschaften

- c. Erzeugung von CNT-Polymercomposites mit verbesserten mechanischen und/oder elektrischen Eigenschaften

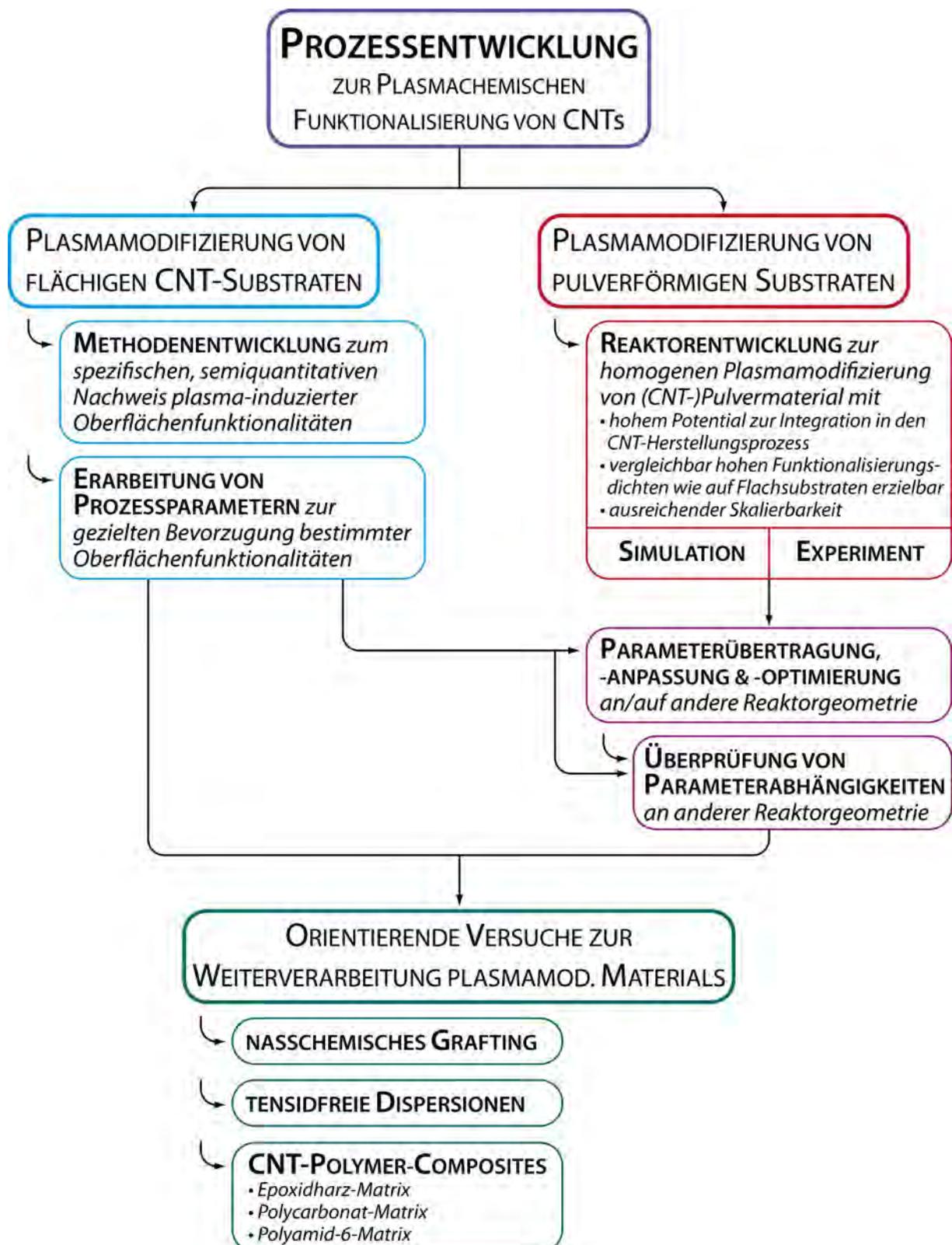


Abb. 1-2: Schema zur Struktur der Arbeit



# 2

## Theoretische Grundlagen und Literaturüberblick

---

Die Kohlenstoffnanoröhren, *Carbon Nanotubes*, stehen im Fokus der Arbeiten vieler Forschergruppen. Diesen wird ein sehr hohes Potential für zukunftssträchtige Werkstoffe beigegeben. Im Folgenden wird daher ein Überblick über dieses Potential gegeben sowie die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden und Verfahren erläutert.

### 2.1 Kohlenstoffnanoröhren – Carbon Nanotubes

#### 2.1.1 Entdeckung und Geschichte der Carbon Nanotubes

Spätestens seit dem Fund von Carbon Nanotubes in einem Damaszener Schwert aus dem 17. Jahrhundert [2] ist klar, dass uns diese besondere Erscheinungsform des Kohlenstoffs vermutlich schon viel länger in der Natur begegnet, als es uns möglich ist, sie nachzuweisen. Entgegen der weitläufigen Meinung, die Entdeckung der ersten nanoskaligen Kohlenstoffröhren liege in Sumio Iijimas Fund im Jahre 1991 begründet [3], gilt es heutzutage als erwiesen [4], dass sie den Russen Radushkevich und Lukyanovich zuschreiben ist. Diese veröffentlichten bereits 1952 TEM-Aufnahmen nanoskaliger röhrenförmiger Kohlenstoffstrukturen in einer russischen Zeitschrift [5]. Vermutlich erzeugte auch Roger Bacon von Union Carbide im Jahre 1958 bei seinen Untersuchungen des Kohlenstoffs in Bogenentladungen (arc-discharge) nahe des Tripelpunkts schon Carbon Nanotubes – neben der von ihm erst zwei Jahre später publizierten neuen Form von Kohlenstofffasern [6]. Auch die von Oberlin et al. 1976 beschriebene Synthese von damals noch als hohlförmige Kohlenstofffasern bezeichneten Produkten eines Gasabscheidungsprozesses [7] (Chemical Vapor Deposition – CVD) hatte noch nicht den wissenschaftlichen Durchbruch, den später Iijimas Veröffentlichungen erreichten.

Nachdem Kroto et al. 1985 mit den Fullerenen eine neue Modifikation des Kohlenstoffs entdeckt hatten [8], beschäftigten sich Forscher verstärkt mit diesen neuen Molekülen, deren Kohlenstoffkäfige von wenigen Angström Durchmesser in Ihrer Form einem Fußball ähneln. Bei Versuchen zur Optimierung der von Krätschmer et al. entwickelten einfachen Synthese [9] dieser Fullerene fand Sumio Iijima 1991 in der „Asche“ seines Bogenentladungsexperiments auch Strukturen aus mehreren konzentrischen Kohlenstoffröhren (Multi Walled Carbon Nanotubes – MWNTs). Diese konnten zu diesem Zeitpunkt dann erstmals im Kontext des fortgeschrittenen Verständnisses der Struktur der Fullerene klarer gesehen werden. Mit seiner darauf folgenden Veröffentlichung [3] richtete er das Interesse von Forschungsgruppen weltweit auf diese neuen Formen des Kohlenstoffs. Nur zwei Jahre später konnte Iijima [10] unabhängig von Donald Bethune [11] auch deren einwandige Vertreter (Single Walled Carbon Nanotubes – SWNTs) in seinen Experimenten synthetisieren.

### 2.1.2 Herstellung von Carbon Nanotubes

Zur Synthese von Carbon Nanotubes haben sich mittlerweile drei Herstellungsverfahren etabliert. Das schon von Iijima eingesetzte Bogenentladungsverfahren (arc discharge), das etwas später entwickelte Laserablationsverfahren und das Gasabscheidungsverfahren (Chemical Vapor Deposition – CVD). Je nach gewählten Prozessparametern lassen sich mit jedem dieser drei Verfahren MWNTs wie SWNTs herstellen.

#### ***Bogenentladungsverfahren (arc discharge)***

Beim Bogenentladungsverfahren kommt es durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen zwei Graphit-Elektroden unter Edelgas-Atmosphäre zu einer Entladung in Form eines Lichtbogens. Innerhalb des Lichtbogens und an den Graphit-Elektroden kommt es zu einer lokalen Temperaturüberhöhung, die den Kohlenstoff der Elektroden sublimieren lässt und beim Abkühlen die Neubildung einer (anderen) atomaren Gitterstruktur ermöglicht. Abhängig von den Prozessparametern können mit diesem Verfahren sowohl Fullerene, als auch Kohlenstoffnanofasern sowie Carbon Nanotubes erzeugt werden. In der Regel werden heute dabei MWNTs erzeugt. In Anwesenheit eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators wie beispielsweise Eisen, Kobalt oder Nickel sowie auch entsprechenden Legierungen dieser kann man jedoch SWNTs oder auch DWNTs (Double Walled Carbon Nanotubes) erhalten. Die Ausbeute liegt im Falle von MWNTs bei ca. 35%, im Falle von SWNTs oder DWNTs bei  $20 \pm 5\%$  [12-14]. Dabei spiegeln die Prozentangaben den Anteil an CNTs am Gesamtkohlenstoff der Probe wider.

### **Laserablationsverfahren**

Bei dem von Nobelpreisträger Richard E. Smalley 1996 veröffentlichten Laserablationsverfahren [15] wird Kohlenstoff aus einem sich in einem Ofen (ca. 1200°C) mit Edelgas-Atmosphäre befindlichen Graphit-Target mittels zusätzlichem Laserbeschuss verdampft. Die dabei entstehenden Carbon Nanotubes werden von Gasstrom durch den Reaktor befördert und schlagen sich an einem stromabwärts liegenden Kühlfinger nieder. Auch hier werden mit einem reinen Graphit-Target MWNTs erzeugt, während in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators SWNTs mit einer Reinheit von bis zu 70% hergestellt werden können [12, 13, 16].

### **Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)**

Eine weitere Methode stellt das Abscheiden der CNTs aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition – CVD) dar. Dieser Prozess kann ferner plasmatechnisch unterstützt werden; man spricht in diesem Fall von Plasma Enhanced- oder auch Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PECVD / PACVD). In beiden Fällen wachsen die Nanotubes dabei auf Katalysatorpartikeln auf – ohne den Einsatz eines geeigneten Katalysators entsteht vorwiegend amorpher Kohlenstoff. Abhängig von Prozessparametern wie der Kohlenstoffquelle, der Art des Metallkatalysators und der Anwesenheit von Additiven sowie der Reaktionstemperatur, können SWNTs oder MWNTs erzeugt werden. Die Katalysatorpartikel können ferner so strukturiert auf ein Substrat aufgebracht werden, dass die CNTs entsprechend kontrolliert entstehen, d.h. als „Rasen“ vertikal orientierter, sogenannter *aligned* CNTs. Die mittels eines solchen CVD-Verfahrens erzeugten CNTs weisen in der Regel deutlich mehr Defektstellen auf als beispielsweise die aus einer Bogenentladung gewonnenen. Die Ausbeute hingegen kann bei einem CVD-Prozess erheblich höher liegen als bei den anderen Herstellungsverfahren und sogar fast 100% erreichen.

Der sogenannte **„HiPCO“-Prozess** (High Pressure Carbon-monoxide) stellt einen Sonderfall dar. Im Unterschied zu anderen CVD-Prozessen zur CNT-Herstellung wird der Katalysator hier nicht als Feststoff im Reaktor vorgelegt, sondern dem Prozessgas Eisen in Form von Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) beigefügt. Auf diese Weise kann man SWNTs mit einer Reinheit von bis zu 97% bezogen auf den Gesamtkohlenstoffgehalt erhalten [16, 17].

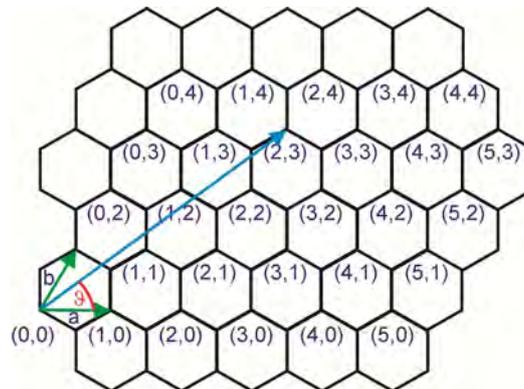
## **2.1.3 Struktur der Carbon Nanotubes**

Ein SWNT erhält man durch das gedankliche Aufrollen einer Graphitebene  $sp^2$ -hybridisierter hexagonal angeordneter Kohlenstoffatome. Die Enden können offen oder halbkugelförmig (fulleren-ähnlich) geschlossen sein. Je nach Aufrollrichtung und Umfang der ge-

danklich so gebildeten Nanotubes, können unterschiedliche Strukturen entstehen. Nach Dresselhaus et al. [18] werden die so möglichen verschiedenen SWNT-Typen eindeutig anhand des Aufrollvektors  $\vec{V}$  definiert, genauer gesagt durch dessen zwei Parameter  $m$  und  $n$ .

$$\vec{V} = m \cdot \vec{a} + n \cdot \vec{b} \quad (\text{Glg. 2-1})$$

Dabei sind  $m, n \in \mathbb{N}$  und  $a$  und  $b$  die Einheitsvektoren einer hexagonalen Einheitszelle (vgl. Abb. 2-1). Der Aufrollvektor  $\vec{V}$  verbindet die zwei Punkte des Graphitgitters, die durch den virtuellen Aufrollvorgang aufeinander fallen. Seine Länge entspricht dem Umfang, sein Winkel  $\vartheta$  bezüglich des Einheitsvektors  $a$  ergibt die Chiralität (auch Helizität genannt). Neben chiralen Strukturen existieren zwei achirale hochsymmetrische Typen von Carbon Nanotubes. Für  $m = n$  ( $\vartheta = 30^\circ$ ) spricht man von „armchair“-CNTs, für  $m$  oder  $n = 0$  ( $\vartheta = 0^\circ$ ) von „zig-zag“-CNTs, jeweils in Anlehnung an die hexagonale Anordnung der Kohlenstoffatome entlang des Umfangs der Röhrcchen.



**Abb. 2-1: Herleitung der Struktur von Carbon Nanotubes (nach [18])**

Aufgrund der eindimensionalen Struktur zeigen die Nanotubes in der elektronischen Bandstruktur scharfe Maxima, die als van-Hove-Singularitäten bekannt sind und für die Raman-Analyse eine Rolle spielen.

In der Realität weisen die Carbon Nanotubes jedoch Defektstellen auf, die sich beispielsweise durch fehlende oder zusätzliche C-Atome, d.h. durch lokal begrenzte penta- oder heptagonale Strukturen, ergeben. Aufgrund der damit verbundenen Krümmung des Röhrcchens, kommt es neben dieser morphologischen Auswirkung auch zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften.

Die Struktur der mehrwandigen Nanoröhren (DWNTs, MWNTs) entspricht der der SWNTs, allerdings liegen bei ihnen bis zu 50 und mehr Röhren konzentrisch übereinander.

---

## 2.1.4 Eigenschaften der Carbon Nanotubes

Die Eigenschaften der Carbon Nanotubes sind durch ihre Struktur bedingt. Einzelne Charakteristika gelten allerdings nur für bestimmte CNT-Typen bzw. sind bei CNTs unterschiedlichen Typs verschieden stark ausgeprägt. Abb. 1-1 zeigte bereits eine Übersicht über die besonderen Eigenschaften von Carbon Nanotubes, die nachfolgend näher erläutert werden sollen.

### ***Elektrische und elektronische Eigenschaften***

Die elektrischen und elektronischen Eigenschaften der Carbon Nanotubes werden im Wesentlichen von der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Chiralität in ihrem Gitteraufbau bestimmt. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Röhren in MWNTs, sind die elektronischen Eigenschaften von perfekten MWNT-Schichten denen perfekter SWNTs sehr ähnlich [19]. Da ein MWNT jedoch die Eigenschaften seiner einzelnen konzentrischen Röhren in sich vereint, sind seine Eigenschaften weniger definiert.

Während „armchair“-SWNTs und MWNTs, solange eine enthaltene kontaktierbare Röhre von „armchair“-Struktur ist, metallisch leitend sind [20], stellen alle anderen Typen Halbleiter dar. Ferner besitzen unter den halbleitenden CNT-Typen diejenigen mit  $n-m = 3k$  ( $k \in \mathbb{N}$ ;  $k \neq 0$ ) eine kleine Bandlücke, für die übrigen ist sie umgekehrt proportional zu ihrem Durchmesser [12, 19, 21, 22].

Aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur, findet der Elektronentransport in perfekten metallischen CNTs ballistisch statt, d.h. ohne Leistung an das Nanotube zu verlieren. CNTs können somit hohe elektrische Ströme transportieren, ohne sich dabei zu erwärmen [23, 24]. Die Strombelastbarkeit wurde an MWNTs bei 25 V mit  $> 10^{13} \text{ A/m}^2$  (bei 250°C und über zwei Wochen hinweg) gemessen [25].

Legt man in einem Vakuum ein Potential, eine Beschleunigungsspannung von 1-3 V ist bereits ausreichend, zwischen einem Carbon Nanotube und einer Anode an, so entstehen aufgrund des kleinen Radius der CNT-Spitze und der Länge des Nanotubes starke lokale Felder, welche die Emission von Elektronen und deren Beschleunigung zur Anode hin bewirken. Diese Feldemissionseigenschaften der CNTs bleiben auch noch bei vergleichsweise „schlechtem“ Ultrahochvakuum von etwa  $1,3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  erhalten, während bei Feldemittern aus Wolfram oder Molybdän ein um etwa zwei Dekaden besseres Vakuum erzeugt und gehalten werden muss [19, 26]. Obwohl immer wieder Laborprototypen auf CNT-Feldemitter basierenden Displays gezeigt werden [27], ist der Start einer Massenproduktion noch nicht abzusehen. Auch

die unter Einsatz einer metallischen Anode und erhöhter Beschleunigungsspannung möglichen Röntgenquellen schmaler Energieverteilung (im Vergleich zu thermoionischen Quellen) sind bislang nicht erhältlich.

Aufgrund ihrer Dimensionen und des ballistischen Elektronentransports entlang der CNTs (und des somit quasi verschwindenden Wellenwiderstands) werden nicht nur Transistoren aus CNTs unter hohem Aufwand mittels Rasterkraftmikroskopen zusammengesetzt [28, 29], sondern auch Möglichkeiten untersucht, leitfähige CNT-Polymercomposites zu generieren. Für diese Anwendungen wären halbleitende CNTs mit einer definierten Bandlücke oder aber exklusiv metallisch-leitende CNTs von großem Interesse. Bislang ist jedoch keine Syntheseroute bekannt, die CNTs mit definierter Chiralität erzeugt. Die bekannten Verfahren ergeben Mischungen halbleitender und metallischer CNTs. Im Falle spezifischer Anforderungen muss daher eine Selektion aus diesen Mischungen erfolgen. Abgesehen davon, besteht bei Schaltungen sowie in Composites die Schwierigkeit der Kontaktierung: So stellt beispielsweise der Lotpunkt bei der Kontaktierung mit konventionellen Bauteilen einen großen elektrischen Widerstand (ca. 6,5 k $\Omega$ ) dar. Dieser sinkt, wenn mehrere oder sogar alle Schichten eines MWNTs mit geöffneten Endkappen kontaktiert werden; lässt sich jedoch nicht vermeiden. Zudem fällt eine solche Kombination konventioneller Bauteile und CNT-Schaltungen bisher in den Abmaßen nicht wesentlich kleiner aus als beispielsweise ein entsprechender herkömmlicher Feldeffekttransistor [19]. Im Falle einer polymeren Matrix ist einerseits eine gute Dispersion der CNTs für möglichst homogene Eigenschaften erwünscht, gleichwohl verhindert die Matrix auch zunehmend den CNT-CNT-Kontakt und kann somit den Widerstand erhöhen.

### ***Thermische Eigenschaften***

Wie schon Graphit und besonders Diamant besitzen CNTs exzellente Werte für Wärmekapazität und Wärmeleitung. Nach Meyyappan et al. [12] besitzen SWNTs, Bündel daraus, sowie MWNTs für Temperaturen  $> 100$  K eine dem Graphit ähnliche Wärmekapazität von etwa  $7,0 \times 10^2$  J/(kg·K), während für niedrigere Temperaturen Quanteneffekte zum Tragen kommen, die ihre Wärmekapazität zum Teil sogar auf Null absinken lassen [30, 31]. Analog zum Elektronentransport ist auch die Wärmeleitfähigkeit von CNTs eindimensional. Makroskopische Messungen fallen in Abhängigkeit der Ausrichtung und der Qualität sowie der Reinheit sehr unterschiedlich aus. Experimente an einem einzelnen MWNT mit Messergebnissen von  $> 3000$  W/(m·K) [32] scheinen jedoch die für Raumtemperatur berechneten Werte von 1800–6000 W/(m·K) zu bestätigen. Die Berechnungen basierten auf Experimenten an MWNTs [31]

und kristallinen SWNT-Strängen [33]. Demzufolge übertreffen die CNTs sogar die Wärmeleitfähigkeit von Diamant, die bei ca. 2300 W/(m·K) liegt.

CNTs sind ferner thermisch sehr beständig, d.h. sie widerstehen im Vakuum Temperaturen bis zu 2800°C. An Luft halten sie Temperaturen bis zu 750°C stand [13].

### ***Mechanische Eigenschaften***

Herkömmliche Kohlenstofffasern haben aufgrund ihrer hohen Festigkeit und Steifigkeit schon lange Einzug in die Polymer-Composite-Erzeugung gehalten, und Diamant gilt immer noch als das härteste bekannte Material. Während Diamant mit seiner tetraedischen Atomstruktur vier der besonders starken  $\sigma$ -Bindungen aufweist, sind es bei den Carbon Nanotubes immer noch drei, welche in Verbindung mit der gegenüber dem Graphit strukturell stabileren röhrenförmigen Struktur für hohe Festigkeits- und Steifigkeitswerte sorgen. So wird für reine MWNTs ein Elastizitätsmodul (Youngscher Modul) von  $1,2 \times 10^{12}$  Pa angegeben, für reine SWNTs  $1,054 \times 10^{12}$  Pa [12, 34] – die Werte für Diamant oder Eisen liegen zum Vergleich bei  $1,0$ – $1,05 \times 10^{12}$  Pa bzw. ca.  $2,1 \times 10^{11}$  Pa [35, 36].

Während andere harte Materialien sehr geringe Bruchdehnungen von  $< 1\%$  aufweisen, versagen CNTs erst bei 5,8–15%, was zusammen mit dem erwähnten E-Modul bei einem einzelnen CNT in Zugfestigkeiten von bis zu  $1,5 \times 10^{11}$  Pa resultiert [12, 34] – ein Federstahl (58 CrV 4) weist im Vergleich bei ca. 6% Bruchdehnung eine Zugfestigkeit von weniger als  $1,7 \times 10^9$  Pa auf [35].

### ***Chemische Eigenschaften***

Die chemischen Eigenschaften der CNTs werden maßgeblich durch die stabilen, homatomaren und unpolaren  $\sigma$ -Bindungen ihrer Kohlenstoffatome bestimmt. Die CNTs sind dadurch chemisch weitgehend inert und somit der konventionellen Nasschemie nur schwer zugänglich. Um vor allem die mechanischen Eigenschaften der CNTs zusammen mit ihrem extrem großen Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Durchmesser) von ca. 1000 beispielsweise in neuen Composite-Materialien zu nutzen, sind chemische, idealerweise kovalente Bindungen zwischen den CNTs und der sie im Composite umgebenden Matrix unerlässlich. Eine weitergehende Diskussion der hierzu entwickelten Lösungsansätze wird in Abschnitt 2.4 geführt.

### 2.1.5 Anwendungen

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften sind CNTs für Anwendungen unterschiedlichster Bereiche von großem Interesse. Unter Ausnutzung ihrer elektronischen Eigenschaften reichen diese aufgrund ihrer Dimensionen und hohen Feldemission von der Elektronen-, Röntgen- oder Mikrowellenquelle [19] über integrierte Schaltungen bis zu Superkondensatoren [37] oder auch elektrostatischer Abschirmung.

Auf dem Gebiet der Sensortechnik sind AFM- und STM-Spitzen eine mögliche Anwendung. Ergebnisse entsprechender Labormuster wurden schon vielfach publiziert [38-41]. Aber auch in optischen und biologischen Sensorsystemen wurden schon CNTs eingesetzt. Häufig wird dabei eine Widerstandsveränderung aufgrund der Adsorption des Analyten an das CNT gemessen [42].

Basierend auf elektromechanischen Eigenschaften der CNTs, die von Baughman et al. 1999 erstmals beschrieben wurden [43], wird des Weiteren ihr Einsatz in Aktuatoren untersucht [44].

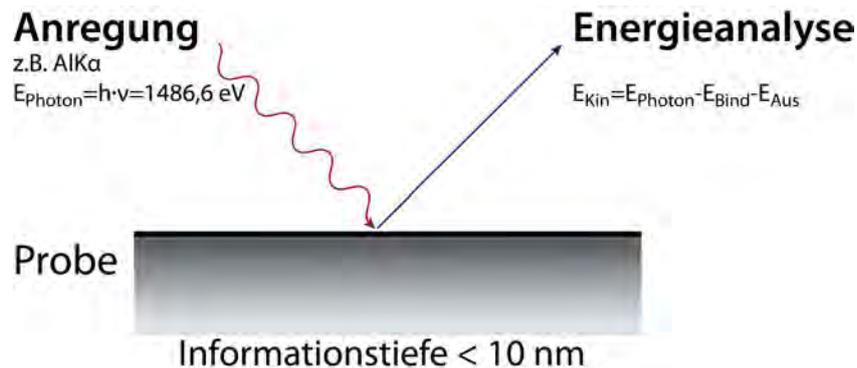
CNTs weisen gute Wärmeleiteigenschaften auf und sorgen in Kunststoffen für die Bildung einer Koksschicht von höherer Hitzeresistenz und somit ggf. für eine Verbesserung der Brandschutzklasse des Werkstoffs [45-47]. Hinsichtlich der Temperaturstabilität von CNTs werden ferner Hochtemperaturmembranen zur Gastrennung diskutiert [48].

CNT-Polymercomposites machen einen wesentlichen Teil der geplanten Anwendungen aus. Bisher werden CNTs mehr oder weniger unspezifisch, d.h. als funktioneller Füllstoff, beigelegt. Dennoch können bei ausreichend homogener Verteilung und vergleichsweise geringen Füllgraden schon auf diese Weise antistatische Eigenschaften bis hin zu elektrischer Leitfähigkeit erreicht werden. Die mechanischen Eigenschaften des Composites werden bei fehlender Faser-Matrix-Haftung und geringen Füllgraden jedoch durch die Polymermatrix bestimmt. Ab bestimmten Füllgraden werden gar die intermolekularen Wechselwirkungen der Matrixpolymerketten beeinträchtigt. Der Werkstoff wird zunehmend spröde und die mechanischen Eigenschaften allgemein verschlechtern sich durch den zu hohen Füllstoffanteil. Die Eigenschaften von Kunststoffen könnten daher in Zukunft viel gezielter und effektiver verbessert werden, wenn eine Faser-Matrix-Haftung zu den CNTs ermöglicht wird und am besten noch die Ausrichtung der CNTs in der Matrix kontrolliert werden könnte [49, 50].

## 2.2 Physikalische Grundlagen der verwendeten Messmethoden

### 2.2.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), auch Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) genannt, beruht auf dem Photoeffekt, wonach aus einer Probe, die mit Röntgenstrahlung von bekannter Energie  $E_{\text{Photon}}$  bestrahlt wird, Elektronen u.a. der inneren Schalen mit einer messbaren kinetischen Energie  $E_{\text{Kin}}$  freigesetzt werden (vgl. Abb. 2-2).



**Abb. 2-2: Prinzip der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)**

Bei bekannter Austrittsarbeit  $E_{\text{Aus}}$  des verwendeten Spektrometers lässt sich nach Glg. 2-2 die Bindungsenergie  $E_{\text{Bind}}$  des „ausgeschlagenen“ Elektrons über die bekannte Photonenenergie der verwendeten Strahlung und der gemessenen kinetischen Energie ermitteln.

$$E_{\text{Bind}} = h \cdot \nu - E_{\text{Kin}} - \phi = E_{\text{Photon}} - E_{\text{Kin}} - E_{\text{Aus}} \quad (\text{Glg. 2-2})$$

Die Bindungsenergie innerer Elektronen ist charakteristisch für das Atom, aus dem das entsprechende Elektron stammt, so dass mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium Aussagen über Elementzusammensetzung, Stöchiometrie und Bindungszustände an der Oberfläche der untersuchten Probe getroffen werden können. Als Proben kommen alle Arten von Festkörpern organischer und anorganischer Natur in Frage. Bei nichtleitenden Proben wie Polymeren wird im Unterschied zu leitenden Proben zusätzlich eine Ladungsneutralisation benötigt. Die Proben können in der Regel (semi-) quantitativ und zerstörungsfrei analysiert werden. Die erfasste Informationstiefe wird durch die mittlere freie Weglänge der in der Probe emittierten Elektronen bestimmt und beträgt in der Regel weniger als 10 nm.

Eine Grobauswertung der atomaren Zusammensetzung der Probe ist aus einem Übersichtsspektrum möglich (vgl. Abb. 2-3 links). Werden zusätzlich Detailspektren der den Elementen entsprechenden Bindungsenergiebereiche angefertigt, so lässt sich die atomare Zusammensetzung noch genauer bestimmen, indem nach Abzug eines geeigneten Untergrundes die Flächen unterhalb der Messkurve ausgewertet werden. Über die im Detailspektrum ggf.

erkennbare chemische Verschiebung lassen sich zudem Aussagen über die Bindungszustände in der untersuchten Oberfläche treffen (vgl. Abb. 2-3 rechts).

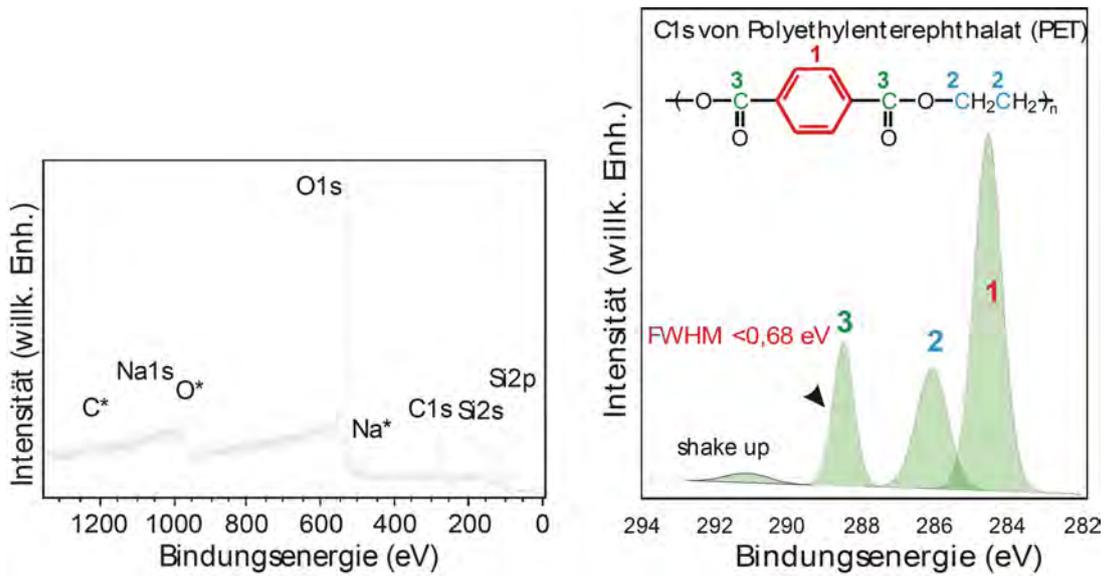


Abb. 2-3: Übersichtsspektrum einer verschmutzten Glasoberfläche (links) und chemische Verschiebung des C1s-Rumpfniveaus am Beispiel eines Detailspektrums von Polyethylterephthalat (rechts) [Messdaten des Fraunhofer IGB]

## 2.2.2 FE-Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine Probe mit Elektronen beschossen und deren Wechselwirkungen mit der Oberfläche detektiert (vgl. Abb. 2-4).

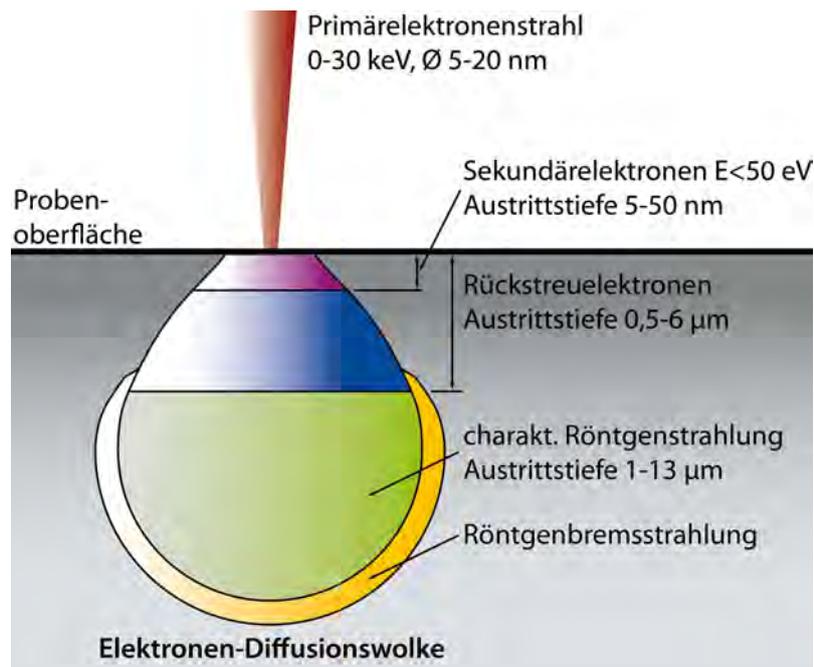


Abb. 2-4: Wechselwirkungen an der Probenoberfläche durch auftreffende Elektronen

Aus oberflächennahen Bereichen, d.h. Austrittstiefen von 5–50 nm, emittieren niederenergetische Sekundärelektronen mit Energien unter 50 eV. Durch elastische Wechselwirkungen mit den Probenatomen entstehen Rückstreuelektronen (*Back-Scattered Electrons* – BSE), welche aus größerer Tiefe stammen. Da schwerere Elemente eine stärkere Rückstreuung als leichtere Elemente zeigen, ergibt sich somit ein Materialkontrast, durch den im Falle von CNTs Katalysatorreste deutlich erkannt werden können.

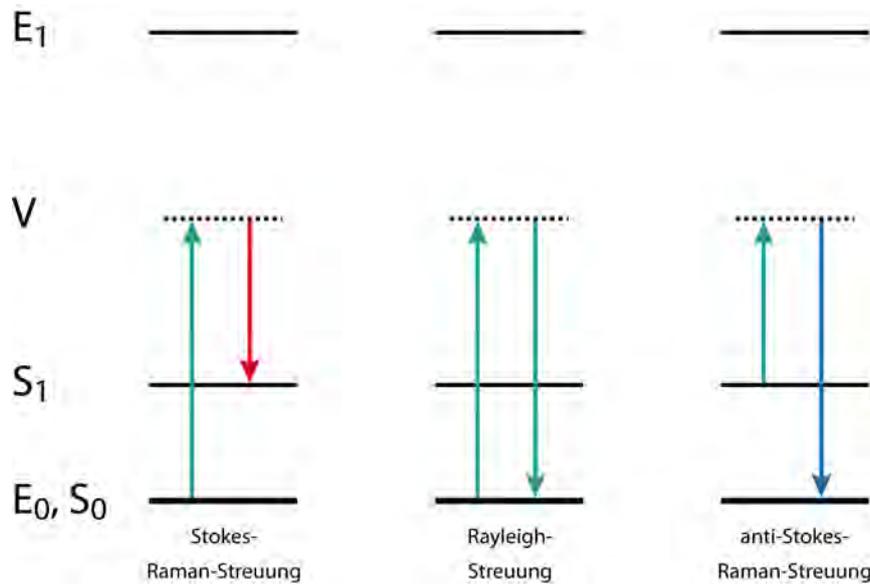
Als weitere Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe entsteht die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung. Energiereiche Strahlelektronen schlagen Elektronen aus inneren Schalen der Probenatome aus, woraufhin die so entstehende Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale wiederbesetzt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eines für das jeweilige Element charakteristischen Röntgenquants emittiert. Eine quantitative Auswertung der Elementkonzentrationen aus den Peakflächen erfordert eine Kalibrierung mittels geeigneten Standardproben, während eine semiquantitative Auswertung bei identischen Analysebedingungen und vergleichbarer Probenmatrix möglich ist, um relative Unterschiede zu ermitteln.

Die Austrittstiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung entspricht der Tiefe des Wechselwirkungsvolumens zwischen Primärelektronenstrahl und der Probenmatrix (vgl. Abb. 2-4). Die laterale analytische Auflösung ist deutlich geringer als die abbildende Auflösung des Rasterelektronenmikroskops.

### 2.2.3 Raman-Spektroskopie

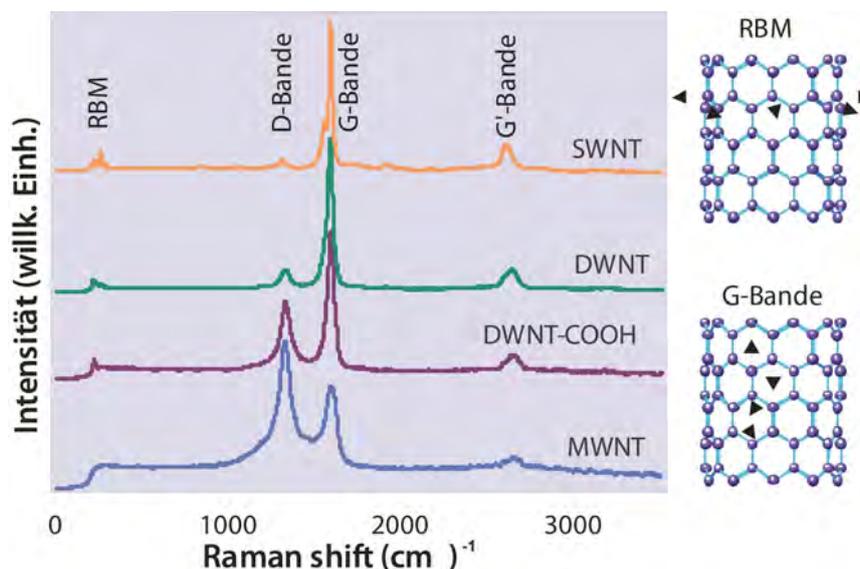
Bei der Raman-Spektroskopie werden im Wesentlichen die Intensitäten, die Wellenlängen und ggf. die Polarisierungen von inelastisch gestreutem Licht gemessen. Dazu wird die Probe mit monochromatischem Licht, das durch einen Laser erzeugt wird, bestrahlt. Aufgrund der Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie (Raman-Effekt), kann sich das Spektrum des ausgestrahlten Lichts von dem des eingestrahnten unterscheiden (Ramanverschiebung). Zu Grunde liegt ein Stoßvorgang zwischen Phonon und Molekül. Ist der Stoßvorgang elastisch, d.h. ändern sich weder Energiezustand des Moleküls, noch die Frequenz der Streustrahlung bezogen auf die der Strahlungsquelle Laser, so spricht man von Rayleigh-Streuung. Ist der Stoßvorgang jedoch inelastisch, so kann das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie (Stokes-Raman-Streuung) oder niedrigere Schwingungsenergie (Anti-Stokes-Raman-Streuung) aufweisen. Letzteres kann allerdings nur auftreten, wenn sich das Molekül vor dem Stoß schon auf einem höheren Energieniveau befand. Das Streulicht weist in diesen

beiden für die Raman-Spektroskopie interessanten inelastischen Vorgängen jeweils eine Ab- bzw. Zunahme an Energie und in der Frequenz auf (vgl. Abb. 2-5).



**Abb. 2-5: Termschema der Energiezustände bei Raman- bzw. Rayleigh-Streuungen. Die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts (grün) kann bei der Raman-Streuung zum langwelligeren (Stokes-Raman-Streuung, rot) oder kurzwelligen Spektralbereich (anti-Stokes-Raman-Streuung, blau) verschoben sein.  $E_0, S_0$ : elektronischer bzw. Schwingungsgrundzustand;  $E_1, S_1$ : 1. elektronischer bzw. schwingungsangeregter Zustand; V: virtuelles Niveau**

Ist die Frequenz des Phonons resonant mit einem elektronischen Übergang im Molekül, dann ist die Streueffizienz um mehrere Größenordnungen erhöht. Somit lassen sich abhängig von der gewählten Laserquelle unterschiedliche charakteristische Bereiche im zu einer CNT-Probe gehörigen Spektrum (vgl. Abb. 2-6) verstärken. Neben dem Typ, d.h. SWNT oder MWNT, wirken sich auch Defektdichtende und Funktionalisierungen auf das Raman-Spektrum von CNTs aus.



**Abb. 2-6: Raman-Spektren unterschiedlicher CNT-Materialien und charakteristische Banden [22]**

### 2.2.4 Elektronen-Spin-Resonanz

Mit Hilfe von Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Messungen (auch EPR - *Electron Paramagnetic Resonance* genannt) können Substanzen mit einem oder mehreren ungepaarten Elektron(en) untersucht werden. Da bei Plasmabehandlungen auch Radikale erzeugt werden, finden sich auf der Oberfläche (bei Plasmapolymerisationen z.T. auch in der erzeugten Schicht) solche ungepaarten Elektronen, sogenannte *dangling bonds*. Ziel von Plasmaaktivierungen ist es, solche oberflächengebundenen Radikalstellen in möglichst großer Anzahl zu erzeugen. Diese können dann anschließend entweder direkt mit einer gewünschten Substanz abgesättigt werden oder aber zunächst beispielsweise mit Luftsauerstoff reagieren, bevor sie mit einer meist höhermolekularen Substanz gepfropft werden (*grafting*). Für eine maximale Ausbeute an später aufgebrachten Gruppen ist insbesondere die Kinetik interessant, d.h. die zeitliche Abnahme der plasmatechnisch erzeugten aktiven Gruppen. Die Abnahme startet, sobald das Plasma erlischt, beispielsweise durch eine Absättigung mit Luftbestandteilen aufgrund des Belüftens des Plasmareaktors oder durch Rekombination mit einem weiteren Radikal. Da oberflächengebundene Radikale auch die Oberflächenenergie steigern, wirken sie sich so auch auf (Wasser-) Kontaktwinkelmessungen aus. So kann auch der zeitliche Einfluss dieses Aktivierungseffekts gegenüber dem Einfluss der ggf. vorhandenen und vergleichsweise stabilen funktionellen Gruppen abgeschätzt werden.

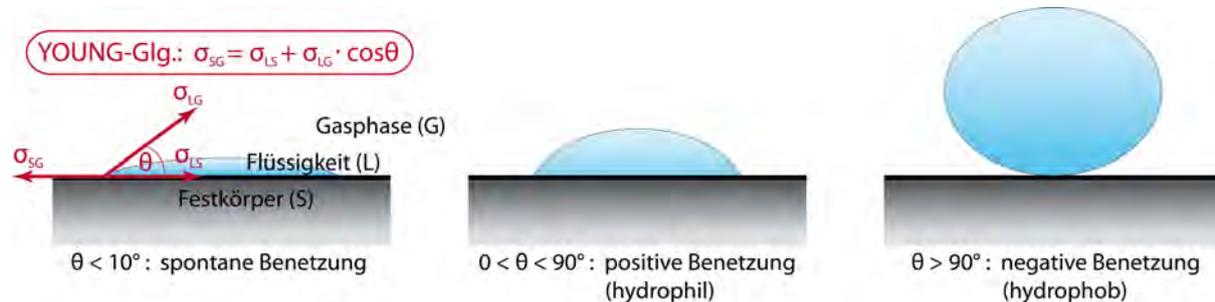
### 2.2.5 Optische Emissions-Spektroskopie

Die optische Emissions-Spektroskopie (OES) stellt eine nicht-invasive Methode zur Analyse von Plasmen dar. Die im energiereichen Plasma generierten elektronisch angeregten Spezies können ihre Energie entweder über Stoßprozesse oder aber über das Aussenden von Photonen abgeben (vgl. Abschnitt 2.3.4). Diese Photonen können mittels OES beobachtet und nach Wellenlänge und Strahlungsintensität charakterisiert, d.h. bestimmten elektronischen Übergängen und –sofern kein optisches Quenching auftritt– deren Häufigkeit zugeordnet werden. Dies kann über Spektrenkataloge oder Spektrensoftware erfolgen und liefert Informationen über die im Plasma generierten emittierenden Spezies.

### 2.2.6 Kontaktwinkelmessungen

Bei der Kontaktwinkelmessung wird der Winkel gemessen, den die Silhouette eines auf einem Substrat abgelegten Flüssigkeitstropfens mit der Oberfläche des untersuchten Substrats

bildet. Der Winkel wird dadurch beeinflusst, dass die beiden Substanzen (Messflüssigkeit und Substrat) an der Kontaktfläche in Wechselwirkung treten. Je größer diese Wechselwirkungen sind, desto kleiner ist der Kontaktwinkel.



**Abb. 2-7: Skizze zur Benetzungstheorie nach Young [51]**

Über die Young'sche Gleichung [51] wird der Zusammenhang zwischen dem messbaren Kontaktwinkel  $\theta$ , der freien Oberflächenenergie  $\sigma_{SG}$  des ebenen Festkörpers, der Grenzflächenenergie  $\sigma_{LS}$  zwischen Flüssigkeit und Festkörper sowie der Oberflächenspannung  $\sigma_{LG}$  der Flüssigkeit, die identisch mit ihrer Oberflächenenergie ist, hergestellt (vgl. Abb. 2-7). Über Kontaktwinkelmessungen mit mindestens zwei Flüssigkeiten, deren Oberflächenspannungen bekannt oder zuvor beispielsweise mittels eines Tensiometers oder der Wilhelmy-Platten-Methode bestimmt wurden, kann so die Oberflächenenergie des Festkörpers, beispielsweise nach Owens, Wendt, Rabel und Kälble [52], ermittelt werden.

## 2.3 Plasmatechnik

### 2.3.1 Definition eines physikalischen Plasmas

Ein Plasma im thermodynamischen Sinne ist ein gasförmiger Zustand, der gekennzeichnet ist durch die Präsenz von freien Elektronen, positiven und ggf. negativen Ionen, Radikalen, metastabilen elektronisch angeregten Atomen bzw. Molekülen sowie neutralen Atomen und Molekülen. Ein Plasma ist in seiner Gesamtheit betrachtet quasi-neutral, d.h. es sind gleich viele positiv wie negativ geladene Teilchen vorhanden. Plasmen können in die folgenden zwei Kategorien eingeteilt werden: heiße thermische Plasmen, auch Gleichgewichtsplasmen genannt, sowie kalte und somit nicht-thermische, vorwiegend technische Plasmen, auch Nichtgleichgewichtsplasmen genannt.

Da der für ein Plasma charakteristische Zustand auch dadurch erreicht werden kann, dass ein Gas soweit erhitzt wird, bis sich durch die erhöhte Teilchengeschwindigkeit die Elektronen zum Teil von ihren zugehörigen Atomkernen lösen, wird das Plasma auch häufig als vierter

Aggregatzustand bezeichnet. Ein solches thermisches Plasma entsteht jedoch nur bei Temperaturen von mehreren tausend Grad wie beispielsweise in Sternen/Sonnen und ist durch eine entsprechend hohe Teilchengeschwindigkeit von Elektronen, Radikalen, Atomen, Molekülen und Ionen sowie annähernd vollständiger Ionisierung gekennzeichnet.



**Abb. 2-8: Flächenblitz in Oklahoma 1978 (links) [53] und Polarlicht in Alaska (rechts) [54]**

Ein Plasma kann aus Gasen durch Energiezufuhr unterschiedlichster Natur entstehen. Neben Wärme kann diese allgemein durch Teilchenstöße (kinetische Energie), Strahlung unterschiedlichster Art (beispielsweise Röntgenstrahlung, UV-Licht, sichtbares Licht, Mikrowellen) oder auch durch starke elektrische Felder erfolgen. Solche nicht-thermischen Plasmen sind zwar meist technisch erzeugt, doch gibt es auch einige Beispiele in der Natur: So entstehen beispielsweise Blitze (vgl. Abb. 2-8 links) aufgrund starker elektrostatischer Aufladung. Das häufig angeführte Beispiel des Polarlichts (vgl. Abb. 2-8 rechts) entsteht aufgrund der Anregung von Luftmolekülen durch geladene Teilchen des Sonnenwinds. Dieser wird entlang der Feldlinien des Erdmagnetfeldes abgelenkt. Durch deren an den geomagnetischen Polen senkrecht zur Erdoberfläche erfolgenden Verlauf wird das Eintreten der geladenen Teilchen in die Erdatmosphäre und eine energetische Anregung von Luftmolekülen (zu Metastabilen) ermöglicht. Die optische Erscheinung von Plasmen, d.h. ihr Leuchten, rührt von der Energieabgabe bei der Relaxation der Metastabilen in den nicht-angeregten Zustand oder der Rekombination zweier Stoßpartner her, welche in Form des Aussendens von Photonen stattfinden kann (vgl. 2.3.4).

### 2.3.2 Erzeugung technischer Plasmen

Technisch lässt sich ein Plasma beispielsweise durch Bogenentladungen (Gleichstrom, DC) oder die Einkopplung von Hochfrequenz (Wechselstrom, AC) realisieren. Wird ein elektrisches Feld in ein Gas eingekoppelt, so folgen zu Beginn die in Gasen in geringer Konzentration existierenden freien Elektronen diesem Wechselfeld schneller als die Ionen. Die Elektronen

werden so beschleunigt und übertragen die Energie in elastischen und inelastischen Stößen an schwerere Teilchen. Dadurch wird die Ionisierung erhöht und das Plasma zündet.

Durch den bei technischen Plasmen häufig reduzierten Druck wird die mittlere freie Weglänge der im Reaktorvolumen befindlichen Teilchen vergrößert (vgl. auch Kapitel 2.3.3), so dass die Wahrscheinlichkeit solcher Stöße sinkt. Die Elektronen können so zunehmend an kinetischer Energie gewinnen und sind aufgrund dessen bei ausreichend hoher Energie im Falle eines inelastischen Stoßes mit einem schwereren Teilchen in der Lage, dieses in einen angeregten Zustand zu versetzen, zu ionisieren, fragmentieren bzw. Radikale zu erzeugen (vgl. Abb. 2-9). Die um ein Vielfaches leichteren Elektronen folgen dabei, wie bereits erwähnt, einem angelegten Wechselfeld schnell, die schwereren Teilchen (Ionen) sind jedoch zu träge, um dem schnell wechselnden Feld zu folgen. Aus diesem Grund bleibt die Temperatur relativ gering, d.h. je nach eingekoppelter Leistung zwischen Raumtemperatur und wenigen hundert Grad. Gleichzeitig ermöglichen die energiereichen Elektronen die Generierung von Spezies, die sonst nur bei Temperaturen von mehreren tausend Grad auftreten. Auf diese Weise ist es auch möglich, thermolabile Substrate wie beispielsweise Kunststoffe diesen Bedingungen auszusetzen.

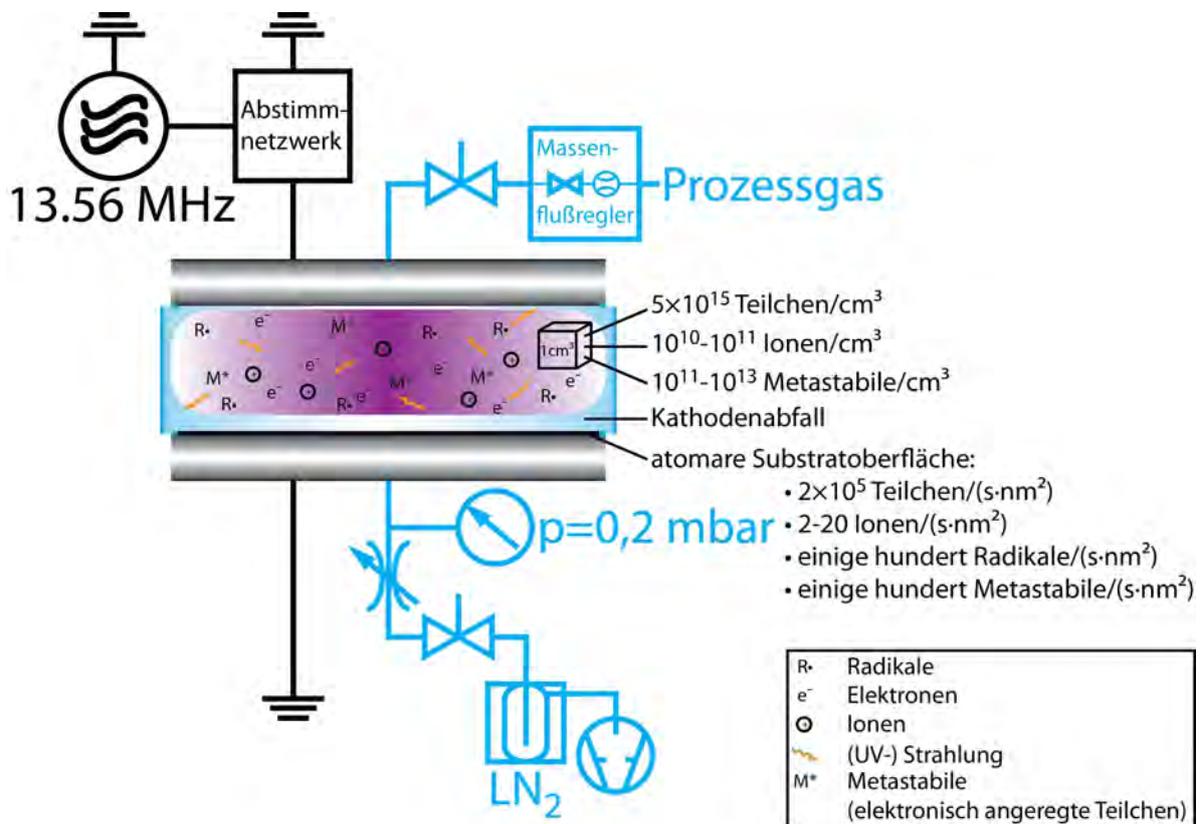


Abb. 2-9: Schematischer Aufbau eines Radiofrequenz-Niederdruckplasmareaktors und Charakteristika eines so erzeugbaren Plasmas

Zur Anregung können Gleich- oder auch Wechselstrom eingesetzt werden. Im letzteren Fall können unterschiedliche Frequenzbereiche genutzt werden. Neben dem kHz-Bereich werden v.a. der Radiofrequenzbereich (RF, beispielsweise 13,56 MHz) und der Mikrowellenbereich verwendet. Im vorliegenden Fall besteht ein Plasma-System aus einem entsprechenden Generator, ggf. einer Abstimmereinheit, einer Vakuumkammer mit zugehörigem Pumpensystem, mindestens einem Druckmesssystem sowie einer Möglichkeit zur Prozessgaszuführung und –kontrolle. Die Leistungseinkopplung erfolgt dabei üblicherweise induktiv oder kapazitiv. Im ersten Fall ist eine das Reaktorvolumen umschließende Spule mit dem Wechselfeld beaufschlagt, im Falle kapazitiver Einkopplung werden die zwei Elektroden durch zumindest einen Teil des Reaktorvolumens separiert.

### 2.3.3 Charakteristika physikalischer Plasmen

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten angesprochen, gibt es charakteristische Eigenschaften und Vorgänge in einem Plasma, welche im Folgenden näher definiert und dargestellt sind.

#### ***Mittlere freie Weglänge***

Die mittlere freie Weglänge bezeichnet diejenige Strecke, die ein Teilchen zurücklegen kann, ohne auf ein anderes Teilchen, den Wänden der Plasmakammer oder anderen sich im Plasmaraum befindlichen Teilen wie beispielsweise dem Substrat zu kollidieren. Aus der damit gegebenen Druckabhängigkeit folgt, dass höhere Leistungen erforderlich sind, um mit abnehmender mittleren freien Weglänge die Elektronen stark genug zu beschleunigen, so dass es zur Stoßionisation eines anderen befähigt ist. Die Größe der erforderlichen Ionisationsenergie ist von dem jeweiligen Atom bzw. Molekül und der Ionisationsstufe abhängig.

**Tabelle 2-1: Mittlere freie Weglänge bei unterschiedlichen Drücken**

Druckbereich	Druck p (mbar)	Teilchen pro cm <sup>3</sup>	Mittlere freie Weglänge (m)
Umgebungsdruck	ca. 1000	ca. $2,7 \times 10^{19}$	ca. $6,8 \times 10^{-8}$
Großvakuum	300 bis 1	$10^{19}$ bis $10^{16}$	$10^{-7}$ bis $10^{-4}$
Feinvakuum	1 bis $10^{-3}$	$10^{16}$ bis $10^{13}$	$10^{-4}$ bis $10^{-1}$
Hochvakuum (HV)	$10^{-3}$ bis $10^{-7}$	$10^{13}$ bis $10^9$	$10^{-1}$ bis $10^3$
Ultrahochvakuum (UHV)	$10^{-7}$ bis $10^{-12}$	$10^9$ bis $10^4$	$10^3$ bis $10^8$
extremes UHV (EHV)	$<10^{-12}$	$<10^4$	$>10^8$

Richtgrößen für die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen sind in Tabelle 2-1 für unterschiedliche Druckbereiche dargestellt.

### **Debye-Länge**

Die Debye-Länge  $\lambda_D$  bezeichnet die charakteristische Länge, auf welcher das Potential eines elektrischen Feldes in einem Gemisch von Ladungsträgern unterschiedlicher Polarität auf das  $e^{-1}$ -fache abfällt. D.h., sie stellt die Länge dar, über die hinweg eine gewisse Abschirmung der von einer Ladung verursachten Coulomb-Kraft erreicht wird. Für technische Nicht-Gleichgewichtsplasmen wird die Debye-Länge durch die mittlere Energie der Elektronen, d.h. durch die Elektronentemperatur  $T_e$  bestimmt und kann durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt werden, wobei  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T_e$  die Elektronentemperatur in Kelvin,  $n_e$  die Elektronendichte und  $e$  die Elementarladung bezeichnen.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{Glg. 2-3})$$

Damit ein Plasma in einem Volumen gezündet werden kann, muss die Debye-Länge deutlich kleiner sein als die Abmessungen der Plasmakammer. Gleichzeitig muss die Anzahl geladener Teilchen in einer Kugel, deren Radius der Debye-Länge entspricht,  $\gg 1$  betragen. Bei gegebenen Abmessungen der Plasmakammer ist demnach ein entsprechendes Verhältnis von Elektronentemperatur und Elektronendichte zu erreichen, damit ein Plasma gezündet werden kann.

### **Ionisationsgrad**

Der Anteil der ionisierten Teilchen ( $n_i$ ) in einem Gasvolumen bzw. einem Plasma, bezogen auf die Summe aus diesen und den neutralen Teilchen ( $n_n$ ), wird als Ionisationsgrad bezeichnet. Er wird, wie in nachfolgender Gleichung dargestellt, ausgedrückt und beträgt bei Niederdruckplasmen üblicherweise 0,001–1 ‰.

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (\text{Glg. 2-4})$$

## **2.3.4 Prozesse im Plasma**

Im Plasma findet eine Vielzahl von Prozessen, insbesondere von Stoßvorgängen, statt, an denen unterschiedliche Stoßpartner beteiligt sein können. Der Übersicht halber seien nachfolgend die wichtigsten Prozesse dargestellt.

**Anregung**

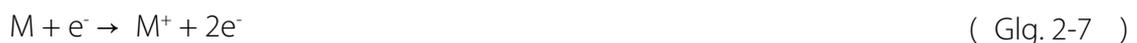
Bei der Kollision von Elektronen von ausreichender kinetischer Energie mit schweren Teilchen M, wie Atomen oder Molekülen, werden letztere in einen angeregten Zustand versetzt. Die Elektronen verlassen den Stoßprozess mit reduzierter kinetischer Energie.

**Relaxation**

Das Zurückfallen angeregter Teilchen  $M^*$  in den Grundzustand M erfolgt unter Abgabe der Differenzenergie in Form von Photonen ( $h\nu$ ), d.h. ohne einen Stoßpartner. Die dem Photon zugehörige Frequenz  $\nu$  ist charakteristisch für den stattgefundenen Übergang und eröffnet somit eine Möglichkeit zur nicht-invasiven Plasmadiagnostik mittels optischer Emissions-Spektroskopie (OES, vgl. auch Kapitel 2.2.5) und zum Teil auch der rein visuellen Kontrolle des gezündeten Plasmas anhand der Farbe des Plasmaleuchtens.

**Ionisation**

Ist bei einer Kollision zwischen einem Elektron und einem Teilchen M bzw. zwischen zwei Teilchen die Stoßenergie größer als die erforderliche Ionisationsenergie, kommt es zur Stoßionisation. Dabei werden Elektronen aus der Hülle eines am Stoß beteiligten Teilchens unter Bildung eines entsprechenden Ions  $M^+$  herausgeschlagen.

**Dissoziation**

Ist ein Teilchen M molekularer Natur, so kann es im Falle eines Stoßes mit einem Elektron von ausreichender Energie in zwei Fragmente F1 und F2 dissoziieren, welche entweder radikalischer ( $F1\cdot$  und  $F2\cdot$ ) oder ionischer Natur ( $F1^+$  und  $F2^-$ ) sein können.



### **Rekombination**

Bei der Rekombination von Ladungsträgern wird Energie frei, die entweder in Form von Photonen abgegeben oder aber an einen ggf. vorhandenen dritten Stoßpartner M übertragen werden kann.



Letztlich können auch zwei Radikale ( $F1\cdot$ ,  $F2\cdot$ ) bei Kollision miteinander unter Bildung eines stabilen Moleküls (M) kombinieren.



### **2.3.5 Wechselwirkungen von Plasma und Substrat**

Basierend auf den Prozessen bzw. Reaktionen der Gasteilchen im Plasma selbst sind unterschiedliche Reaktionsmechanismen dieser Teilchen mit dem ggf. im Plasmareaktor befindlichen Substrat möglich.

#### **Plasmaätzen**

Das Plasmaätzen bezeichnet einen Prozess, in dem reaktive Spezies eines Plasmas, d.h. plasmagenerierte Radikale, mit der Oberfläche des Substrats dahingehend wechselwirken, so dass eine flüchtige Verbindung entsteht, die durch das Vakuumsystem abgepumpt wird. Im Falle von organischen Substraten wird häufig Sauerstoff als Prozess- bzw. Ätzgas eingesetzt. Die so entstehenden flüchtigen Verbindungen sind demnach CO und CO<sub>2</sub>.

#### **Oberflächenaktivierung**

Bei der Oberflächenaktivierung mittels eines Plasmas können durch Kollision von Radikalen oder Elektronen aus der Plasmaphase mit dem Substrat oberflächengebundene Radikale, sogenannte *dangling bonds*, generiert werden. Da diese ein ungepaartes Elektron aufweisen, können sie mittels ESR-Analyse nachgewiesen und quantifiziert werden (vgl. Abschnitt 2.2.4). Dangling bonds sind reaktiv und können beispielsweise mit Teilchen aus der Plasmagasephase, mit Luftbestandteilen wie Sauerstoff oder Wasserdampf beim Belüften des Plasmareaktors reagieren oder bewusst mit flüssigen oder gasförmigen Substanzen zur Reaktion gebracht werden.

---

### ***Oberflächenfunktionalisierung***

Eine plasmachemische Oberflächenfunktionalisierung bezeichnet die Generierung von oberflächengebundenen funktionellen Gruppen. Dies kann aufgrund von Reaktionen der Fraktionierungsprodukte des Prozessgases mit dem Substrat erfolgen sowie durch ggf. anschließende weitere Reaktionen mit dem Prozessgas, weiteren Fraktionierungsprodukten oder aus der Oberfläche herausgeschlagenen Teilchen.

### ***Oberflächenbeschichtung bzw. Plasmapolymerisation***

Im Falle organischer Monomere können die Fraktionierungsprodukte des eingesetzten Moleküls sowohl in der Plasmaphase als auch an der Substratoberfläche miteinander reagieren und ein Kettenwachstum bewirken, so dass zunächst Oligomere und schließlich ein stark vernetztes Plasmapolymer entsteht. Wird beim Kettenwachstum in der Plasmaphase eine kritische Größe überschritten, kann es zu Staubbildung kommen. Schichtdicke und Vernetzungsgrad können in der Regel über die Plasmaparameter eingestellt werden. Ebenso können die gewählten Parameter auch einen Einfluss auf die Art der Schicht bzw. dessen Chemie haben. So kann bei entsprechend reduzierter Leistung und geeignetem Monomer dessen Fraktionierungsgrad gering genug gehalten werden, dass eine im Monomer enthaltene funktionelle Gruppe noch in ausreichendem Maße an der Oberfläche der Plasmapolymerenschicht vorhanden ist.

## **2.3.6 Parameter der Plasmabehandlung**

Aus den oben genannten Ausführungen (vgl. Abschnitte 2.3.3 und 2.3.4) ergeben sich neben der eingespeisten Leistung folgende weitere Parameter, die bei einer Plasmabehandlung von Bedeutung sind: Allem voran steht das Prozessgas selbst und dessen mögliche Fraktionierungsprodukte, welche durch den jeweiligen Wirkungsquerschnitt und die Elektronenenergie bedingt sind. Des Weiteren ist der Prozessgasfluss zu nennen, welcher zusammen mit der Pumpleistung des Vakuumsystems den Druck bestimmt. Ferner ist der Druck anzuführen, welcher die Wahrscheinlichkeit der Kollision der Teilchen im Plasma beeinflusst. Außerdem bestimmt das Zusammenspiel von eingespeister Leistung, Fluss und Druck die Zusammensetzung des Plasmas. Letztlich haben alle vorgenannten Parameter sowie auch die Prozessraten für Ionen- und Neutralteilchenreaktionen Einfluss auf die Plasmachemie, die während des Prozesses stattfindet.

Meist ist es nicht möglich einen Parameter zu verändern, ohne mindestens einen weiteren zu beeinflussen. Ebenso können Prozesse nicht ohne weiteres von einer Reaktorgeometrie

auf eine andere übertragen werden. Innerhalb einer Reaktorgeometrie oder gar eines Reaktorprinzips können Prozesse im Sinne eines Up- und Downscalings skaliert werden, wobei beispielsweise eine konstante Leistungsdichte (eingekoppelte Leistung pro Volumeneinheit) eingehalten wird.

### **2.3.7 Plasmabehandlung von Pulvern**

Die Plasmabehandlung pulverförmiger Substrate stellt besondere Ansprüche an den Prozess. Die stark gekrümmte und bei CNT-Substraten häufig auch sehr große Oberfläche der Pulverpartikel und die durch die häufig vorherrschende Schüttung entstehende Abschattung erschweren eine gleichmäßige Modifizierung. Ähnlich wie die Nasschemie bei solchen Substraten für eine ausreichende Dispergierung sorgen muss, ist in der Regel auch beim Plasmaprozess ein Umwälzen des Pulvers erforderlich. Abhängig von der Partikelgröße, deren Dichte und der Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases muss der Prozess bzw. der Reaktor so gestaltet werden, dass das zu behandelnde Substrat nicht ausgetragen wird oder an den Prozess angeschlossene Messgeräte kontaminiert. Bei Niederdruckplasmen ist zu berücksichtigen, dass das Substrat v.a. beim Evakuieren oder Belüften des Reaktors nicht in die Vakuumpumpe gelangt oder anderweitig ausgetragen wird. Die Literatur [55-60] hält hierfür bereits einige Ansätze bereit, die in den folgenden Abschnitten näher diskutiert werden.

## **2.4 Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes**

Seit Iijimas Publikationen 1991 [3] und 1993 [10] stehen die CNTs im Fokus der Forschung in unterschiedlichsten Fachrichtungen. Ihr Einsatz im industriellen Maßstab und kommerziell erhältlichen Produkten hat jedoch bisher nur in geringem Umfang stattgefunden. So werden CNTs häufig zusammen mit weiteren Kohlenstoffmaterialien wie Graphit, Kohlenstofffasern oder Fullerenen beispielsweise in Sportartikeln zur Gewichtseinsparung, zu Verstärkungs- oder auch Dämpfungszwecken verarbeitet, so dass entsprechende Rennradlenker, Tennis-, Badminton- oder Golfschläger von Herstellern wie Easton, Völkl, Yonex oder Babolat erhältlich sind. Nanocyl als CNT-Hersteller bietet zudem eine CNT-basierte Antifouling-Lackierung für Schiffsrümpfe sowie einen Leitfähigkeitslack gegen elektrostatische Aufladung bei Pkw-Kraftstofftanks an.

Wie jedoch bereits in Abschnitt 2.1.4 erwähnt, liegt die bisher geringe Produktvielfalt auch in einigen ihrer Eigenschaften begründet, die den breiten industriellen Einsatz von Car-

bon Nanotubes in der Erzeugung neuer oder verbesserter Produkte deutlich erschwert. Ihr hydrophober Charakter, ihre mangelnde Reaktivität und die damit zusammenhängende schlechte Dispergierbarkeit in den meisten Medien sind dabei Kernprobleme, die noch zu bewältigen sind.

Eine Oberflächenmodifizierung der CNTs ist daher eine Möglichkeit, diese Probleme zu verringern oder gar zu beseitigen. Sie kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, wobei im Folgenden zunächst kurz auf die konventionelle Nasschemie eingegangen wird, bevor im Anschluss die bestehenden plasmachemischen Methoden näher diskutiert werden, da diese den für die vorliegende Arbeit relevanten Stand der Technik umfassen.

### 2.4.1 Nasschemische Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes

Aufgrund der starken Atombindungen (vgl. Abschnitt 2.1.4) sind die CNTs außerordentlich resistent gegenüber einer Vielzahl von Chemikalien. Es wurden dennoch unterschiedliche Möglichkeiten gefunden, CNTs zu modifizieren. Die auf konventioneller Nasschemie basierenden Funktionalisierungen lassen sich unterteilen in endohedrale Funktionalisierung, nicht-kovalente Funktionalisierung sowie kovalente Defektstellen- bzw. kovalente *sidewall*-Funktionalisierung. Die beiden erstgenannten Funktionalisierungen werden entweder über eine spezielle Syntheseroute zusammen mit den CNTs erzeugt oder aber sind Folge einer nasschemischen Behandlung und werden hier daher nur kurz vorgestellt. Die beiden Arten der kovalenten Funktionalisierung wurden in den meisten Fällen ebenfalls nasschemisch erzeugt, doch existieren auch hier plasmatechnische Modifizierungen und kombinierte Verfahren, die im nächsten Unterabschnitt näher diskutiert werden sollen. Hinsichtlich näherer Details zu den Möglichkeiten der konventionellen Nasschemie, die über die folgenden Punkte hinausgehen, sei auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen [61-65].

Die **endohedrale Funktionalisierung** von CNTs stellt ein Füllen v.a. von SWNTs mit anderen Elementen oder kleinen Molekülen wie Gasen, Metallen oder gar C<sub>60</sub>-Fullerenen dar. Durch das sie umgebende Nanotube kann es dabei zu Eigenschaftsveränderungen der eingeschlossenen Materialien kommen [66]. Die von Smith et al. beschriebenen „Nanotubeverkapselten“ Fullerene [67-69] reihen sich von van-der-Waals-Kräften gehalten wie auf einer Perlenkette im Nanotube aneinander. Von so verkapselten Samarium-Metallofullerenen (Sm@C<sub>82</sub>) wurde berichtet, dass sie unter Wärmebehandlung koagulieren und im Inneren eines SWNT eine neue Nanoröhre von ca. 0,7 nm Durchmesser bilden [70].

Der **nicht-kovalenten Funktionalisierung** liegt häufig der Umstand zu Grunde, dass zwischen dem delokalisierten  $\pi$ -System und anderen Molekülen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten können. Je nach Struktur des anbindenden Moleküls können aber auch lediglich van-der-Waals-Kräfte für die Affinität von Adsorbat und CNT verantwortlich sein [66]. Daher ist es auch möglich, CNTs mit Hilfe von Tensiden wie beispielsweise Natriumdodecylsulfat (SDS) stabile Dispersionen in Wasser zu erzielen [66, 71-73]. Lou et al. [74] berichteten beispielsweise von einer Modifizierung von MWNTs durch spezielle nicht-kovalent angebundene Co-Polymere (*polymer wrapping*). Die Co-Polymere wurden dabei in einem für die Polymere geeigneten Lösungsmittel mit den MWNTs vermischt. Nach Entfernung des überschüssigen Co-Polymers und des Lösungsmittels konnte in TEM-Aufnahmen eine Beschichtung nachgewiesen werden. Panhuis und Mitarbeiter entwickelten ferner ein Simulationsmodell zur Berechnung der bei solchen Wechselwirkungen auftretenden Kräfte [75]. Ebenfalls adsorptiv gelang Hou et al. eine Modifizierung von CNTs mit Polyacrylsäure [76] sowie einer Reihe von Peptiden und Proteinen, welche vermutlich über Hydrophob-Wechselwirkungen zwischen Nanotube und den hydrophoben Bereichen der Moleküle anbinden [77-79].

Zur **kovalenten Defekt- bzw. sidewall-Funktionalisierung** existieren in der Literatur mehrere Ansätze. Price et al. publizierten eine Möglichkeit einer Vereinzelung und Aryl-Funktionalisierung von SWNTs mittels einfachem Vermahlen dieser mit Diazoniumsalzen und ionischen Flüssigkeiten [80]. Simmons et al. [42] erreichten eine solche Funktionalisierung mittels partieller Oxidation, d.h. einer Sauerstofffunktionalisierung von SWNTs durch UV-strahlungsinduziertes Ozon. Das am häufigsten eingesetzte nasschemische Verfahren zur Defekt- und *sidewall*-Funktionalisierung ist jedoch ein anderes. Dieses basiert prinzipiell auf der Erzeugung sauerstofffunktionaler Gruppen durch den Einsatz starker oxidierender Säuren wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$ , die häufig auch mit weiteren Oxidationsmitteln wie  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  (d.h. Piranha-Lösung) kombiniert werden [81-85]. Die dadurch erzeugten funktionellen Gruppen können anschließend über spezifischere Pfropfreaktionen wie Schiff-Base-Reaktionen mit den gewünschten Funktionalitäten versehen werden. Auf diese Weise wurden Aminogruppen [86-88], DNA [89, 90], Organosilane [91] oder Polystyrol [92] an CNTs angebunden. Abb. 2-10 zeigt eine schematische Darstellung einiger solcher Pfropfreaktionen.

Eine weitere Möglichkeit, die v.a. im Zusammenhang mit einer *sidewall*-Funktionalisierung beschrieben wurde, basiert auf einer Fluorfunktionalisierung der CNTs. Bei einer solchen *sidewall*-Funktionalisierung ändert sich die Hybridisierung der betreffenden Kohlenstoffatome im CNT-Gitter von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$ , was mit einem Konjugationsverlust einhergeht

[93]. In anschließenden Substitutionsreaktionen lässt sich eine Vielzahl von Funktionalisierungen an diesen Stellen erreichen.

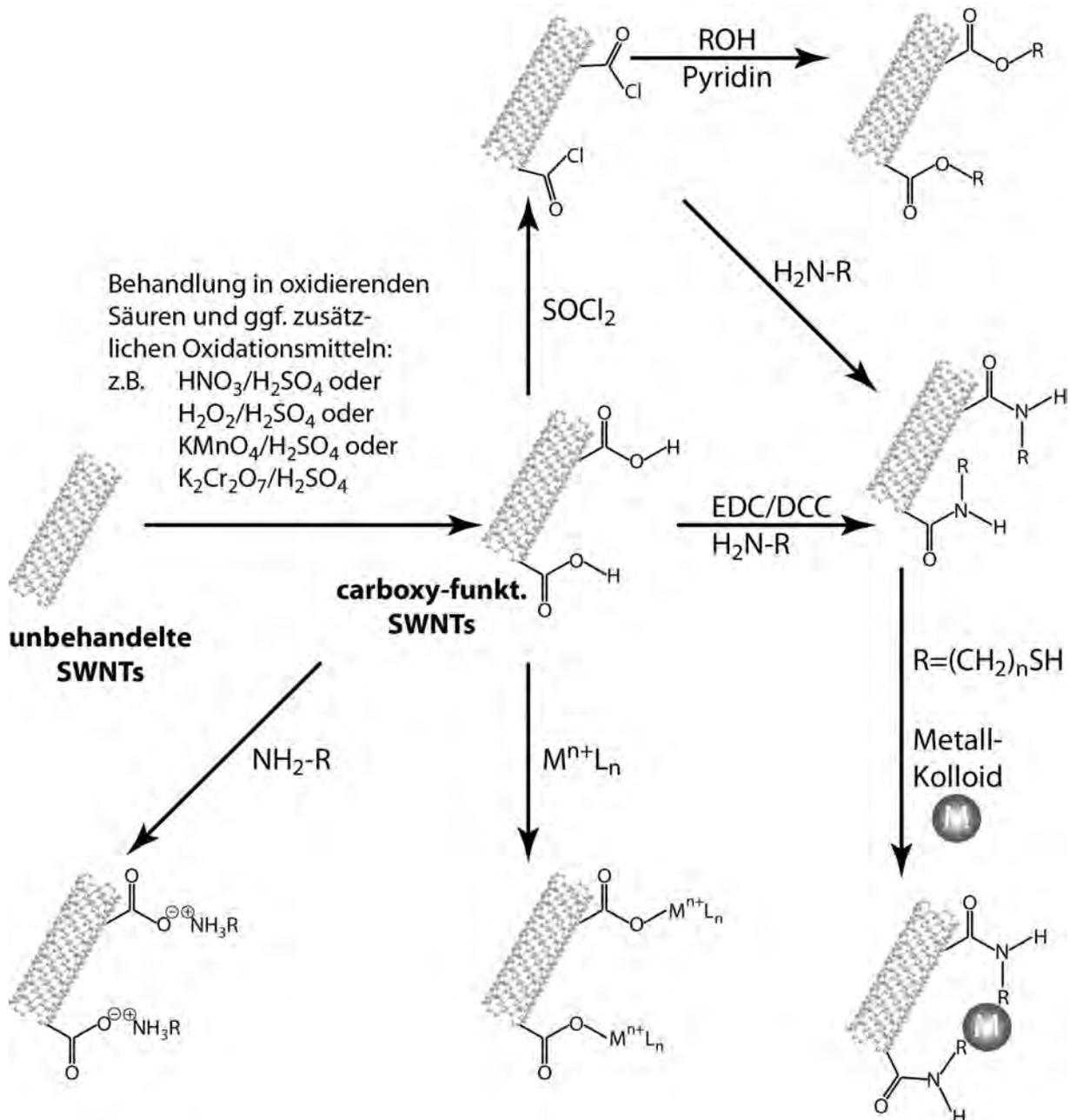


Abb. 2-10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Varianten der nasschemischen kovalenten Funktionalisierung von CNTs nach einer Carboxyl-Vorfunktionalisierung (nach [94])

## 2.4.2 Plasmatechnische Modifizierungen von Carbon Nanotubes

Wie bereits in Abschnitt 2.3 erläutert, kann eine plasmachemische Behandlung von Oberflächen und somit auch von CNTs unterschiedliche Effekte bewirken, die von der Auswahl des Prozessgases und weiterer Prozessparameter abhängen. Im Folgenden wird daher ein Überblick über die unterschiedlichen in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren gege-

ben, die in Versuchen mit CNTs eingesetzt wurden. Die nachfolgende Tabelle 2-2 fasst hierzu, nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung geordnet, die wesentlichen Verfahren und die damit erzielten Ergebnisse zusammen. Eine detailliertere Auflistung mit weiteren Angaben zu Prozessparametern und genauer Materialbezeichnung findet sich im Anhang in Abschnitt 6.1. Die in der Literatur bisher beschriebenen Parameterabhängigkeiten werden in Abschnitt 2.4.2.1 näher diskutiert, die genutzten Reaktorkonzepte in Abschnitt 2.4.2.2. Abschnitt 2.4.2.3 erörtert letztlich, wie bislang die Ergebnisse einer Modifizierung von CNTs bewertet wurden und mit welchen Einschränkungen diese Aussagen behaftet sind.

Wie aus Tabelle 2-2 ersichtlich, wurden Argon-Plasmen in Form von DC-Plasmen oder RF-Magnetron Sputtering v.a. zum Ätzen mittels Argon-Ionen eingesetzt, um die Endkappen der CNTs zu öffnen und so die Feldemissionseigenschaften zu verändern [95, 96]. Das gleiche Ziel wurde auch unter Verwendung einer Mischung von Neon und Xenon als Prozessgas verfolgt [97]. Als weiterer Einsatzzweck von Argon-Plasmen ist in der Literatur die Oberflächenaktivierung beschrieben. Die so erzeugten dangling bonds wurden weiterhin in anschließenden Graftingreaktionen genutzt [98-101].

**Tabelle 2-2: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Plasmamodifizierungen von CNTs**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Materialtyp	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
Ar	DC CVD- bzw. Denton Magnetron Sputtering Reaktor	300–500V DC-Bias bei 0.666–1.33mbar bzw. 100W RF-Plasma bei $2.66 \times 10^{-3}$ mbar	(aligned) MWNTs	Endkappenöffnung; stärkeres Ätzen als $N_2$ und $H_2$ , aber größere „Zerstörung“, Verschlechterung der Feldemissionseigenschaften	AuBuchon [95] Gohel [96]
Ar	Parallelplattenreaktor bzw. Technics 800-II Series Reactive Ion Etching System	50W 13.56MHz-Plasma bei 0.133mbar bzw. 200W 13.56MHz-Plasma	MWNTs bzw. SWNTs	Plasmaaktivierung und anschließendes Grafting von GMA-IDA-Polymer, Maleinsäureanhydrid oder Vinylimidazol	Tseng [98, 99] Yan [100, 101]
$H_2$	DC CVD- bzw. ICP-Reaktor	500V DC-Bias bei 0.666–1.33mbar bzw. 200W 27.12MHz-Plasma bei 0.7mbar	MWNTs bzw. SWNTs auf Al-Substrat	Endkappenöffnung sowie Ätzen metallischer SWNTs; schonender als Ar-Plasma	AuBuchon [95, 102] Hassanien [103]
$H_2$	(soweit angegeben) Parallelplattenreaktor, CCP	30–300W 13.56MHz-Plasma bei 1.5–2mbar	MWNTs, MWNT-Paste bzw. SWNTs	höherer Anteil an $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff, höhere Rauigkeit, mehr Defekte, Bildung von „lumps“ und „onions“, Leitfähigkeitsabnahme	Feng [104] Yu [105, 106] Zhang [107]

Tabelle 2-2: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Plasmamodifizierungen von CNTs

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Materialtyp	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
H <sub>2</sub>	McCarroll Kavität	22–99W 2.45GHz-MW-Plasma bei Druckgradienten von $6.67 \times 10^{-1}$ bis $1.33 \times 10^{-3}$ mbar	SWNTs (auf CaF <sub>2</sub> -Substrat)	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	Khare [108, 109]
Ar/O <sub>2</sub>	ATMOS-System (Plasmat)	200W-Plasma	MWNTs	Verarbeitung zu Epoxidharzcomposite, Verbesserung der mech. Eigenschaften v.a. bei plasmabeh. Material	Kim [110]
Ar/O <sub>2</sub> , Ar/CO <sub>2</sub>	Fließbett bzw. Rütteltisch	80–150W 27.12MHz-Plasma bei 0.1–40mbar	MWNTs	C–O, C=O(C–O–C), COO(C) (Fließbett: max. 5at% O, Rütteltisch: max. 14.5at% O)	Bubert [56]
Luft	DBD Reaktor System (Arco-tec VB-A4)	500W, 3–20kV, 25–50kHz	Film aus MWNTs	sauerstofffunktionelle Gruppen (< 23at% O)	Okpalugo [111]
O <sub>2</sub>	Plasma Finish Model V15-G	120–180W 13.56MHz-Plasma bei 0.6mbar bzw. 80–120W MW-Plasma bei 0.4mbar	MWNTs	Verbesserung der Benetzungseigenschaften	Chirila [112]
O <sub>2</sub>	ICP-Reaktor (Eigenbau) bzw. Fließbett	10W–80W 13.56MHz-Plasma bei $6.67 \times 10^{-2}$ bis 0.8mbar	MWNTs bzw. MWNTs auf VGCFs	sauerstofffunktionelle Gruppen, d.h. C–O, C=O(C–O–C), COO(C); Verbesserung von Abscheidung bzw. Haftung sowie Verteilung von Au-/Ag-/Ni-/Partikeln auf den CNTs	Bittencourt [113] Felten [114-116] Xia [117]
O <sub>2</sub>	(soweit angegeben) ICP-Reaktor	400W- bzw. 200W-Plasma +100W Bias	MWNTs bzw. Film (aus MWNTs)	Ätzen der CNTs z.T. bis zur Zerstörung (→ amorpher Kohlenstoff)	Ago [118] Lu [119]
H <sub>2</sub> O	(keine Angabe)	(keine Angabe)	aligned MWNTs in PS-Matrix	COOH (anschließend Grafting)	Chopra [120]
H <sub>2</sub> O	Eigenbau (siehe [121])	30W 250kHz-Plasma bei 0.826mbar,	aligned MWNTs (in PS-Matrix [122])	Endkappenöffnung & Funktionalisierung mit COO	Majumder [122] Huang [123]
H <sub>2</sub> O (+O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /Ar)	Unterwasser-mikroplasma (Eigenbau)	40kV, 15Hz	MWNTs bzw. SWNTs	C–OH, Durchblubbern von Gas [124] erhöht die Ausbeute	Imasaka [124, 125]
Ar/N <sub>2</sub>	Surfaguide MW-Plasma (Eigenbau)	400W MW-Plasma (Afterglow)	MWNTs	Polymergrafting nach Funktionalisierung (Auswertung bzgl. Aminen CNH <sub>x</sub> , Nitrilen C≡N, Amiden CNR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> und Oximen C=N–OH)	Ruelle [126]

**Tabelle 2-2: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Plasmamodifizierungen von CNTs**

Prozess-gas	Reaktor-geometrie	Behandlungs-parameter	Materialtyp	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
N <sub>2</sub>	PEVCD-Reaktor bzw. Denton Magnetron Sputtering Anlage	100-200W RF-Plasma bzw. 3100W MW-Plasma	(aligned) MWNTs	Ätzen der CNTs, Radikalstellenerzeugung, Dotierung mit Stickstoff, Verbesserung der Feldemissionseigenschaften	Abbas [127] Chan [128] Gohel [96]
N <sub>2</sub>	ICP-Reaktor	1000W 13.56MHz-Plasma	MWNTs (bamboo structure)	Endkappenöffnung ab 70eV Ionenbombardement	Cho [129]
N <sub>2</sub>	McCarroll Kavität	100W 2.45GHz-MW-Plasma bei Druckgradienten von $3.33 \times 10^{-1}$ bis $1.33 \times 10^{-3}$ mbar	SWNTs	CN, N-H, H-N-H	Khare [130]
NH <sub>3</sub>	Parallelplattenreaktor	200–300W 13.56MHz-Plasma bei 1.5mbar	MWNTs	Verbesserung der Feldemissionseigenschaften, höhere Rauigkeit, mehr Defekte, „Onions“	Feng [104]
NH <sub>3</sub>	ICP-Reaktor (Eigenbau) bzw. McCarroll Kavität	10-100W 13.56MHz-RF-Plasma bzw. 100W 2.45GHz-MW-Plasma	MWNTs bzw. SWNTs auf CaF <sub>2</sub> -Substrat	Auswertung hinsichtlich Amininen CNH <sub>x</sub> , Iminen C=N-R, Nitrilen C≡N, Amiden CNR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> und Imiden, z.T. unregelmäßige aktive Stellen für Entstehung von Gold-Clustern	Felten [114, 116] Khare [131]
NH <sub>3</sub>	vermutlich DBD Reaktor System (Arcotec VB-A4), siehe [111]	Dielektrisch behinderte Entladung	MWNTs	C=O, C-O-C (11.5at% O) sowie pyridin- (5.5at% N) bzw. graphitähnliche Strukturen	Roy [132]
NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	(keine Angabe)	30W MW-Plasma bei 2.66mbar	SWNTs	Beschichtung mit polaren stickstofffunktionellen Gruppen	Wu [133]
NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	Eigenbau (Kolben mit Magnetrührstab)	30W 13.56MHz-RF-Plasma bei 0.266mbar	SWNTs	vermutet: NH <sub>2</sub> , NH, H, N* (→ n-Halbleiter)	Utegulov [60]

Analog zu den Argon-Plasmen wurden auch Wasserstoff-Plasmen zum Zweck der Endkappenöffnung und Feldemissionsverbesserung eingesetzt [95, 102, 104]. Dabei wurde in der Literatur zudem berichtet, dass mit Wasserstoff-Plasmen bevorzugt metallische SWNTs geätzt werden konnten [103]. Ein weiterer beschriebener Effekt einer solchen Plasmabehandlung von CNTs ist die Erhöhung des Anteils an sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff und eine infolgedessen reduzierte Leitfähigkeit des Materials [105-109].

Hinsichtlich der in dieser Arbeit beabsichtigten Oberflächenfunktionalisierung der CNTs kamen hauptsächlich sauerstoff- und stickstoffhaltige Prozessgase zum Einsatz. Im erstgenannten Fall wurde v.a. reiner Sauerstoff verwendet, in einigen Fällen jedoch auch Mischungen mit Argon [56, 110] oder Stickstoff (in Form von Luft) [111]. Im Ergebnis wurde ein Ätzen der Oberfläche festgestellt, d.h. ein Materialabtrag in Form von CO bzw. CO<sub>2</sub>, sowie die Generierung sauerstofffunktioneller Gruppen. Ferner ergab sich eine Verbesserung der Benetzungseigenschaften mit Wasser auf minimal ca. 30° Kontaktwinkel [112]. Bei der Abscheidung metallischer Nanopartikel auf der CNT-Oberfläche ergab sich zudem eine verbesserte Haftung [113-115, 117].

Als weitere Plasmen mit sauerstoffhaltigem Prozessgas sind in der Literatur Versuche mit Wasser- bzw. Unterwasserplasmen beschrieben. Diese führten zu einer Funktionalisierung mit Carboxyl- bzw. Alkoholgruppen [120, 122-125].

Stickstoffhaltige Plasmen wurden zu unterschiedlichen Zwecken und unter Verwendung von Stickstoff, Argon-Stickstoff, Ammoniak, Ammoniak-Wasserstoff oder Ammoniak-Wasser als Prozessgas eingesetzt. Neben dem Sputtern bzw. Ätzen der CNTs zur Endkappenöffnung und Verbesserung der Feldemissionseigenschaften standen dabei v.a. die Stickstoffdotierung sowie die Generierung stickstofffunktioneller Oberflächengruppen im Vordergrund. Der durch eine solche Behandlung erhöhte Stickstoffgesamtgehalt wurde daher meist einer nicht näher bestimmten Verteilung von Aminen, Amiden, Nitrilen, Imiden sowie durch Reaktion mit Luftsauerstoff entstandenen Oximen zugeordnet.

Der Vollständigkeit halber ist noch zu erwähnen, dass auch schon Plasmaprozesse unter Abscheidung eines Plasmapolymers auf der CNT-Oberfläche eingesetzt wurden. Dabei wurden v.a. fluorhaltige Prozessgase verwendet und die so erzeugten CF-Funktionalitäten zum Teil für anschließende Graftingreaktionen genutzt. Weitere Plasmabeschichtungen fanden mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) bzw. Styrol zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften bzw. zur Beschichtung mit Polystyrol statt. Da beschichtende Plasmen v.a. vor dem Hintergrund einer beispielsweise beim Einsatz von Lösemitteln ggf. nachlassenden Schichthaftung oder gar Schichtablösung sowie des durch die Schicht reduzierten Aspektverhältnisses der CNTs nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit lagen, wird an dieser Stelle auf den Anhang (Abschnitt 6.1) verwiesen, welcher auch zu diesen Prozessen eine Übersicht über die entsprechenden Literaturstellen sowie die darin beschriebenen Reaktorgeometrien und Prozessparameter enthält.

### 2.4.2.1 Parameterabhängigkeiten bei funktionalisierenden Plasmen an Carbon Nanotubes

Wie bereits in Abschnitt 2.3.6 ausgeführt, haben die Prozessparameter einer Plasmabehandlung, d.h. das Prozessgas und dessen Fluss, die Leistung und die damit korrelierende Elektronendichte sowie der Druck, einen signifikanten Einfluss auf das Behandlungsergebnis. Es ist daher von besonderem Interesse, grundlegende Parameterabhängigkeiten zu ermitteln. Da die oberflächenanalytische Bewertung der Behandlungsergebnisse bei CNTs jedoch gewisse Einschränkungen insbesondere hinsichtlich der (semi-) quantitativen Analyse der verschiedenen funktionellen Gruppen aufweist (vgl. Abschnitt 2.4.2.3), war bisher eine detaillierte Zuordnung der gemessenen Effekte nicht möglich. Meist wurde die prinzipielle Wirksamkeit der Plasmabehandlung gezeigt und eine Bewertung anhand übergeordneter Methoden, d.h. beispielsweise anhand der Veränderung der Feldemissionseigenschaften oder der Benetzbarkeit. Dennoch war es Felten [116] und Bubert [56] bei den auch für diese Arbeit interessanten sauerstoffhaltigen Plasmen möglich, einige Parameterabhängigkeiten zu ermitteln:

So konnte mit steigendem Druck eine Zunahme der Ätzwirkung des Sauerstoffplasmas [116] verzeichnet werden, während mit fallendem Druck der Sauerstoffgesamtgehalt der CNT-Probe gemäß ESCA/XPS-Analyse anstieg [56, 116]. Eine Korrelation mit weiteren Daten zur Erklärung dieses Effekts wurde von den Autoren jedoch nicht durchgeführt.

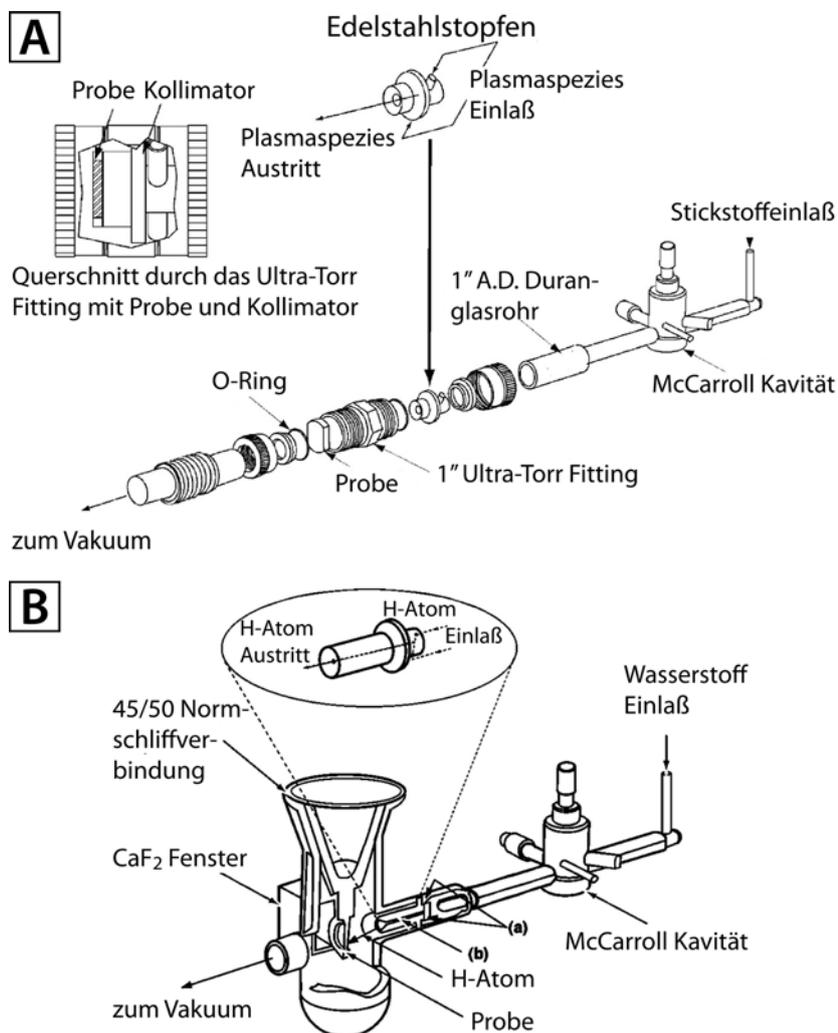
Obwohl höhere Leistungen in ihren Experimenten zu höheren Sauerstoffgesamtgehalten auf den mittels ESCA/XPS analysierten Proben führten, stellten Felten et al. [116] auch fest, dass die CNTs bei zu hohen Leistungen ( $> 30$  W) bzw. zu langer Behandlungszeit ( $> 300$  Sekunden) in der Plasmazone des verwendeten Reaktors zerstört werden können. Behandlungen im Afterglow hingegen zeigten sich deutlich schonender, wobei auch bei der Afterglow-Behandlung für Behandlungszeiten zwischen 300 Sekunden und 1200 Sekunden kein weiterer Anstieg des Sauerstoffgesamtgehalts der Probe zu verzeichnen war.

Bubert postuliert weiterhin eine Tendenz zu höheren Gehalten an Carboxylgruppen für den Einsatz eines Ar/CO<sub>2</sub>-Gemisches als Prozessgas im Vergleich zu Ar/O<sub>2</sub> [56]. Der Publikation ist jedoch nicht zu entnehmen, welches Mischungsverhältnis und welche Prozessparameter dabei eingesetzt wurden. Da das Behandlungsergebnis lediglich anhand ESCA/XPS-Messungen bewertet wurde, beruht diese These auf der Auswertung des Kohlenstoffdetailspektrums und könnte insofern auch Estergruppen oder den kombinierten Effekt von Carboxyl- und Estergruppen zurückgeführt werden.

### 2.4.2.2 Diskussion der eingesetzten Reaktorkonzepte

Zur plasmachemischen Modifizierung von CNTs sind in der Literatur eine Vielzahl von Reaktorkonzepten bzw. –geometrien beschrieben (vgl. Tabelle 2-2). Da dabei jedoch die wissenschaftlichen Erkenntnisse im Vordergrund standen, handelte es sich meist um Anlagen, in denen nur kleine Probenmengen behandelt wurden. Während diese Anlagen geeignet sind, die prinzipielle Machbarkeit und Wirksamkeit einer solchen Plasmamodifikation zu demonstrieren, ist deren Skalierbarkeit meist nur gering.

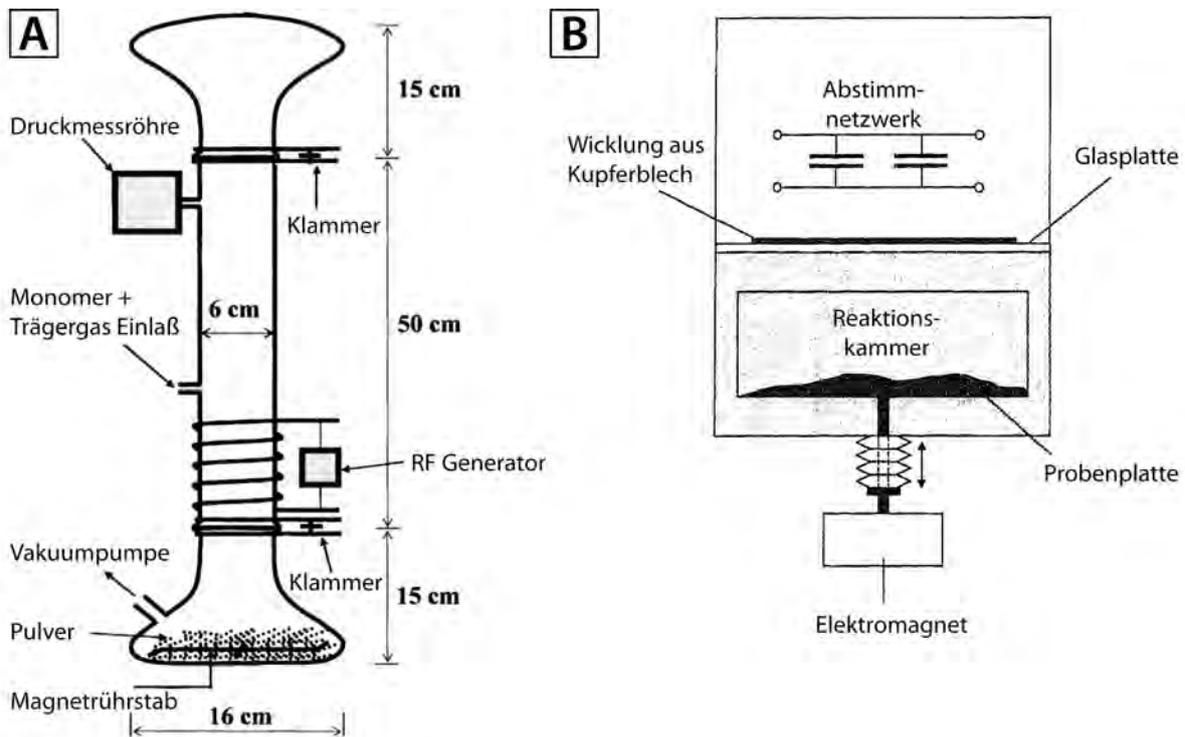
Khare und Mitarbeiter brachten SWNTs durch Auftropfen einer Suspension und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels auf ein  $\text{CaF}_2$ -Fenster auf, um die CNTs dann plasmatechnisch zu behandeln und zu analysieren [108, 109, 130, 131] (Reaktoraufbau vgl. Abb. 2-11).



**Abb. 2-11: Plasmareaktoren mit McCarrall Kavität von Khare et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [109, 130], Copyright 2002 American Institute of Physics bzw. Copyright 2005 American Chemical Society)**

Zur homogenen Plasmabehandlung größerer Probenmengen ist es jedoch unerlässlich, dafür zu sorgen, dass eine ausreichende Durchmischung während des Prozesses stattfindet.

Mit Konzepten wie dem Umwälzen des CNT-Pulvers mittels eines Magnet-Rührstabes [60, 116, 134] (vgl. Abb. 2-12A) oder dem Aufbringen der CNTs auf einem Rütteltisch [56] (vgl. Abb. 2-12B) konnten im Verhältnis zu anfänglichen Ansätzen schon größere Mengen behandelt und auch schon eine gewisse Skalierbarkeit erreicht werden. So weisen Bubert et al. für letztgenanntes Reaktorkonzept eine Behandlungsmöglichkeit von Vapor Grown Carbon Fibers (VGCFs) im Gramm-Maßstab aus [56].



**Abb. 2-12:** Reaktorkonzept mit Magnetrührstab (A) von Utegulov et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [60], Copyright 2005 American Institute of Physics) und Rütteltisch-Plasmareaktor (B) von Bubert et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [56], Copyright 2003 Elsevier)

Dennoch sind diese Konzepte nicht vollständig für eine Umsetzung in industriellen Dimensionen geeignet. Bei anderen Pulversubstraten [135] kamen außerdem weitere Reaktorkonzepte wie beispielsweise ein rotierender Vakuumrezipient (Trommelreaktor) [55, 58] zum Einsatz (vgl. Abb. 2-13A), die prinzipiell auch für die Behandlung von CNTs und teilweise auch für einen großtechnischen Einsatz geeignet wären. Vor diesem Hintergrund wurde von Bubert et al. [56] auch ein Fließbettreaktor eingesetzt (vgl. Abb. 2-13B), der für einen quasi-kontinuierlichen Betrieb geeignet ist. Allerdings lag die Funktionalisierungsdichte bei diesem Reaktor mit maximal 5 at% Sauerstoffgesamtgehalt nur bei etwa 30% der mit dem Rütteltisch-Konzept maximal erreichten 14,5 at%. Die Autoren führten dies auf eine undefinierte Verweilzeit und die breiten Partikelgrößenverteilung der CNTs zurück.

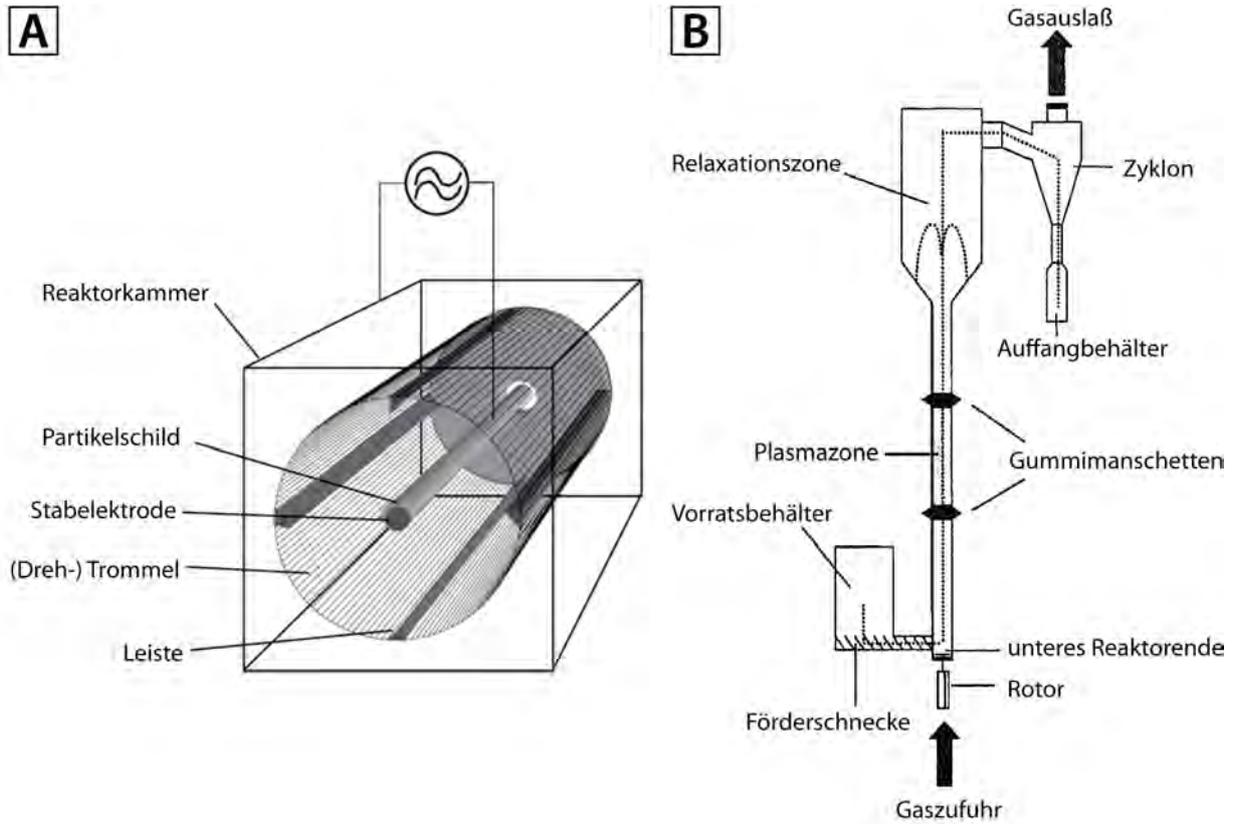


Abb. 2-13: Trommelreaktor (A) von Brüser et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [55], Copyright 2004 Elsevier) und Fließbettreaktor (B) von Bubert et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [56], Copyright 2003 Elsevier)

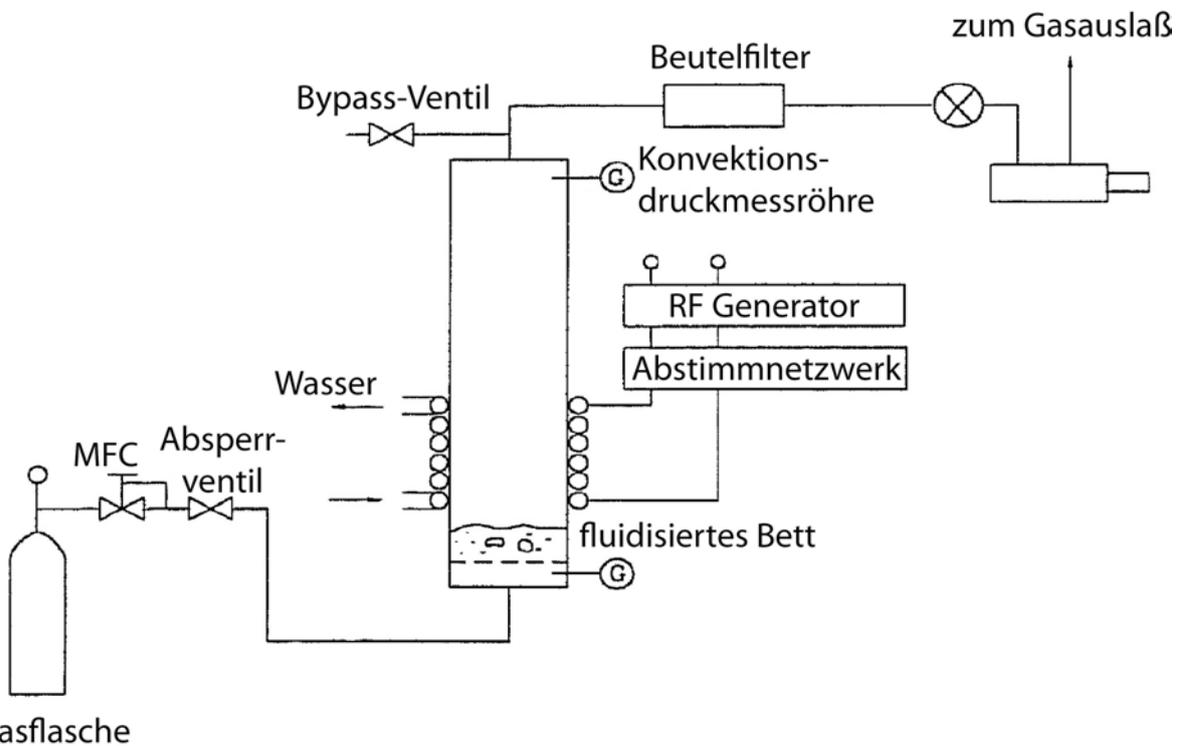


Abb. 2-14: Fließbettreaktor von Park und Kim zur Behandlung von Polyethylen-Pulver (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [59], Copyright 1994 Springer Science + Business Media)

Das Konzept des Fließbett- bzw. Wirbelbett-Plasmareaktors ist schon länger bekannt [135] und wurde schon 1992 von Inagaki et al. [57] und kurz darauf von Park und Kim [59] zur Plasmabehandlung von Polyethylen-Pulver eingesetzt (vgl. Abb. 2-14).

Das Fließbettprinzip weist im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren ein hohes Skalierungspotential auf, da es bereits bei konventionellen Prozessen, also solchen ohne Einsatz eines Plasmas, beispielsweise für die Pulvertrocknung, bei Röstverfahren oder auch beim Cracken von Erdöl eingesetzt wird. Die zuvor genannten Ansätze aus der Literatur zeigen, dass bei Einsatz dieses Prinzips in Plasmaverfahren noch Entwicklungsbedarf insbesondere hinsichtlich der Erzielung von mit anderen Konzepten vergleichbaren Funktionalisierungsdichten besteht. Erst dann kann eine Skalierung unter Berücksichtigung einiger plasmaprozesstechnischer Gesichtspunkte, wie gleichbleibenden Werten für Druck, Leistungs- und Elektronendichte, in Kombination mit fluidmechanischen Scale-up-Methoden erfolgen. Deshalb gilt es, ein Konzept zu entwickeln, das folgende Anforderungen erfüllt:

- Eignung für pulverförmige Nanomaterialien mit breiter Partikelgrößenverteilung
- Erreichen einer homogenen Verteilung der Partikel bzw. CNTs in der Plasmazone
- Gleichmäßige Behandlung der Partikel bzw. CNTs
- Erzielen vergleichbar hoher Funktionalisierungsdichten (wie mit bislang in der Literatur beschriebenen „small-scale“ Anlagen)

### 2.4.2.3 Bewertung der Funktionalisierungsergebnisse

Zur oberflächenanalytischen Untersuchung funktionalisierter CNT-Proben werden in der Literatur im Wesentlichen zwei Methoden beschrieben. Die Infrarot-Spektroskopie, mit der es möglich ist, anhand charakteristischer IR-Banden auf die Existenz bestimmter funktioneller Gruppen zurückzuschließen, und die ESCA/XPS-Analyse, mit der einerseits die Elementzusammensetzung der Probe ermittelt werden kann, andererseits v.a. anhand von Detailspektren Aussagen über die Bindungsverhältnisse getroffen werden können (vgl. Abschnitte 2.2.1 und 3.5.1).

Khare et al. [108, 109, 130, 131] verwendeten bei ihren Experimenten in einem Mikrowellen-Plasmareaktor die Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR) als primäre Analysetechnik für das so behandelte Material und konnten damit in Ergänzung zu den teilweise ebenfalls durchgeführten ESCA/XPS-Untersuchungen die im stickstoffhaltigen Plasma generierten Oberflächenfunktionalitäten weitgehend als NH, NH<sub>2</sub> und C=N identifizieren. Da die IR-

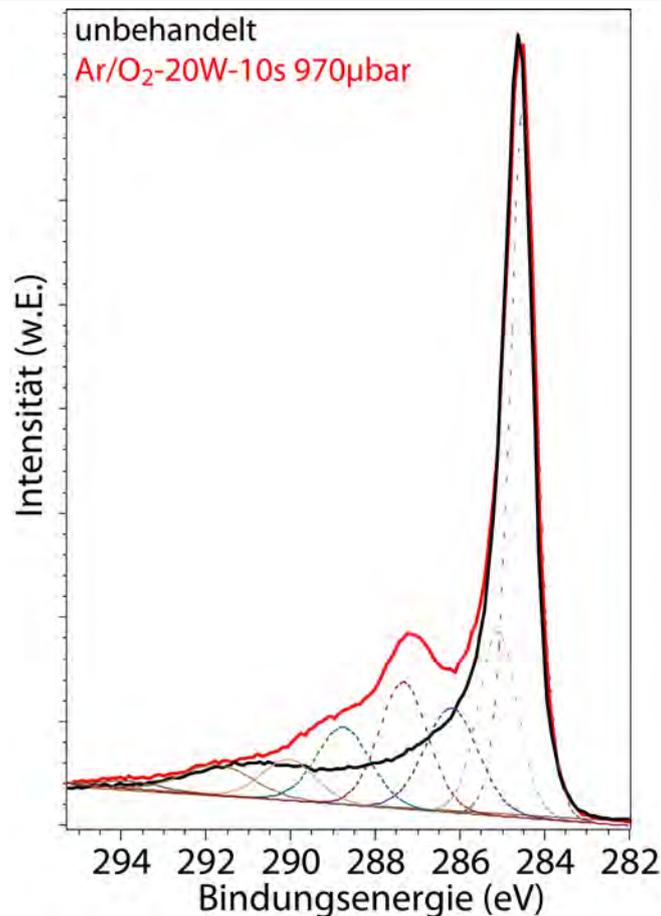
---

Analyse jedoch nicht quantitativ ausgewertet wurde, blieben die Verhältnisse der verschiedenen Gruppen unklar.

Die Elementzusammensetzung aus ESCA/XPS liefert nur begrenzte Informationen hinsichtlich des Behandlungsergebnisses, kann jedoch in erster Näherung zum Vergleich unterschiedlicher Behandlungen herangezogen werden. Die Interpretation der Detailspektren, insbesondere des Kohlenstoffdetailspektrums (C1s-Spektrum), erfordert mehrere Arbeitsschritte, die jedoch von Anwender zu Anwender unchiedlich durchgeführt werden können [136]. Ein direkter Vergleich von Detailergebnissen unterschiedlicher Herkunft erfordert daher Kenntnis über die eingesetzte Auswerteroutine oder muss anhand der Spektren selbst erfolgen.

Die in der Literatur beschriebenen Spektren von CNT-Proben wurden in der Regel zunächst anhand des Graphitsignals kalibriert. Bubert et al. und Xia et al. [56, 117] setzen dafür eine Bindungsenergie von 284,5 eV an, Felten et al. [116] verwenden einen Wert von 284,6 eV, Chen et al. [137] definieren den Graphitpeak bei 284,7 eV. Bei der anschließenden Anpassung mit einem simulierten Spektrum mit ausgewählten Komponentensignalen (Peakfitting) bestehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Untergrundsubtraktion (linear, Shirley [138], Tougaard [139], u.v.m.). Anzahl, Positionen und Halbwertsbreite der gewählten Komponenten können dabei variieren. In der in Abschnitt 2.4.2 aufgelisteten Literatur fehlen zudem in den meisten Fällen entsprechend detaillierte Angaben zur verwendeten Fitroutine. Von Felten et al. [116] ist jedoch bekannt, dass nach der Kalibrierung auf oben genannte 284,6 eV ein Shirley-Untergrund abgezogen und im C1s-Spektrum die Komponenten 285,1 eV ( $sp^3$ -Kohlenstoff), 286,2 eV (C–O), 287,2 eV (C=O bzw. C–O–C) und 288,9 eV (COOH bzw. COOC) vorgesehen und jeweils mit einer Toleranz von  $\pm 0,2$  eV angesetzt wurden. Abweichend davon geben Chen et al. [137] 288 eV (C=O) und 289,0–289,5 eV (Carboxyl-Gruppen) an.

Obwohl der Einsatz einer einheitlichen Auswerteroutine mehr Möglichkeiten bietet, die Spektren unterschiedlich behandelter Proben zu vergleichen, verhindern weitere Punkte eine semi-quantitative Auswertung bezüglich der unterschiedlichen Oberflächenfunktionalitäten. So weist das Kohlenstoffdetailspektrum einer unbehandelten CNT-Probe bereits einen stark asymmetrischen Verlauf auf, der bei Anwendung eines Standard-Untergrunds und einer Fitroutine in der Auswertung von Spektren behandelter Proben jedoch unberücksichtigt bleibt (vgl. Abb. 2-15). Bubert et al. haben daher ein komplettes Graphit-Spektrum als Untergrund subtrahiert [56]. Da jedoch bei einer Plasmamodifizierung der Anteil  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs zugunsten von Bindungszuständen höherer Energien abnehmen wird, ist auch diese Methode ungenau.



**Abb. 2-15: Kohlenstoffdetailspektrum (C1s) aus ESCA/XPS-Untersuchung einer unbehandelten (schwarz) und einer plasmabehandelten (rot) CNT-Probe dargestellt mit einer exemplarischen Fitroutine der behandelten Probe mit acht Komponenten und linearem Untergrund**

Ein weiterer Punkt ist die Komponentenzuordnung selbst. Da Epoxy-, Ether- und Alkoholgruppen Zustände praktisch identischer Bindungsenergie (ca. 286,4 eV) darstellen, ebenso wie es für Carboxyl- und Estergruppen (ca. 289,0 eV) der Fall ist, können diese Gruppen nicht unterschieden werden. Die Literatur weist daher nur relative Veränderungen in den Intensitäten bei diesen Bindungsenergien aus und verweist auf die damit verbundenen möglichen Oberflächenfunktionalitäten.

Dennoch wären zumindest semi-quantitative Aussagen hinsichtlich der Anteile genau dieser Gruppen von großem Nutzen, da so erst ein Vergleich unterschiedlicher Plasmaprozessparameter sowie eine Auswahl geeigneter funktionalisierter Materialien zur Weiterverarbeitung beispielsweise zu CNT-Polymercomposites möglich wäre. Dies findet nach Kenntnis des Autors bislang nicht statt, obwohl vorwiegend über konzentrierte oxidierende Säuren modifizierte CNTs zunehmend für weitere anwendungsbezogene Untersuchungen eingesetzt werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Literatur für CNTs bereits die Wirksamkeit verschiedener Plasmafunktionalisierungen beschreibt. Die gemessenen Effekte wurden jedoch nach Kenntnis des Autors aufgrund fehlender geeigneter (semi-) quantitativer Nachweismethoden bisher nicht auf einzelne, in Abhängigkeit der Prozessparameter plasmagenerierte Oberflächenfunktionalitäten oder auf bestimmte Zusammensetzungen mehrerer Oberflächenfunktionalitäten zurückgeführt. Die mit Reaktorkonzepten für kleine Probenmengen erzielten Behandlungsergebnisse konnten darüberhinaus mit den ersten Reaktorkonzepten, die Mengen bis zum Gramm-Maßstab erlauben, noch nicht erreicht werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher, wie bereits in Abschnitt 1.2 näher aufgeführt, in den folgenden Kapiteln insbesondere mit folgenden Punkten:

- Entwicklung von Methoden zum (semi-) quantitativen Nachweis v.a. sauerstofffunktioneller Gruppen
- Entwicklung von Methoden zur detaillierteren Auswertung entsprechender ESCA/XPS-Spektren
- Prozessentwicklung hinsichtlich geeigneter Parameter zur spezifischen Generierung insbesondere von Alkohol-, Carboxyl- und Aminogruppen sowie der Evaluierung bzw. Verifizierung der für sauerstoffhaltige Plasmen und Leistungen > 30 W beschriebenen Zerstörung der CNTs
- Prozessentwicklung hinsichtlich eines skalierbaren beispielsweise auf Rohrreaktor- bzw. Fliessbettprinzip basierenden Reaktorkonzepts mit einer zu anderen (bekannten) Reaktorkonzepten und CNT-Modellsubstraten vergleichbar hohen Behandlungsgüte durch Verbesserung der Verweilzeit und Verteilung der CNTs in der Plasmazone sowie der Anpassung auf die breite Partikelgrößenverteilung der CNT-Materialien



# 3

## Materialien und Methoden

---

Im Folgenden werden die verwendeten Chemikalien, die Aufbauten und Apparate sowie die Vorgehensweisen bei den Plasmabehandlungen und die eingesetzten Methoden bei den Derivatisierungs-, Pfropfungs-, Dispergier- und Compoundierungsversuchen beschrieben. Ferner wird die Auswerterroutine erläutert, die auf die Spektren der eingesetzten ESCA/XPS-Untersuchungen angewandt wurde.

### 3.1 Chemikalien

#### 3.1.1 Kohlenstoffmaterialien

Carbon Nanotubes wurden in unterschiedlichen Reinheiten und von verschiedenen Herstellern verwendet. Multiwall-Material stammte vom University College Cork (UCC), der Future Carbon GmbH, Nanocyl S.A., Bayer Materials Science AG und von nanoCompound. Von CNI Ltd., MPI/Sineurop GmbH und dem Fraunhofer IWS stammte ausschließlich Singlewall-Material. Sofern nichts weiter angegeben ist, wurde das Material ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Als Kohlenstoff-Vergleichsmaterialien kamen Graphit (Alfa Aesar 014736), Carbon Black (Alfa Aesar 039724) und Fullaron® (nanoCompound) zum Einsatz.

#### 3.1.2 Derivatisierungs- und Funktionalisierungsreagenzien

Bei den Derivatisierungsversuchen wurden Trifluoressigsäure-Anhydrid (TFAA, CAS: 407-25-0), Trifluorethanol (TFE, CAS: 75-89-8), Pyridin (CAS: 110-86-1), Di-tert-butyl-Carbodiimid (CAS: 691-24-7) und 4-Trifluoromethylphenylhydrazin (CAS: 368-90-1) ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Bei den nasschemischen Weiterreaktionen kamen weiterhin Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS, CAS: 77-86-1), Ethanolamin (MEA, CAS: 141-43-5), Natriumcyanoborhydrid (CAS: 25895-60-7), 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-hydrochlorid (EDC-HCl, CAS: 25952-53-8) sowie Natriumphosphat (CAS: 7601-54-9) und 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure (MES) jeweils in p.a.-Qualität zum Einsatz.

### 3.1.3 Lösemittel, Hilfsstoffe und sonstige Materialien

Weitere verwendete Stoffe und Materialien sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt und wurden, sofern nicht weiter angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

**Tabelle 3-1: Weitere eingesetzte Löse- oder Dispersionsmittel, Hilfsstoffe und Materialien**

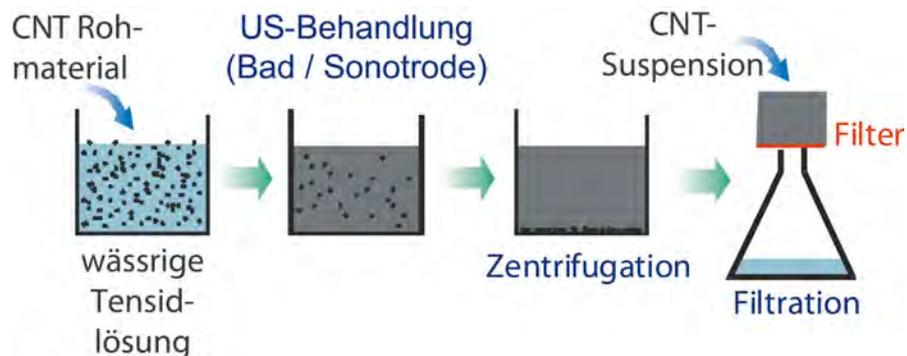
Löse- bzw. Dispersionsmittel	Reinheit / Hersteller	Hilfsstoff, Material	Reinheit / Hersteller
deionisiertes Wasser	(Zentralversorgung)	Millipore-PC-Kernspurmembranfilter CY31.1 (0,4 µm Porengröße)	Carl Roth
MilliQ-Wasser	18,3 MΩ	Sodiumdodecylsulfat (SDS)	Carl Roth
Isopropanol	techn. / p.a.	Ammoniak (gasförmig)	3.8
Aceton	techn. / p.a.	Argon (gasförmig)	5.0
n-Hexan	p.a.	Sauerstoff (gasförmig)	4.5
n-Heptan	p.a.	Stickstoff (gasförmig)	5.0
Dimethylformamid (DMF)	p.a.	Stickstoff (flüssig)	Linde Gas
Tetrahydrofuran (THF)	p.a.	ε-Caprolactam	Brüggemann
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	≥ 99,5%	Na-Caprolactam	Brüggemann
N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP)	≥ 98%	Hexamethylendiisocyanat-Aktivator	Brüggemann

## 3.2 Bucky Paper Herstellung

Die Herstellung zweidimensionaler papierähnlicher Strukturen aus CNTs, sogenannten Bucky Papers, wurde ursprünglich als Verfahren zur Aufreinigung von CNT-Rohmaterial publiziert [140], am Fraunhofer IGB dann weiterentwickelt und für eine Reihe von Materialien optimiert. Mit den vorhandenen Apparaturen ist die Produktion von Bucky Papers mit einem Durchmesser von bis zu 150 mm möglich.

Abhängig von der gewünschten Dicke und dem Durchmesser des Bucky Papers wird eine entsprechende Menge an CNT-Rohmaterial eingewogen. Anschließend wird eine 0,01 M wässrige Lösung von Natriumdodecylsulfat (SDS, Fa. Carl Roth), das Gemisch (Zusammensetzung 1 mg CNTs / ml SDS-Lösung) in Ultraschall-Gefäße (Sonopuls Rosettenzellen, Fa. Bände-

lin) überführt und auf diese Weise 30 Minuten homogenisiert. Die so erzeugte Dispersion wird anschließend gleichmäßig auf Falcon® Zentrifugenröhrchen verteilt und für 15 Minuten bei 4500 RCF zentrifugiert, um große Partikel wie CNT-Agglomerate, amorphen Kohlenstoff und Katalysatorpartikel zu entfernen. Der Überstand wird durch ein Metallsieb in ein Becherglas filtriert. Die so erhaltene Dispersion wird daraufhin mittels Unter- oder Überdruckfiltration über eine Polycarbonat-Kernspurmembran mit einem Porendurchmesser von 0,4 µm (Typ CY31.1, Fa. Carl Roth) filtriert.



**Abb. 3-1: Schritte in der Herstellung von Bucky Papers**

Bei der Unterdruckfiltration (vgl. Abb. 3-1) wird der Filter in eine Fritte gelegt und darunter, beispielsweise über einer Wasserstrahlpumpe, ein Unterdruck erzeugt, der die Tensidlösung durch den Filter saugt. Bei der Überdruckfiltration wird die entsprechend zugeschnittene Kernspurmembran in ein Druckgefäß gelegt. Um ein Verrutschen oder Einreißen der dünnen Filtermembran zu verhindern, liegt die Membran auf einem gröberen Filtervlies und wird vor Gebrauch mit destilliertem Wasser befeuchtet. Die Dispersion wird in das Gefäß gegeben, welches anschließend mit Druckluft beaufschlagt wird. Durch die ca. 5,5 bar Druck wird die Tensidlösung durch die Filterporen gepresst und aufgrund der im Vergleich zur Unterdruckfiltration deutlich höheren Druckdifferenz eine erhebliche Beschleunigung des Vorgangs erzielt.

Unabhängig vom gewählten Filtrationsverfahren wird der entstehende Filterkuchen abschließend noch mit ca. 50°C warmem destilliertem Wasser gespült, um Tensidrückstände zu entfernen. Nach ausreichender Trocknung kann der Filterkuchen von der Filtermembran gelöst werden. Die so hergestellten Bucky Papers standen anschließend für ihre Plasmamodifizierung zur Verfügung.

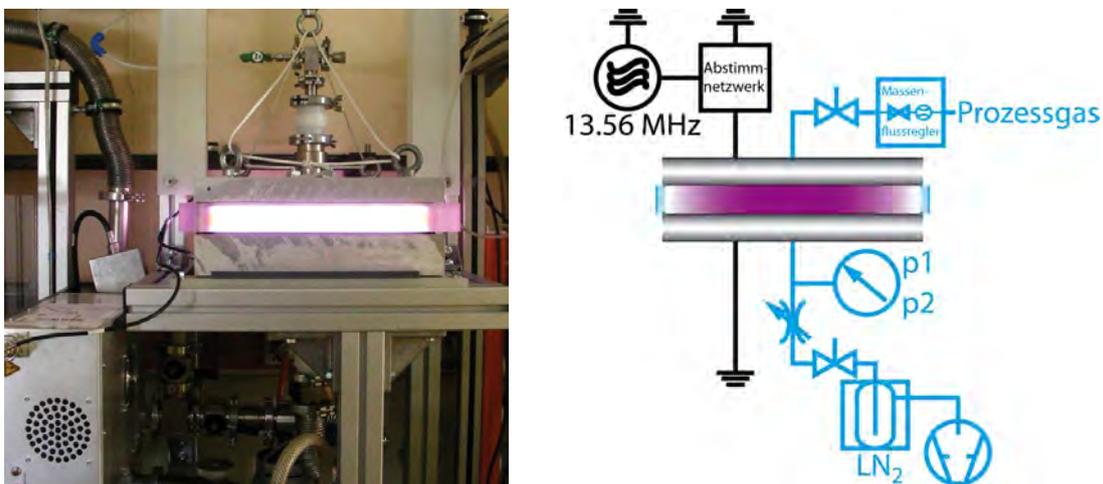
### 3.3 Plasmareaktoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Plasmareaktoren zweier unterschiedlicher Typen aufgebaut, nämlich ein Reaktor zur Behandlung von Flachsubstraten wie beispielsweise Bucky

Papers und ein zweiter zur Behandlung der pulverförmigen Kohlenstoff-Rohmaterialien. Beide Reaktoren wurden mit einem Hochfrequenz-Generator (Cesar 136, Fa. Dressler / Advanced Energy) bei einer Frequenz von 13,56 MHz betrieben. Die Impedanzanpassung erfolgte über ein Matching Network (VM1000A, Fa. Dressler / Advanced Energy). Die Prozessgassteuerung und -zufuhr (Multigascontroller 647C und Massflowcontroller Typ 1179A, beides Fa. MKS) waren bei beiden Reaktoren identisch. Die Vakuumerzeugung erfolgte mit einer ölgedichteten Drehschieberpumpe (2033CP Plus, Fa. Alcatel) mit vorgeschalteter Flüssigstickstoff (LN<sub>2</sub>)-Kühlfalle. Die Kühlfalle dient zum einen dem Schutz der Pumpe vor eventuell korrosiven Prozessgasen, zum anderen dem Schutz des Prozesses vor einer gegen Enddruck möglichen Ölrückströmung von der ölgedichteten Drehschieberpumpe in das sauber zu haltende Reaktorvolumen. Beide Effekte werden durch Ausfrieren bei -196°C verhindert. Die Saugleistung wurde mit je einem Drosselventil geregelt, das über einen Druck-Controller vom Typ 651 (Fa. MKS) gesteuert wurde. Die dafür erforderliche Druckmessung erfolgte mit einem angeschlossenen kapazitiven Absolutdruckaufnehmer (Typ Baratron 626A, Fa. MKS).

### 3.3.1 Parallelplattenreaktor

Für Flachsubstrate wie Bucky Papers kam eine am Fraunhofer IGB entwickelte Variante eines Parallelplattenreaktors (vgl. Abb. 3-2) zum Einsatz.



**Abb. 3-2: Parallelplattenreaktor zur Flachsubstratbehandlung, Foto (links) und schematisch (rechts)**

Bei diesem weisen die beiden Elektroden aus Aluminium (Typ: Al Zn<sub>5,5</sub>MgCu) eine Grundfläche von ca. 450 × 350 mm auf und sind durch einen Polycarbonatrahmen von zum Teil unterschiedlicher Höhe (Maße beim verwendeten Reaktor: 488 × 388 × 40 mm) voneinander getrennt. Die dem Plasma zugewandten Polycarbonatwände sind zum Schutz des Poly-

---

mers vor Degradierung durch reaktive Plasmaspezies mit vier entsprechend zugeschnittenen Glasplatten aus 3-4 mm starkem Float-Glas ausgekleidet. Der sich aus dieser Konstruktion ergebende freie Innenraum weist dabei eine Grundfläche von  $395 \times 295$  mm (ca. DIN-A3 Format) auf. Die Einkopplung der Hochfrequenz erfolgte kapazitiv.

Die drei Hauptkomponenten, untere Elektrode, Polycarbonatrahmen und obere Elektrode, werden durch in entsprechenden Nuten entlang des Umfangs liegende Dichtungsringe (O-Ringe) durch die wirkende Gewichtskraft bzw. durch den im abgepumpten Zustand wirkenden Unterdruck abgedichtet. Die untere Elektrode ist zum Teil ausgefräst; ein Lochblech, das abschließend mit der Oberkante montiert ist, bildet die Auflagefläche für die Substrate. Der Reaktor wird über eine Leitung von 40 mm Nennweite (NW 40) an der unteren Elektrode evakuiert. Ein isolierendes Zwischenstück aus Polyoxymethylen (POM / Delrin®) verhindert die Übertragung der an die Elektroden angelegten Hochfrequenz auf andere Bauteile. Die Druckmessung erfolgte neben bereits erwähntem kapazitiven Absolutdruckaufnehmer (gasartunabhängiger Baratron-Messkopf Typ 626A der Firma MKS, obere Erfassungsgrenze 10 mbar) über ein Konvektionspirani (gasartabhängige Messröhre von Granville-Philips, Erfassungsbe- reich ca.  $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^3$  mbar).

Die Prozessgaszufuhr und die nach Beendigung der Plasmabehandlung erforderliche Belüftung des Reaktorvolumens erfolgen über eine Bohrung in der oberen Elektrode und entsprechende daran angebrachte Ventile.

### 3.3.2 Rohrreaktor

Der Rohrreaktor wurde im Laufe dieser Arbeit in mehreren Schritten weiterentwickelt. Der Reaktor ist größtenteils aus röhrenförmigen Kleinflansch (KF)-Bauteilen mit einer Nennweite von 40 mm (NW40) aufgebaut. Der Bereich der Plasmazone besteht aus Duranglas. Die Leistungseinspeisung erfolgt kapazitiv über zwei Kupferschellen. Die übrigen Teile sind bis auf wenige isolierende POM-Zwischenstücke Edelstahl-KF-Vakuumbauteile.

Aus den vorgenannten Komponenten wurden zwei Einheiten aufgebaut. Da die eine Einheit zusammen mit dem Glasreaktor über elektrisch isolierende Halterungen fest auf einer Profilschiene montiert ist, ermöglicht die zweite auf einem Schlitten befestigte Einheit ein Öffnen und Schließen des Reaktors entlang der Profilschiene, die den Rollen des Schlittens auch als Führung dient.

Die Druckmessung erfolgt über je einen kapazitiven Absolutdruckaufnehmer (gasartunabhängiger Baratron-Messkopf der Firma MKS) an beiden Enden des Glasreaktors (obere

Erfassungsgrenze 10 mbar bzw. 1 mbar). Zusätzlich befindet sich pumpenseitig ein Konvektionspirani (gasartabhängige Messröhre von Fa. InstruTech, Erfassungsbereich ca.  $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^3$  mbar). Das bereits erwähnte Drosselventil liegt weiter stromabwärts. Ein Handventil ermöglicht zudem ein manuelles Abtrennen des Reaktorvolumens von der Pumpe und der ihr vorgeschalteten LN<sub>2</sub>-Kühlfalle.

### 3.3.2.1 Horizontaler Rohrreaktor

In einer ersten Variante war die oben beschriebene Konstruktion horizontal auf einer Laborbank aufgebaut und ermöglichte somit Pulverbehandlungsversuche im Überstrom. Dazu wurde das Pulvermaterial auf ein Gashalbrohr gegeben, welches anschließend mittig zwischen die beiden Elektroden positioniert wurde. Der zweiteilige Glasreaktor bestand dabei aus einem 365 mm langen und einem mit 152 mm deutlich kürzeren Duranglasrohr, jeweils im Wesentlichen von einer Nennweite 50 mm, die über Reduzierungen mit den oben beschriebenen Metall-Kleinflanschbauteilen von Nennweite 40 mm verbunden waren.

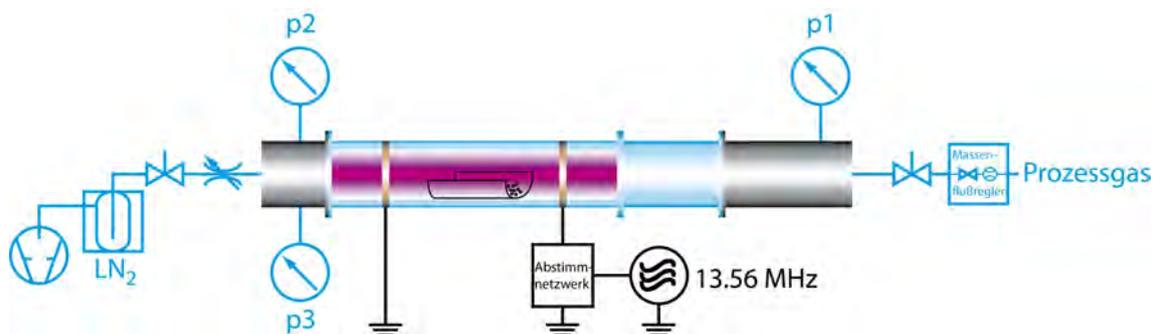


Abb. 3-3: Skizze des horizontalen Rohrreaktors

### 3.3.2.2 Vertikaler zylindrischer Fließbettreaktor

In Anlehnung an die Konstruktionen von Inagaki [57] und Park [59] wurde der Rohrreaktor in eine vertikale Ausrichtung gebracht. Das Pulvermaterial wurde daher auf einen Metallfilter (290  $\mu$ m Meshweite), gestützt von einem deutlich gröberen Gitter, aufgebracht, welcher über einen POM-Zentrierring gehalten wurde. Dieser Zentrierring wurde an der Verbindungsstelle zwischen festem und beweglichen Teil des Glasreaktors eingesetzt (vgl. untere gestrichelte Linie in Abb. 3-4). Die Prozessgaszuführung von unten und die Absaugung von oben sorgten für eine Verwirbelung des Pulvers innerhalb des Reaktors. Am oberen Ende des Glasreaktors wurde ein zweiter gleichartiger Metallfilter eingesetzt, um eine Austragung des Substrats aus dem Reaktor und in die Vakuumpumpe weitgehend zu verhindern (vgl. obere gestrichelte Linie in Abb. 3-4).

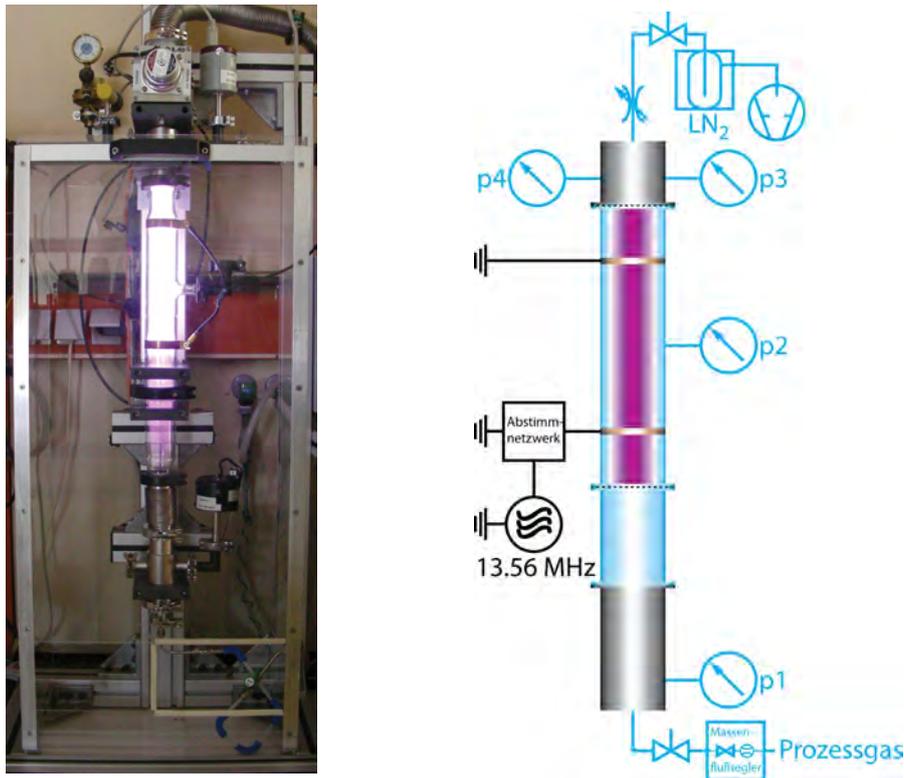


Abb. 3-4: Foto (links) und Skizze (rechts) des vertikalen zylindrischen Fließbettreaktors

### 3.3.2.3 Vertikaler symmetrisch-konvexer Fließbettreaktor

Der symmetrisch-konvexe Fließbett-Reaktor (vgl. Abb. 3-5) stellt eine Variante des vor genannten vertikalen Fließbett-Reaktors dar. Das längere Duranglasrohr wurde dabei durch eine Version mit symmetrischer Querschnittserweiterung ersetzt, die im weitesten Sinne eine eiförmige und daher konvexe Silhouette aufwies. Die Konstruktion wies beidseitig Glas-Kleinflansche mit einer Nennweite von 40 mm auf. Das gaseinlassseitige Duranglasrohr wurde daher durch ein Exemplar gleicher Nennweite ersetzt. Die Querschnittsvergrößerung bewirkt bei gleichbleibendem Volumenstrom eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit gemäß der Kontinuitätsgleichung.

$$A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2 \quad (\text{Glg. 3-1})$$

Für die vom Gasstrom gegen die Gewichtskraft angehobenen Partikel geht damit eine Verringerung des dynamischen Auftriebs einher. Bei geeigneten Flusseinstellungen lässt sich die Partikelverteilung somit auf den unterhalb der Querschnittsvergrößerung liegenden Teil des Glasreaktors beschränken. Durch den reduzierten Durchmesser von 40 mm des gaseinlassseitigen Glasrohrs und die ebenfalls aus Glg. 3-1 resultierende erhöhte Strömungsgeschwindigkeit konnte so eine Fluidisierung schwererer Partikel erreicht werden.

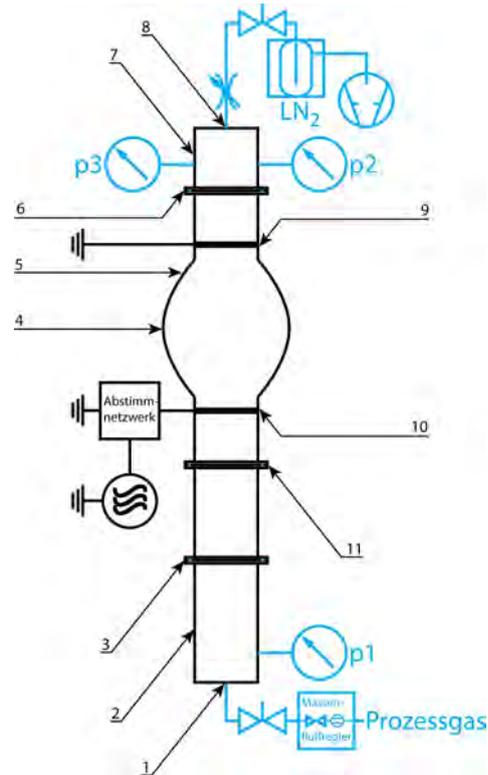


Abb. 3-5: Foto (links) und Skizze (rechts) des symmetrisch-konvexen Fließbettreaktors mit Kennzeichnung seiner Charakteristika wie Prozessgaseinlass (1), erstem Strömungseinstellungsabschnitt (2), O-Ring-Dichtung zum ersten gläsernen Teilabschnitt des Verwirbelungs- und Plasmabehandlungsraums (3), zweitem gläsernen Teilabschnitt des Verwirbelungs- und Plasmabehandlungsraums mit Querschnittserweiterung (4), Querschnittsverjüngung (5), O-Ring-Dichtung (6) zum Gasabsaugungsabschnitt (7), Gasauslass (8), geerdeter (9) und RF-beaufschlagter (10) Elektrode und weiterer O-Ring-Dichtung (11)

### 3.3.2.4 Vertikaler asymmetrisch-konvexer Fließbettreaktor

Um einer Ablagerung der Partikel an der Reaktorwand entgegenzuwirken und zugleich die Verwirbelungszone innerhalb der Plasmazone zu vergrößern, wurde das Design des symmetrischen Konvex-Fließbett-Reaktors dahingehend weiterentwickelt, dass die Querschnittsvergrößerung über einen längeren Rohrabschnitt vollzogen wird. Die Wände sind demnach im unteren Bereich deutlich steiler, was die Ablagerung von Partikeln vermindert.

Abb. 3-6 rechts zeigt eine Skizze des asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktors mit seinen Komponenten, die denen des in Abschnitt 3.3.2.3 bereits beschriebenen symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor entsprechen.

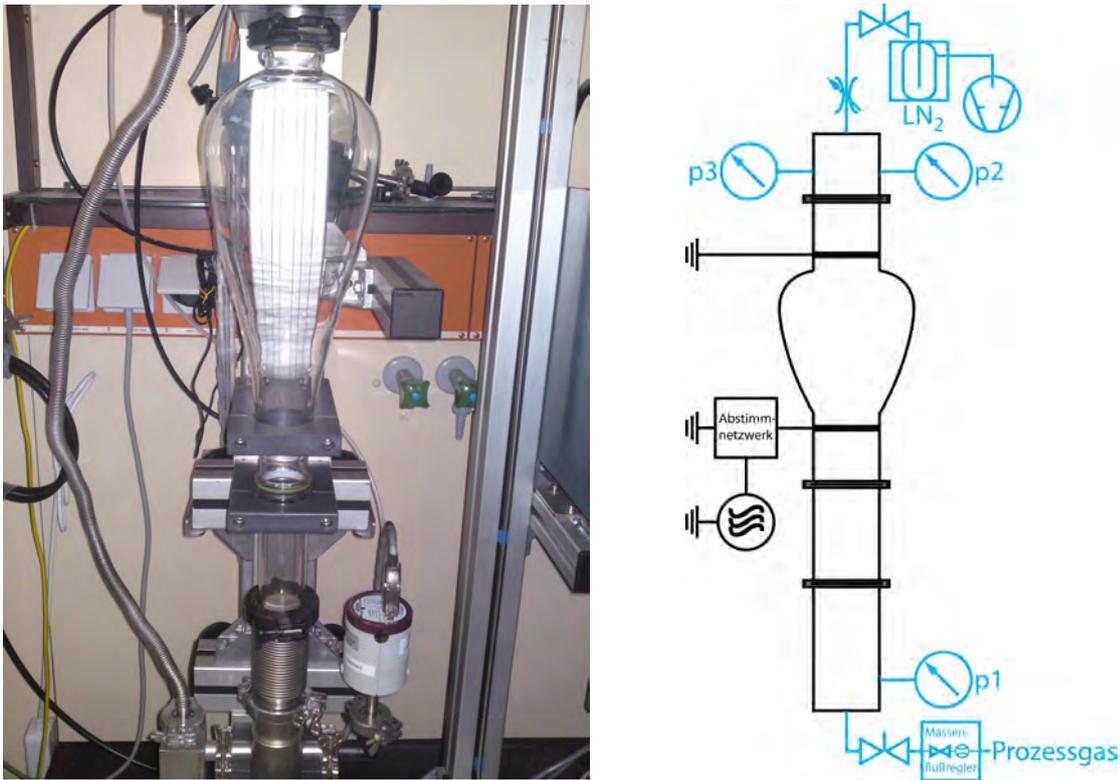


Abb. 3-6: Foto (links) und Skizze (rechts) des asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktors

## 3.4 Plasmabehandlungen

### 3.4.1 Plasmabehandlung von Bucky Papers

Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden für die Plasmaversuche an Bucky Papers rechteckige, etwa  $8 \times 12$  mm große Teilstücke verwendet.

Vor der Behandlung der Substrate wurde der Reaktor zunächst ohne eingelegte Probe bis zu einem Druck  $<1 \times 10^{-2}$  mbar (typischerweise bis ca.  $5 \times 10^{-3}$  mbar) evakuiert und anschließend ein Plasma mit den Prozessparametern der nachfolgenden Probenbehandlung gezündet. So konnten die optimalen Abstimmungsparameter des *matching networks* bestimmt und fest eingestellt werden.

Die Bucky Paper-Teilstücke wurden mit der filterabgewandten Seite nach oben mittig in den Parallelplattenreaktor gelegt. Eine Kante der Probe wurde mit einem vorab gereinigten Glasobjektträger beschwert. Zum Zünden des Plasmas wurde eine Tesla-Pistole benutzt. Soweit nicht anders vermerkt, wurde der Reaktorraum nach der Behandlung über das Belüftungsventil mit Umgebungsluft belüftet. Die Proben wurden nach Öffnen des Reaktors in Petrischalen aus Polystyrol transferiert, um sie vor Staub zu schützen.

### 3.4.2 Plasmabehandlung pulverförmiger Kohlenstoffmaterialien

Die Verwirbelung der pulverförmigen Substrate in der Plasmazone war, abhängig von der eingesetzten Variante des Fließbettreaktors, unterschiedlich stark und veränderte dabei die Abstimmparameter des *matching networks* zum Teil erheblich gegenüber einem ohne Pulvermaterial durchgeführten Testplasma. Als Gründe dafür sind neben der aufgrund der Anwesenheit der Partikel veränderten mittleren freien Weglänge für das Prozessgas auch die in der Regel bestehende Leitfähigkeit der Substrate (*floating potential* im Plasma) sowie die für die unterschiedlichen Reaktorgeometrien verschiedenen Druckverhältnisse zu nennen. Letztere ergaben sich durch unterschiedlichen Substratbelag auf unterem oder oberem Filter. Da die CNTs somit einen starken Einfluss auf die Abstimmparameter hatten, war das Zünden eines Testplasmas bei leerem Reaktor nicht zielführend. Deshalb wurden entsprechende Testbehandlungen mit Material vor Durchführung einer Behandlungsserie vorgenommen.

Das Pulvermaterial wurde bei geöffnetem Reaktor gleichmäßig auf dem unteren Metallfilter verteilt. Die Probenmenge lag dabei bei aufgereinigtem MWNT-Material bei 0,3 g bis maximal 1,8 g. Das Evakuieren des Reaktors wurde vorsichtig vorgenommen, um ein Ansaugen des Probenmaterials und damit ein Blockieren des oberen Metallfilters zu vermeiden. Es wurde bis zu einem Druck von etwa  $5 \times 10^{-3}$  mbar evakuiert, bevor das Prozessgas eingelassen wurde. Bei entsprechenden Gasflüssen wurde das CNT-Material im Reaktor verwirbelt und das Plasma durch Hochfrequenzbeaufschlagung der unteren Elektrode gezündet. Nach Beenden der Plasmabehandlung wurde der Reaktor durch Öffnen des Belüftungsventils oberhalb des oberen Metallfilters mit Umgebungsluft geflutet.

## 3.5 Oberflächenanalytische Untersuchungen

### 3.5.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die in dieser Arbeit dargestellten ESCA/XPS-Spektren wurden mit einem Axis Ultra System (Fa. Kratos Ltd.) aufgenommen. Das System ist ausgestattet mit einer Röntgendoppelanode (MgK $\alpha$ - und AlK $\alpha$ -Anregung), sowie einer Röntgenquelle mit monochromatisierter AlK $\alpha$ -Anregung. Der Basisdruck in der Analysenkammer beträgt ca.  $1 \times 10^{-9}$  mbar.

Die so erhaltenen Energiespektren wurden zum einen hinsichtlich der Elementzusammensetzung, d.h. des Verhältnisses der Flächen unter den einzelnen Peaks in den aufgenommenen Detailspektren, untersucht, zum anderen wurde insbesondere die chemische Ver-

schiebung des C1s-Kohlenstoffpeaks analysiert. So konnten Aussagen über die Bindungszustände in den Kohlenstoffnanomaterialien vor und nach einer Plasmabehandlung getroffen werden. Wenn nichts anderes angegeben, wurden folgende Messparameter verwendet:

Anregungsenergie:	monochromatisierte AlK $\alpha$ -Strahlung (1486,6 eV)
Messfleckgröße:	0,3x0,7 mm
Passenergie:	Übersichtsspektren 160 eV; Detailspektren 40 eV

Zur Auswertung des C1s-Detailspektrums wurde bei den CNT-Proben der Bereich zwischen 282 eV und 295 eV betrachtet und ein linearer Untergrund gewählt. Das Spektrum wies einen graphitähnlichen Verlauf auf [56, 116] und wurde, wenn nicht anders vermerkt, mit einer Hüllkurve bestehend aus acht Komponenten angefitet (vgl. Abb. 3-7), wobei die mit den Komponenten 6 bis 8 vorgesehenen Shake-up-Peaks üblicherweise  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden [141]. Die Komponenten wurden jeweils als Voigt-Profil (GL) mit einem Lorentzanteil von 30% vorgesehen. Einzig bei Komponente 1 wurde der Lorentzanteil auf 60% gesetzt, um mit ihr auch den Spektrenverlauf im Bereich 282–283,5 eV berücksichtigen zu können.

Für Versuche, in denen zusätzliche Messungen an derivatisierten Proben durchgeführt wurden, und für die Erzeugung von Differenzspektren aus der Subtraktion des Spektrums der unbehandelten Probe von dem der behandelten, wurden die Komponenten 3 bis 5 zweifach ausgeführt. Dabei wurde jeweils eine Komponente (a) den mittels Derivatisierungen nicht-nachweisbaren funktionellen Gruppen der betreffenden Bindungsenergie zugeordnet, die jeweils andere Komponente (b) den mittels Derivatisierungen nachweisbaren. In diesen Fällen wurden daher insgesamt 11 Komponenten verwendet. Die jeweilige Zuordnung und zugelassenen Bindungsenergien sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

**Tabelle 3-2: Randbedingungen für die Komponenten beim Fitting von CNT-C1s-Spektren**

Komponente	Zuordnung	Bindungsenergie	Kurvenform	FWHM
(1)	C <sub>sp2</sub>	283,0–285,0eV	GL(60)	(frei)
(2)	C2	285,0–286,0eV	GL(30)	0,80 – 1,45
(3)	(a) C <sub>epoxy</sub> , C-O-C	286,1–286,8eV	GL(30)	0,80 – 1,45
	(b) C-OH			
(4)	(a) C=O <sub>nicht-derivatisierbar</sub>	286,4–288,1eV	GL(30)	0,80 – 1,45
	(b) C=O			
(5)	(a) COOC	288,6–289,4eV	GL(30)	0,80 – 1,45
	(b) COOH			
(6)	C <sub>shakeup1</sub>	289,5–291,5eV	GL(30)	0,80 – 1,45
(7)	C <sub>shakeup2</sub>	291,5–293,5eV	GL(30)	0,80 – 2,00
(8)	C <sub>shakeup3</sub>	293,5–295,0eV	GL(30)	0,80 – 2,00

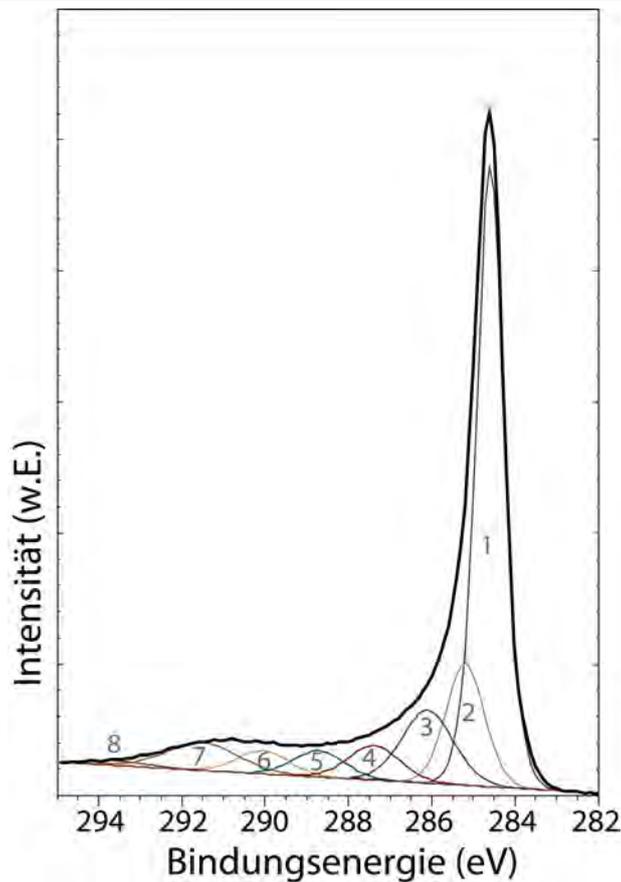


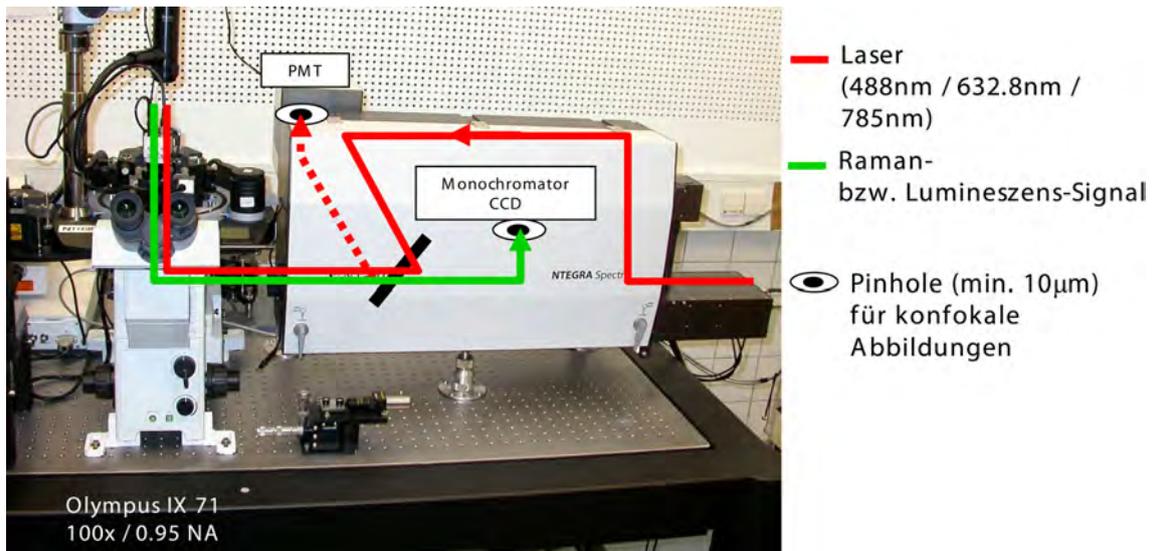
Abb. 3-7: Kohlenstoffdetail-(C1s)-Spektrum einer unbehandelten CNT-Probe mit Komponentenfit

### 3.5.2 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Beim eingesetzten Messsystem (LEO 1530 VP) handelte es sich um ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop, welches zusätzlich mit dem Röntgenmikroanalyzesystem "Phoenix" (Fa. EDAX) mit einem Leichtelement-Si(Li)-Detektor ausgestattet ist. Aufgrund ausreichender Leitfähigkeit der CNT-Materialien traten keine Aufladungseffekte auf. Die Methode erwies sich als geeignet, um die Materialien hinsichtlich ihrer Struktur und Homogenität sowie insbesondere hinsichtlich Verunreinigungen wie amorphen Kohlenstoff oder Katalysatorenreste zu untersuchen. Der BSE-Detektor wurde zum Teil bei Untersuchungen eingesetzt, um ggf. noch vorhandene Katalysatorpartikel an der Spitze der CNTs deutlicher erkennen zu können.

### 3.5.3 Raman-Spektroskopie

Bei dem am Fraunhofer IGB eingesetzten System handelte es sich um ein Ntegra Spectra (Fa. NT-MDT), bei dem ein konfokales Raman-Spektrometer mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) kombiniert ist (vgl. Abb. 3-8).



**Abb. 3-8: Fotografie des verwendeten Raman/AFM-Meßsystems**

Als Laserquellen standen für die Analyse der Kohlenstoffnanomaterialien Laser mit den Wellenlängen 488 nm (Ar-Kr-Laser), 633 nm (HeNe-Laser) und 785 nm (Diodenlaser) zur Verfügung. Das System ist an ein Olympus Mikroskop angeschlossen. Ein 100× Objektiv (Apertur = 0,95) wurde dabei zur Fokussierung des Lasers auf die Probe eingesetzt. Die laterale Messfleckgröße beträgt ca. 400 nm und die Fokustiefe ungefähr 700 nm. Die Laserleistung betrug ca.  $3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ . Das 1200 Linien/mm-Gitter und das  $50 \mu\text{m}$  Pinhole des Monochromators hatten im Falle der Detailspektren eine spektrale Auflösung von  $1,2 \text{ cm}^{-1}$  zur Folge.

### 3.5.4 Elektronen Spin Resonanz-Messsystem

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden Streifen aus CNT-Bucky Papers mit Abmaßen von ca.  $2 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  in einem Magnettech MS200 High Sensitivity System bei 15 mW und 3,5 G Modulation mit einem Sweep von 1 G/s vermessen. Kinetikmessungen bestanden aus aufeinanderfolgenden Einzelmessungen (Aufnahmedauer jeweils ca. 60 s), die alle 70 s und für mindestens 12 h durchgeführt wurden. Zum reinen Vergleich verschiedener Proben wurde jeweils exakt 8 Minuten nach Beendigung der Plasmabehandlung eine Messung mit 5 Akkumulationen durchgeführt.

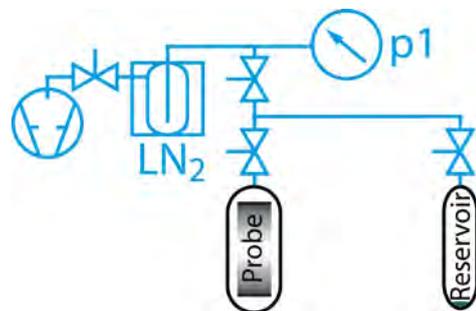
### 3.5.5 Kontaktwinkelmessungen

Die hier durchgeführten Kontaktwinkelmessungen wurden an einem OCA-40-System (Fa. Data Physics) und der liegende Tropfen vermessen. Sofern nichts anderes vermerkt, kam MilliQ-Wasser als Messflüssigkeit zum Einsatz. Da über die in dieser Arbeit durchgeführten

Plasmabehandlungen vornehmlich polare Gruppen auf der Oberfläche von CNTs und daraus hergestellten Bucky Papers erzeugt wurden, konnte die so veränderte Benetzbarkeit mit Wasser über entsprechende Kontaktwinkelmessungen quantifiziert werden.

### 3.6 Derivatisierungen und Propfreaktionen

Zur Identifizierung bestimmter Oberflächengruppen wurden geeignete Derivatisierungsreagenzien ausgewählt, die jeweils möglichst spezifisch mit einer vermuteten Oberflächengruppe reagieren. Da aus der Literatur bekannt ist, dass die Spezifität solcher Reaktionen in der Flüssigphase häufig eingeschränkt ist [142], wurde für die Derivatisierungsversuche ein Reaktor aufgebaut, der ihre Durchführung als Gasphasenreaktion in einer gesättigten Dampfphase ermöglichte (vgl. Abb. 3-9).



**Abb. 3-9: Schematische Darstellung des eingesetzten Derivatisierungsreaktors**

Zum Einsatz kam dabei eine zweistufige ölgedichtete Drehschieberpumpe (Typ 2004A, Fa. Alcatel), die über ein Pumpenventil und eine Flüssigstickstoff ( $\text{LN}_2$ )-Kühlfalle mit dem Rezipienten verbunden war. Die Kühlfalle diente dabei sowohl der Verhinderung einer Ölrückströmung des Pumpenöls in das System als auch dem Schutz des Pumpenöls und der Pumpe vor den zum Teil korrosiv wirkenden Derivatisierungsreagenzien. Der die Proben enthaltende Rezipient konnte seinerseits über Absperrventile sowohl pumpenseitig als auch reservoirseitig (vgl. Abb. 3-9) von allen weiteren Volumina abgetrennt werden. Während die Proben (Bucky Papers) auf einem speziell angefertigten Probenhalter aus Edelstahl in den Rezipienten eingebracht wurden, wurde das jeweilige Derivatisierungsreagenz in das Reservoir gegeben. Sofern Daten aus der Literatur bekannt waren, wurde die Substanzmenge entsprechend des Reaktorvolumens (Rezipient, Absperrventil und Reservoir) gewählt. In den restlichen Fällen wurde die Substanzmenge im Überschuss in das Reservoir gegeben. Um einen vorzeitigen Übergang in die Gasphase zu verhindern, wurde die Substanz unter Argon-Atmosphäre im Reservoir über ein Flüssigstickstoff ( $\text{LN}_2$ )-Bad zunächst ausgefroren.

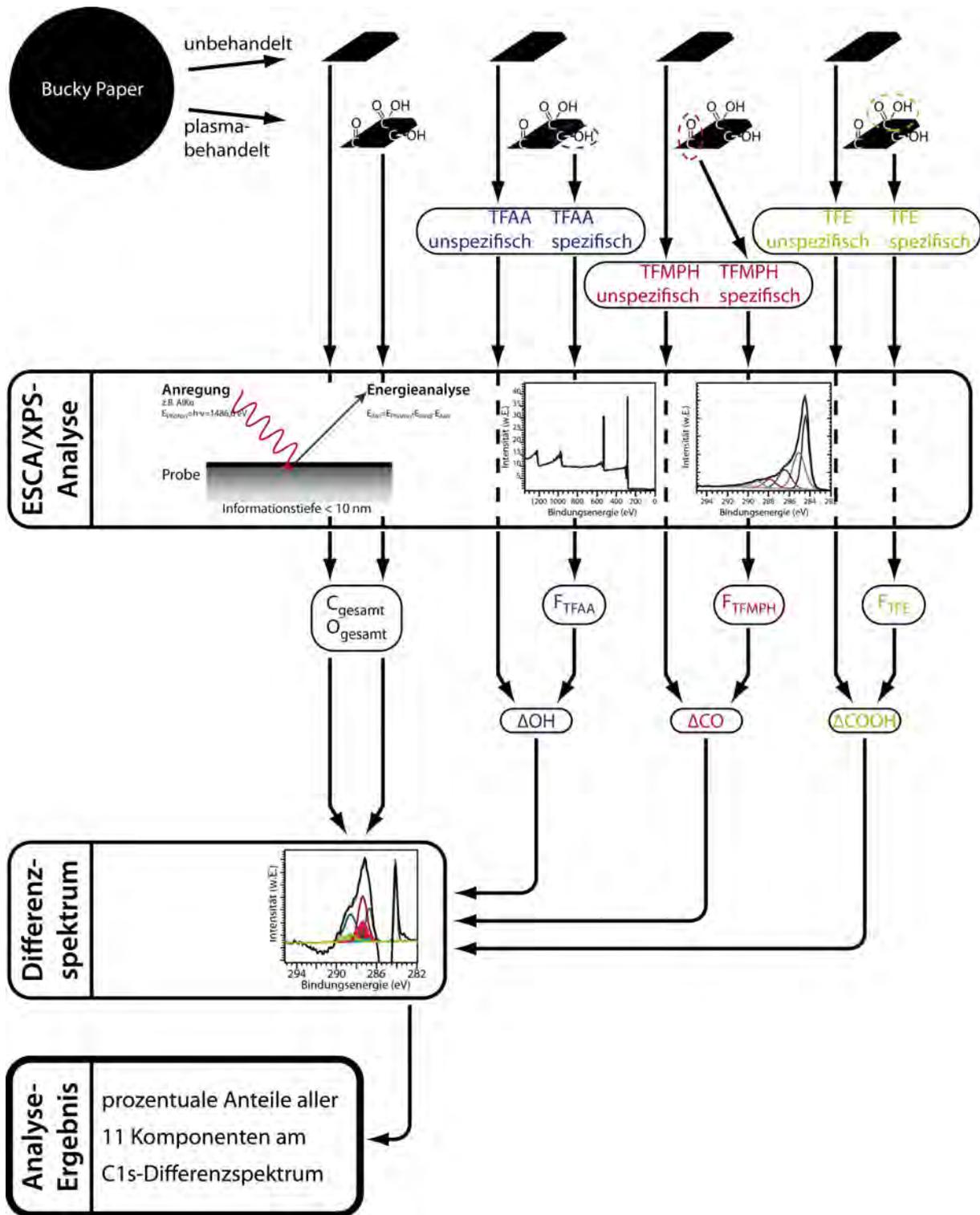


Abb. 3-10: Schema zur Vorgehensweise bei den Derivatisierungen, der damit verbundenen ESCA/XPS-Analyse sowie der Erstellung aus Auswertung der Differenzspektren

Anschließend wurde das System über die Drehschieberpumpe auf einen Druck evakuiert, der unterhalb des Sättigungsdampfdrucks des jeweiligen Reagens bei der gewählten Reaktionstemperatur (in der Regel Raumtemperatur) lag. Der Druck wurde dabei über ein Konvektionspirani (gasartabhängige Messröhre von Fa. InstruTech, Erfassungsbereich ca.  $1 \times 10^{-3}$  bis

$1 \times 10^3$  mbar) gemessen. Für die eigentliche Derivatisierungsreaktion wurde das Reaktorvolumen über das Absperrventil von Druckmessung, Kühlfalle und Pumpe getrennt und das Pumpenventil geschlossen. Nach Entfernen des Flüssigstickstoff-Bades vom Reservoir ging das Derivatisierungsreagenz durch die steigende Temperatur in die Dampf- / Gasphase über. Nach Erreichen der gesättigten Dampfphase verblieb im Falle einer Überschusszugabe von Reagenz eine Restmenge im Reservoir, welche nach Beendigung der Derivatisierung entsorgt wurde. Die Proben wurden über Nacht in dieser gesättigten Dampfphase belassen. Am Folgetag wurde das gesamte Reaktorvolumen für mindestens 30 Minuten bei Enddruck (ca.  $5 \times 10^{-3}$  mbar) evakuiert, um physisorbierte Moleküle der Derivatisierungsreagenz zu entfernen. Die Proben wurden anschließend der ESCA/XPS-Analyse zugeführt.

Generell wurde neben der plasmamodifizierten Probe auch eine unbehandelte Blindprobe derivatisiert, um den tatsächlichen Effekt der Plasmabehandlung bzw. den unspezifischer Bindung zu ermitteln. Das Verfahren wurde ferner anhand von Positiv-Referenzmaterialien (Polyvinylalkohol für OH-Gruppen, Polyacrylsäure für Carboxylgruppen) überprüft. Abb. 3-10 zeigt ein Schema zur Vorgehensweise bei der Derivatisierung von Alkoholgruppen mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA), von Keto- und Aldehydgruppen mit Trifluormethylphenylhydrazin (TFMPH) und von Carboxylgruppen mit Trifluorethanol. Die einzelnen durchgeführten Derivatisierungsreaktionen sind in den folgenden Abschnitten kurz erläutert. Hinsichtlich detaillierter Arbeitsvorschriften (*Standard Operating Procedures – SOPs*) wird auf den Anhang verwiesen.

### 3.6.1 Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid

Nach Sabbatini und Zabonin [142] sowie Dickie et al. [143] zeichnet sich die Reaktion von Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) in der Dampfphase durch eine hohe Spezifität und einen hohen Umsatz hinsichtlich Hydroxylgruppen aus. Für das Reaktorvolumen von ca. 200 ml wurden in Anlehnung an Dickie et al. [143] ca. 400  $\mu$ l TFAA im Reservoir ausgefroren. Über die Antoine-Gleichung (vgl. Glg. 3-2) und die entsprechenden für  $T=271,32-312,02$  K geltenden Parameter  $A=3,17534$ ,  $B=987,921$  und  $C=-75,417$  ergibt sich für eine Temperatur von  $24^\circ\text{C}$  ein Sättigungsdampfdruck von ca. 52,5 mbar.

$$\lg(P) = A - \frac{B}{T + C}, \quad P \text{ in bar, } T \text{ in Kelvin} \quad (\text{Glg. 3-2})$$

Da TFAA mit Wasser reagiert, wurde das Reservoir vor Zugabe von TFAA mit trockenem Argon-Gas gefüllt, um ein ungewolltes Ausfrieren von Luftfeuchtigkeit und eine damit ver-

bundene Reduzierung der für die Derivatisierungsreaktion zu Verfügung stehenden Menge an TFAA zu vermeiden. Abb. 3-11 zeigt den Reaktionsmechanismus von TFAA mit oberflächen- gebundenen Alkoholgruppen. Dabei findet unter bevorzugter Protonierung des Carbonylsauer- stoffs und Abspaltung von Trifluoressigsäure eine Veresterung mit der oberflächengebun- denen Alkoholgruppe statt.

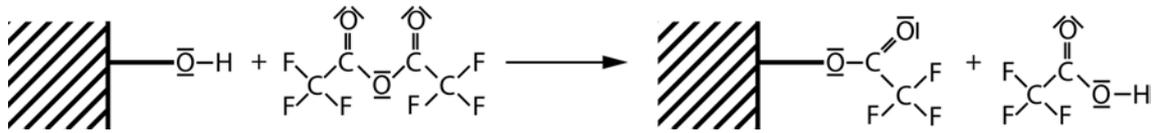


Abb. 3-11: Reaktionsmechanismus bei der TFAA-Derivatisierung (nach [142])

### 3.6.2 Derivatisierung mit Trifluormethylphenylhydrazin

Zur Derivatisierung isolierter oberflächengebundener Carbonyle, d.h. Keto- und Alde- hydgruppen, kann eine Umsetzung dieser Gruppen mit Hydrazin zu Hydrazon und unter Ab- spaltung von Wasser als Teil der sogenannten Wolff-Kishner-Reaktion erfolgen [142, 144]. Da Fluor jedoch bei der ESCA/XPS-Analyse einen deutlich höheren Sensitivitätsfaktor besitzt, als der beim Hydrazon detektierbare Stickstoff, setzte Briggs [145, 146] Pentafluorphenylhydrazin für diese Reaktion ein. In Anlehnung daran wurde für die vorliegende Arbeit Trifluormethyl- phenylhydrazin (TFMPH) gewählt. Abb. 3-12 zeigt den entsprechenden Reaktionsmechani- mus. Da diese Substanz in der Literatur hinsichtlich zu verwendender Mengen bislang nicht beschrieben ist, wurde für das Reaktorvolumen von ca. 200 ml eine Menge von 200 mg in den Reservoirkolben abgewogen. Die Substanz ist bei Raumtemperatur und Normaldruck ein Fest- stoff, so dass das Reservoir nach dem Evakuieren des Systems unter Flüssigstickstoff-Kühlung und anschließendem Auftauen zusätzlich auf ca. 80°C erhitzt wurde, um die Substanz bei dem reduzierten Druck in die Gasphase zu befördern. Da für TFMPH keine Antoine-Parameter ver- fügbar waren, konnte der Sättigungsdampfdruck nicht vorab berechnet werden. Die im Reser- voir verbleibende Restmenge bestätigte die Vorlage einer ausreichenden Substanzmenge.

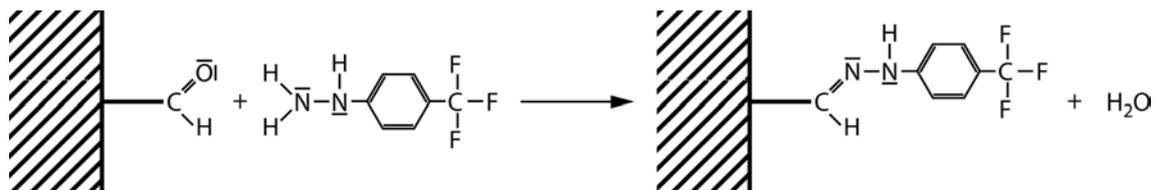


Abb. 3-12: Reaktionsmechanismus bei der TFMPH-Derivatisierung (nach [142, 144])

### 3.6.3 Derivatisierung mit Trifluorethanol

Für die Gasphasenderivatisierung von Carboxylgruppen berichten Sabbatini und Zambonin [142] von hoher Spezifität und beinahe vollständigem Umsatz für eine Kombination der Substanzen Trifluorethanol (TFE), Pyridin und Di-tert-Butylcarbodiimid. Der hierfür beschriebene Reaktionsmechanismus ist in Abb. 3-13 dargestellt.

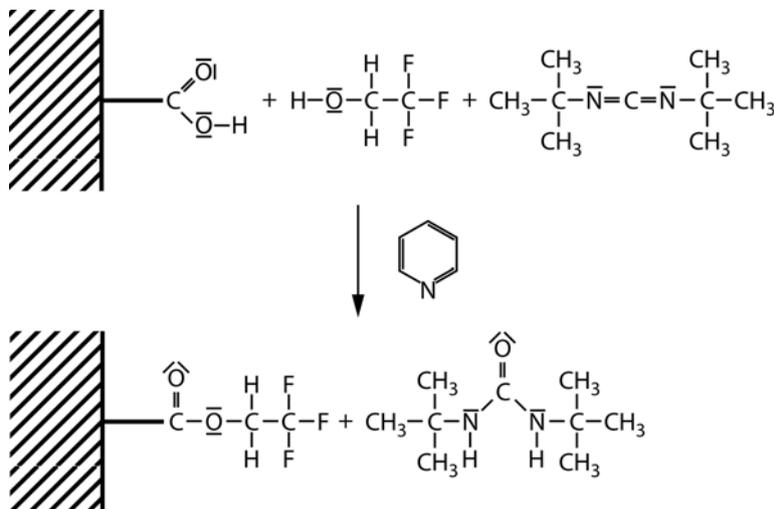
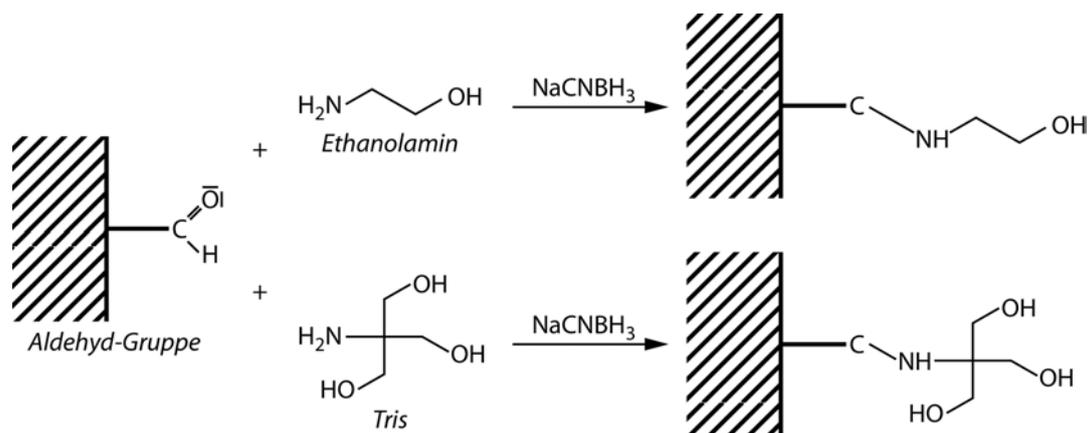


Abb. 3-13: Reaktionsmechanismus bei der TFE-Derivatisierung (nach [142])

Aus Erfahrungswerten am Fraunhofer IGB hat sich, bezogen auf das Reaktorvolumen, die folgende Zusammensetzung ergeben: TFE 0,14  $\mu\text{l/ml}$ , Pyridin 0,062  $\mu\text{l/ml}$ , Di-tert-Butylcarbodiimid 0,05  $\mu\text{l/ml}$ . Da bei den sich für das Reaktorvolumen ergebenden geringen Mengen ein vorzeitiges Verdampfen relevant werden könnte, ein Überangebot an Substanz jedoch nicht abträglich ist, wurden in diesem Fall vorsichtshalber die Mengen vorgelegt, die sich für das doppelte Reaktorvolumen (ca. 400 ml) ergeben (56  $\mu\text{l}$  + 24,8  $\mu\text{l}$  + 20  $\mu\text{l}$ ).

### 3.6.4 Pfropfen auf Keto- und Aldehydgruppen mittels reduktiver Aminierung

Um unerwünschte Keto- und Aldehyd-Gruppen zu blocken oder eine andere Funktionalität auf sie zu pfropfen, kann eine reduktive Aminierung der Keto- und Aldehydgruppen mit primären Aminen erfolgen [147]. Im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten wurden dazu Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), Ethanolamin (MEA) oder eine Mischung aus beiden jeweils in Kombination mit Natriumcyanoborhydrid ( $\text{NaCNBH}_3$ ) als Reduktionsmittel eingesetzt, um die entsprechenden Gruppen zu blocken oder gar den Gehalt an Alkoholgruppen zu erhöhen (vgl. Abb. 3-14).



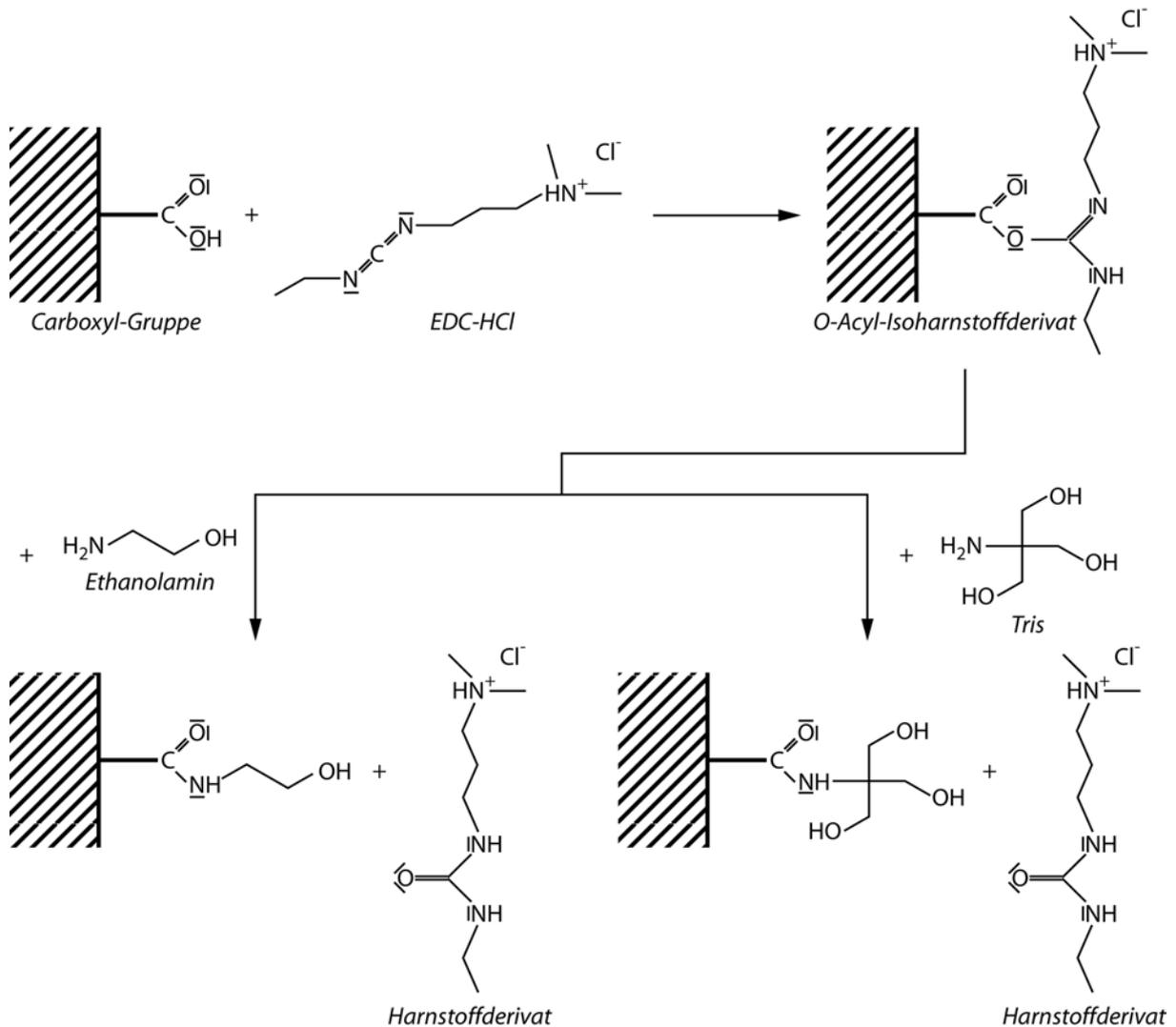
**Abb. 3-14: Reaktionsmechanismus der reduktiven Aminierung mittels MEA/TRIS und  $\text{NaCNBH}_3$  (nach [147])**

Um ausreichend aminhaltige Lösung bereitzustellen, wurde ein Verhältnis von höchstens 1 mg Probenmaterial pro 1 ml Lösung gewählt. Die eingesetzten Bucky Paper-Stückchen mit einer Masse von je ca. 4,5 mg wurden daher mit 5 ml 0,1 M TRIS-Puffers bzw. 0,1 M MEA-Lösung in 0,1 M Natriumphosphat-Puffer oder 0,1 M MEA-Lösung in 0,1 M TRIS-Puffer bei pH 8,0 beaufschlagt. Anschließend wurden pro Milliliter Lösung jeweils 10  $\mu\text{l}$  5 M  $\text{NaCNBH}_3$ -Lösung in 1 M Natronlauge (NaOH-Lösung) zugegeben. Die Proben wurden so für mindestens 15 Minuten auf dem Taumel-Rollenmischer im Abzug belassen, bevor sie mit einer Keramikpinzette den einzelnen Gefäßen entnommen und mit deionisiertem Wasser abgespült wurden. Abschließend wurden die Proben zum Trocknen auf eine Polycarbonatmembran gelegt und zum Schutz vor Staub mit einem leichten Spalt abgedeckt. Um letzte Restmengen an Wasser zu entfernen, wurden die Proben schließlich noch in einen Vakuumreaktor gelegt, der bis auf knapp unter  $1 \times 10^{-2}$  mbar evakuiert wurde.

### 3.6.5 Pfropfen auf Carboxylgruppen mittels EDC-aktivierter Aminierung

Analog zu den Aldehyden kann es v.a. aufgrund ihres acidischen pKs-Wertes erwünscht sein, Carboxyl-Gruppen zu blocken oder in andere erwünschte Gruppen (beispielsweise mit neutralem pKs-Wert) umzuwandeln. Auch hier kann dies über eine Aminierung erfolgen, die über eine Aktivierung mittels 1-Ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimid-hydrochlorid (EDC-HCl) abläuft [147]. Hierzu wurden Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), Ethanolamin (MEA) oder eine Mischung aus beiden eingesetzt, um die entsprechenden Gruppen zu blocken oder gar den Gehalt an Alkoholgruppen zu erhöhen. Das wasserlösliche EDC-HCl reagiert mit den Carboxylgruppen zunächst zu einem O-Acyl-Isoharnstoffderivat, dessen Reaktivität

erhöht ist und welches dann mit den Aminen als starken Nucleophilen schnell reagiert (vgl. Abb. 3-15).



**Abb. 3-15: Reaktionsmechanismus der EDC-aktivierten Aminierung von Carboxylgruppen (nach [147])**

Auch hier wurde zur ausreichenden Bereitstellung von aminhaltiger Lösung ein Verhältnis von höchstens 1 mg Probenmaterial pro 1 ml Lösung gewahrt. Die ca. 4,5 mg schweren Bucky Paper-Stückchen wurden daher mit je 5 ml einer 0,1 M MEA-Lösung in 0,1 M 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure (MES)-Puffer bei pH 4,7 beaufschlagt. Alternativ wurde eine 0,1 M TRIS-Lösung in 0,1 M MES-Puffer (pH 4,7) bzw. eine je 0,1 mol/l MEA und TRIS enthaltende Lösung in 0,1 M MES-Puffer (pH 4,7) verwendet. Anschließend wurden 10 mg EDC-HCl pro ml Lösung (d.h. hier je 50 mg) zugegeben. Die Proben wurden so für mindestens 4 Stunden auf dem Taumel-Rollenmischer im Abzug belassen, bevor sie mit einer Keramikpinzette den einzelnen Gefäßen entnommen und mit deionisiertem Wasser abgespült wurden. Abschließend wurden die Proben zum Trocknen auf eine Polycarbonatmembran gelegt und zum

Schutz vor Staub mit einem leichten Spalt abgedeckt. Um Restmengen an Wasser zu entfernen, wurden die Proben schließlich noch in einen Vakuumreaktor gelegt, der bis auf knapp unter  $1 \times 10^{-2}$  mbar evakuiert wurde.

### 3.7 Amino-Nachweis mittels Fluoresceinisothiocyanat

Zum Nachweis plasmainduzierter Aminogruppen auf Bucky Papers wurden 5 mg Fluoresceinisothiocyanat (FITC) in 8 ml 0,1 M wässriger  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung gelöst, zu 4 ml 0,2 M wässriger  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung gegeben und mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösung auf pH 9,56 eingestellt. Zuletzt wurde mit 0,145 M wässriger NaCl-Lösung auf ein Volumen von 32 ml aufgefüllt. Diese Lösung wurde mehrfach durch eine entsprechende Probe (Bucky Paper) durchfiltriert (vgl. Abb. 3-16).



**Abb. 3-16: Vorgehensweise beim Amino-Nachweis mittels Fluoresceinisothiocyanat (FITC, links)**

Der Aufbau wurde dazu abgedeckt, um ein vorzeitiges Fotobleichen des Fluoreszenzfarbstoffs durch Licht zu verhindern. Anschließend wurde die Probe solange mit deionisiertem Wasser gespült, bis im Filtrat keine Färbung mehr festzustellen war.

### 3.8 Dispersionsherstellung

Die Dispergierversuche stellten einen weiteren Schritt in der Beurteilung der plasmabehandelten Materialien dar. Ziel war dabei, Veränderungen in der Dispergierbarkeit der CNTs aufgrund der plasmatechnisch erzeugten Oberflächengruppen zu untersuchen. Dies ist relevant für einen späteren Einsatz solcher Dispersionen in der Polymer-Compositeherstellung.

Für die Dispergierversuche wurden jeweils 120 mg CNTs in 60 ml Dispersionsmittel gegeben und in einer 150 ml Rosettenzelle (Sonopuls, Fa. Bandelin) für  $2 \times 15$  Minuten (Hielscher US200, 7 mm Kegelspitz-Sonotrode, Leistung: 80% = 160 W, 60% duty-cycle) mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die Dispersion in ein Becherglas überführt und weiter auf vier 15 ml Falcon® Zentrifugenröhrchen verteilt. Die Dispersionen wurden für 15 Minuten bei

4500 RCF zentrifugiert (Eppendorf 5804 Zentrifuge mit Aufschwingrotor A-4-44). Die Dispergierbarkeit wurde abschließend anhand einer Graustufenskala (0-100% in 10%-Abstufungen) bewertet.

### 3.9 Herstellung von CNT-Polymercomposites

Zur Untersuchung des Einflusses plasmamodifizierten Materials auf die Eigenschaften von Polymercomposites wurden verschiedene Polymersysteme und Verarbeitungsmethoden eingesetzt. So wurde bei FutureCarbon plasmamodifiziertes Pulvermaterial in zwei duroplastische Epoxidharzsysteme dispergiert, während am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden mittels eines MicroCompounders zerkleinerte plasmamodifizierte Bucky Papers in eine thermoplastische Polycarbonatschmelze eingebracht wurden. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart wurden zerkleinerte plasmamodifizierte Bucky Papers sowie auch entsprechendes Pulvermaterial einer in-situ-Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam beigegeben und so CNT-Polyamid-6-Composites hergestellt. Die erzeugten Composite-Materialien wurden hinsichtlich ihrer CNT-bedingten Leitfähigkeit, der Dispersion der CNTs in der Matrix, der Faser-Matrix-Haftung sowie ihrer mechanischen Kennwerte untersucht. Die jeweiligen Vorgehensweisen sind im Folgenden detaillierter beschrieben.

#### 3.9.1 CNT-Epoxidharz-Composites

Zur Herstellung von CNT-Epoxidharz-Composites bei FutureCarbon wurden zwei Harzsysteme eingesetzt, Larit-135i (Amidhärter) und LY-556 (Anhydridhärter). Um jeweils einen CNT-Gehalt von 0,5 Gew.-% zu gewährleisten, kamen je Ansatz 0,325 g CNTs auf 50 g Larit-135i und 15 g Härtergemisch L-137/L-134 (zuvor im Verhältnis 80:20 angemischt) bzw. 0,476 g CNTs auf 50 g LY-556, 45 g Härter Aradur 917 sowie 0,25 g Beschleuniger DY070 zum Einsatz. Die Referenzproben waren entsprechend obigen Angaben, jedoch ohne CNTs zusammengesetzt.

Zur Dispersionsherstellung wurden die CNTs zunächst von Hand eingerührt und in Folge mittels UltraTurrax (2 Minuten bei 4000 U/min + 2 Minuten bei 6400 U/min + 3 Minuten bei 10000 U/min) und Ultraschall (insgesamt 4 Minuten) bzw. mittels eines Gerätes der SpeedMixer-Serie (Fa. Hauschild & Co KG, Hamm) dispergiert.

Aus den Ansätzen wurden jeweils acht Probenkörper gegossen, welche für 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend sechs Stunden bei 80°C (Larit-135i) bzw. für vier Stunden bei 80°C und anschließend acht Stunden bei 140°C (LY-556) gehärtet wurden. Anschlie-

---

ßend wurden die Probenkörper mittels Sägen sowie Schleifen (Rundteller-Schleifmaschine mit SiC-Papier, 320er Körnung) und Polieren (Rundteller-Schleifmaschine mit SiC-Papier, 1200er Körnung) auf die Abmessungen 80 mm × 10 mm × 4±0,2 mm gebracht und mittels Widerstandsmessung (Kontaktierung an den Stirnflächen) und 3-Punkt-Biegeversuch getestet.

### 3.9.2 CNT-Polycarbonat-Composites

Die CNT-Polycarbonat-Composites wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden unter Einsatz eines DACA MicroCompounders [148] hergestellt, welcher im Kreislaufbetrieb genutzt werden kann und mit co-rotierenden konischen Doppelschnecken sowie einer entsprechend konischen Mischkammer mit einem Volumen von  $4,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  ( $4,5 \text{ cm}^3$ ) ausgestattet ist.

Die modifizierten Bucky Papers (aus Nanocyl Thin MWNTs Batch A, Lot: MWA P040322 mit einem durchschnittlichem Durchmesser von 8,8 nm, einer durchschnittlichen Länge von 1,3  $\mu\text{m}$  und einer Reinheit von >98% Kohlenstoff – jeweils laut Hersteller) wurden zunächst bei 120°C im Vakuumofen getrocknet, um mögliche Restfeuchte zu entfernen. Anschließend wurden sie in kleine Stücke geschnitten und mit dem Polymerpulver, ein Bisphenol A-Polycarbonat (Typ Polycarbonate E 2000, Mitsubishi Eng., Japan), vermischt wurden. Hierbei wurden Ansätze von 0 Gew.-%, 0,25 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 0,75 Gew.-% und 1,0 Gew.-% CNTs erstellt. Diese Ansätze wurden jeweils dem bei 280°C laufenden MicroCompounder zugeführt und für 15 Minuten bei einer Schneckengeschwindigkeit von 50 U/min aufgeschmolzen und vermischt. Das Material wurde anschließend extrudiert und bei 280°C mit einer Weber Presse, Typ PW40EH, zu einer Platte (0,5 mm stark und 65 mm im Durchmesser) formgepresst. Aus dieser Platte wurden für die mechanische Prüfung kleine Prüfkörper nach ISO-527-2 ausgestanzt. Diese hatten eine Länge von 10 mm zwischen den Klammern, 6 mm davon mit einer Breite von 2 mm und der bereits erwähnten Dicke von 0,5 mm. Je Material wurden 10 Proben mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min getestet.

### 3.9.3 CNT-Polyamid-6-Composites

Für die Erzeugung von CNT-Polyamid-6-Composites wurde die aktivierte anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 (PA6) genutzt [149]. Die Reaktion findet bei moderaten Temperaturen, d.h. 120–150°C und somit deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von PA6, statt.

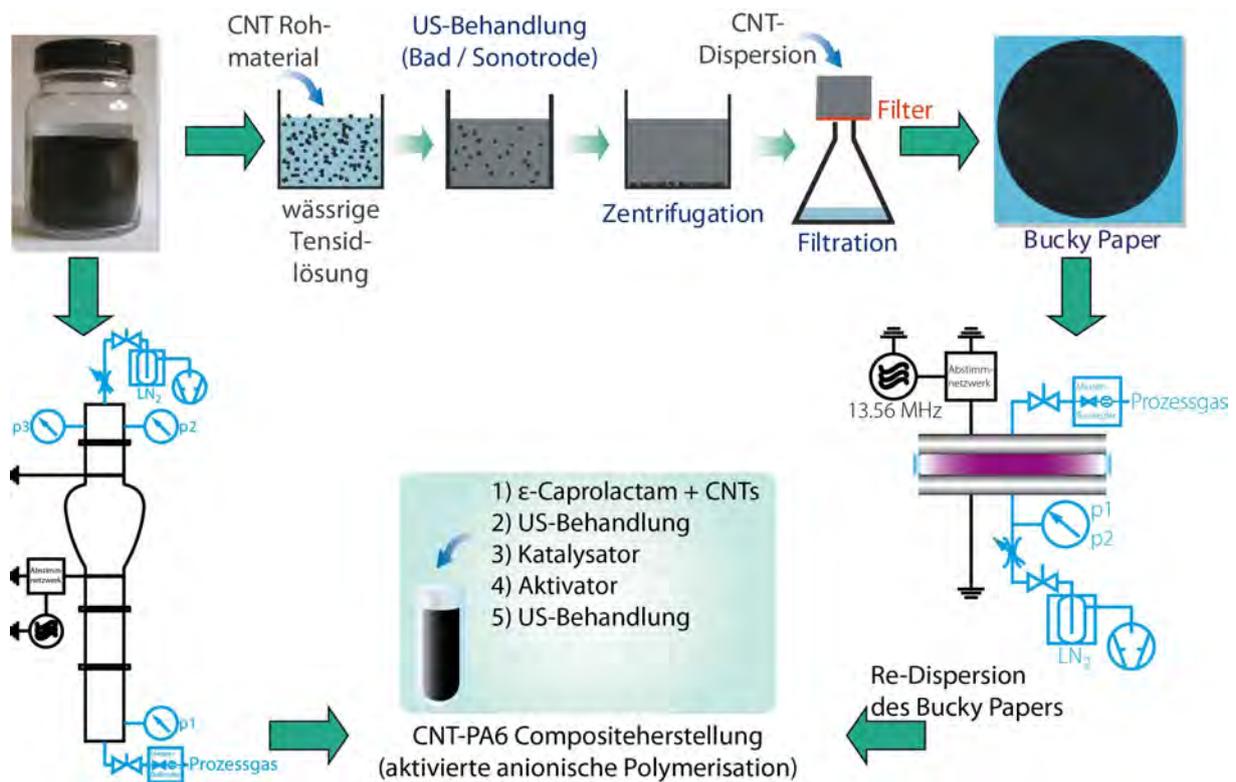


Abb. 3-17: Vorgehensweise bei der CNT-Polyamid-6-Compositeherstellung

Pro Ansatz wurden 37,5 g  $\epsilon$ -Caprolactam (Fa. Brüggemann Chemical) zusammen mit ca. 133 mg CNTs in Form von zermörserten Bucky Papers in einem Reagenzglas bei 150°C im Ölbad erhitzt, bis das  $\epsilon$ -Caprolactam vollständig geschmolzen war. Die CNTs wurden daraufhin mittels Ultraschall (Bandelin-Gerät, 12W, 80% duty-cycle, 5 mm Sonotrode) über 30 Minuten bei 110°C dispergiert. Anschließend wurden 1,5 g Katalysator (Natrium-Caprolactam, Fa. Brüggemann Chemical) und 1,0 g Aktivator (Caprolactam-Hexamethylen-diisocyanat-Verbindung, Fa. Brüggemann Chemical) zugegeben und bei 150°C für weitere 30 Sekunden bei gleichen Ultraschalleinstellungen dispergiert (vgl. Abb. 3-17). Diese Mischung reagierte bei 150°C binnen 3 Minuten aus. Durch die Volumenabnahme beim Abkühlen löste sich das Polymer in der Regel vollständig vom Glas, so dass es meist problemlos entnommen werden konnte.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Wie bereits in Abschnitt 1.2 angesprochen, ist es das Ziel dieser Arbeit, Prozesse zur definierten plasmachemischen Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes, sowohl in Form von Flachs substraten (Bucky Papers) als auch von pulverförmigen CNT-Materialien, zu entwickeln. Damit soll eine bessere Verarbeitbarkeit der CNTs und CNT-Polymercomposites mit verbesserten Eigenschaften ermöglicht werden. Hierzu mussten Methoden zum (semi-) quantitativen Nachweis der verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten entwickelt werden, welche eine eindeutige Unterscheidung der funktionellen Gruppen voneinander ermöglichen. Dies ist die Basis, um Effekte geänderter Prozessparameter eindeutig einzelnen oder bestimmten Zusammensetzungen mehrerer funktionellen Gruppen zuordnen zu können. Das vorliegende Kapitel gliedert sich daher in die Gebiete Prozess- und Methodenentwicklung (Abschnitte 4.1 und 4.2) sowie orientierende Verarbeitungs- und Anwendungsuntersuchungen (Abschnitt 4.3). Die Abb. 4-1 zeigt eine um die Abschnittsnummern ergänzte schematische Darstellung der bereits in Abschnitt 1.2 und Abb. 1-2 diskutierten Struktur der Arbeit.

Die Prozessentwicklung teilt sich dabei zum Einen in die in Abschnitt 4.1 an flächigen CNT-Substraten (Bucky Papers) durchgeführten grundlegenden Untersuchungen zur Entwicklung des Plasmaprozesses und seiner Parameter sowie die in diesem Zusammenhang erarbeiteten analytischen Methoden. Zum Anderen werden in Abschnitt 4.2 die Reaktorentwicklung zur Pulvermodifizierung und Prozessparameterübertragung behandelt.

Die Verwendung von Bucky Papers für die grundlegenden Untersuchungen begründet sich durch ihre ausreichende Stabilität und daher im Vergleich zum Pulvermaterial bessere Handhabbarkeit sowie v.a. durch ihre homogenere Substratoberfläche, welche eine einfachere Charakterisierung mittels oberflächenanalytischer Methoden ermöglicht. Darüber hinaus stellen Bucky Papers insbesondere hinsichtlich der Membranentwicklung ein konkretes Produkt

dar, das mittels Plasmamodifizierung beispielsweise hinsichtlich der Benetzung oder der Spezifität verbessert werden kann.

Bei den Bucky Papers wurde auf ein bewährtes Reaktorkonzept, den Parallelplattenreaktor, zurückgegriffen, der um ein Saphirglasfenster ergänzt wurde, so dass OES-Messungen vorgenommen werden konnten. Die aus den Untersuchungen an Bucky Papers gewonnenen Erkenntnisse dienten als Basis für die Übertragung und Optimierung der Parameter des Prozesses zur Pulvermodifizierung.

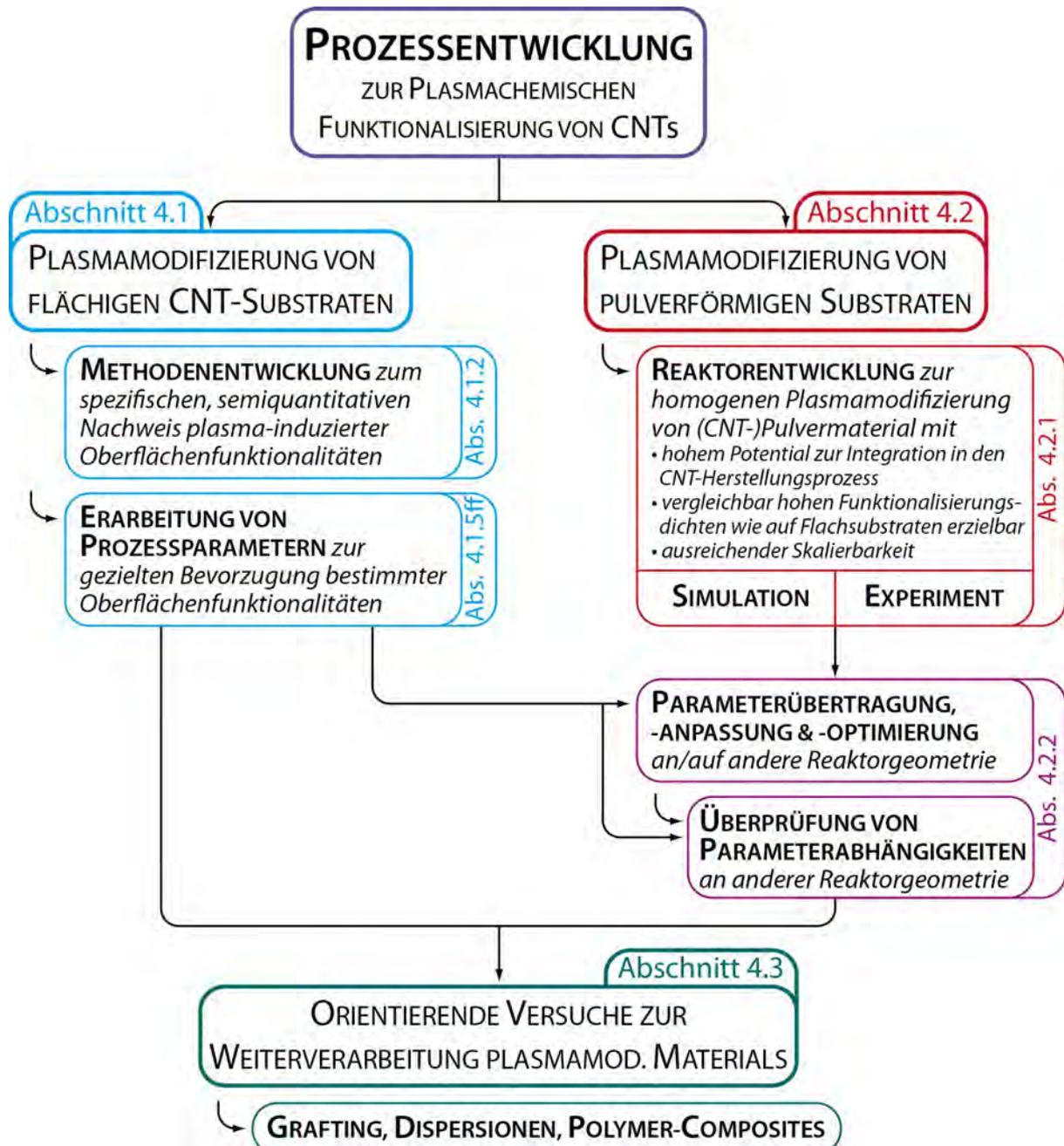


Abb. 4-1: Struktur des Ergebnisteils mit Nennung der wesentlichen Abschnitte

Bei der in Abschnitt 4.2 dargestellten Reaktorentwicklung zur Behandlung pulverförmiger Kohlenstoffnanomaterialien stand die Aufgabe im Vordergrund, einen Prozess bereit zu stellen, der ein hohes Potential zur direkten Integration in die CNT-Herstellung bietet. Anforderungen waren hier v.a. eine hohe Homogenität der Modifizierung, eine zur Flachsubstrat-Plasma-behandlung vergleichbar hohe maximale Funktionalisierungsdichte und eine ausreichende Skalierbarkeit des Prozesses. In einer zweiten Phase der Prozessentwicklung zur Pulvermodifizierung wurde eine Übertragung ausgewählter Parameter von der Bucky Paper-Modifizierung auf die Pulvermodifizierung und auf das neue Reaktorkonzept untersucht. Dies geschah mit dem Ziel, vergleichbare oberflächenchemische Ausrüstungen auf dem Pulvermaterial zu realisieren, wie sie zuvor an den flächigen CNT-Substraten (Bucky Papers) erarbeitet wurden. Da sich die Reaktorkonzepte grundlegend unterschieden, erforderte die Übertragung der Parameter auch eine spezifische Anpassung und Optimierung. Zur Validierung des Reaktorkonzepts wurden zudem vergleichende Behandlungen an Graphit, Carbon Black (amorpher Kohlenstoff hoher spezifischer Oberfläche) und Fullaron® als weiteren pulverförmigen Kohlenstoffmaterialien durchgeführt.

In den orientierenden Verarbeitungs- und Anwendungsuntersuchungen (vgl. Abschnitt 4.3) wurden abschließend Versuche zur Dispersions- und Polymercomposite-Herstellung durchgeführt. Dabei wurde überprüft, ob die erzielte Plasmafunktionalisierung zu einer besseren Dispergierbarkeit und Verarbeitbarkeit in Polymeren führt, ob eine Faser-Matrix-Haftung aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den auf den CNTs generierten Oberflächenfunktionalitäten und funktionellen Gruppen der polymeren Matrix erreicht und ob eine Leitfähigkeit des Composites erzielt wird.

## **4.1 Plasmamodifizierung von flächigen Carbon Nanotube-Substraten**

CNTs weisen einen hydrophoben Charakter auf, d.h. sie sind in Wasser wie auch in den meisten anderen Lösemitteln praktisch unlöslich. Des Weiteren weisen aus solchem Material hergestellte Bucky Papers Wasserkontaktwinkel von 80-150° auf [150-152]. Es ist allerdings bekannt, dass eine Aufreinigung mittels oxidierender Säuren, wie bereits in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, zu sauerstofffunktionellen Gruppen auf der Oberfläche der CNTs führt. Diese verändern die Benetzungseigenschaften der CNTs durch ihre Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Richtung Hydrophilie und ermöglichen es, durch ihre Reaktivität an den so modifizierten CNTs weitere chemische Reaktionen durchzuführen [61].

Um Plasmaprozesse zu erarbeiten, welche geeignet sind, auf CNTs sauerstofffunktionelle Gruppen oder auch Aminogruppen zu generieren, wurden Bucky Papers mit Plasmen unter Einsatz unterschiedlicher Prozessgase behandelt. Im zunächst diskutierten ersten Fall wurden insbesondere Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltige Prozessgasmischungen eingesetzt. Der Fokus bei der spezifischen Funktionalisierung lag hier auf einem gesteigerten Gehalt an Alkohol- und Carboxylgruppen, um so für weitere Reaktionen nutzbare Gruppen in die Oberfläche der CNTs einzuführen. Im später diskutierten Fall der Aminofunktionalisierung kam hingegen Ammoniak als Prozessgas zum Einsatz. Da die nasschemischen Prozesse zur Funktionalisierung von CNTs recht lange Behandlungszeiten von mehreren Stunden [66] erfordern, waren im Falle der hier behandelten Plasmaprozesse v.a. solche von Interesse, die eine effektive Funktionalisierung der CNTs bei gleichzeitig verringerter Prozesszeit ermöglichen.

Als Reaktor kam im Falle der Flachsubstrate der in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Parallelplattenreaktor zum Einsatz. Dieses Reaktorkonzept hat sich in der Vergangenheit bei der Behandlung von Flachsubstraten bewährt und gewährleistet ein homogenes Plasma sowie eine dementsprechend homogene Behandlung über den gesamten Probenraum hinweg [153, 154]. Die bei den Untersuchungen erzielten Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

### **4.1.1 Material- und Prozessuntersuchungen**

#### **4.1.1.1 Homogenität der Substrate**

Zur Ermittlung des möglichen Einflusses der Bucky Paper-Herstellung auf den Sauerstoffgesamtgehalt der Ausgangsproben wurden Bucky Papers aus einem Material (FutureCarbon MWNTs purified) auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt. In Variante 1 wurde für die Herstellung von mehreren Bucky Papers jeweils separat eine CNT-SDS-Dispersion erzeugt, zentrifugiert und zu je einem Bucky Paper filtriert („single-batch“-Verfahren, vgl. Abschnitt 3.2). In Variante 2 wurde für weitere Papiere eine Stammdispersion („stock-batch“-Verfahren) aus entsprechend vielen, zentrifugierten und vereinigten CNT-SDS-Dispersionen angelegt, aus der anschließend und ansonsten analog zu Variante 1 die Bucky Papers hergestellt wurden. Anschließend wurden je sechs Proben der „single-batch“- und „stock-batch“-Bucky Papers mittels ESCA/XPS untersucht. Während die „single-batch“-Bucky Papers einen Sauerstoffgesamtgehalt von durchschnittlich 2,0 at% bei einer Standardabweichung von 0,8 at% aufwiesen, zeigte sich bei den „stock-batch“-Bucky Papers eine deutlich höhere Homogenität mit durchschnittlich 1,4 at% Sauerstoffgesamtgehalt und einer Standardabweichung, die mit nur 0,1 at% letztlich

die Messungengenauigkeit darstellt. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 4-1 aufgeführt und zeigen deutlich, dass durch die Verwendung von Stammdispersionen der Einfluss der Bucky Paper-Herstellung auf den Sauerstoffgesamtgehalt weitgehend ausgeschlossen werden kann.

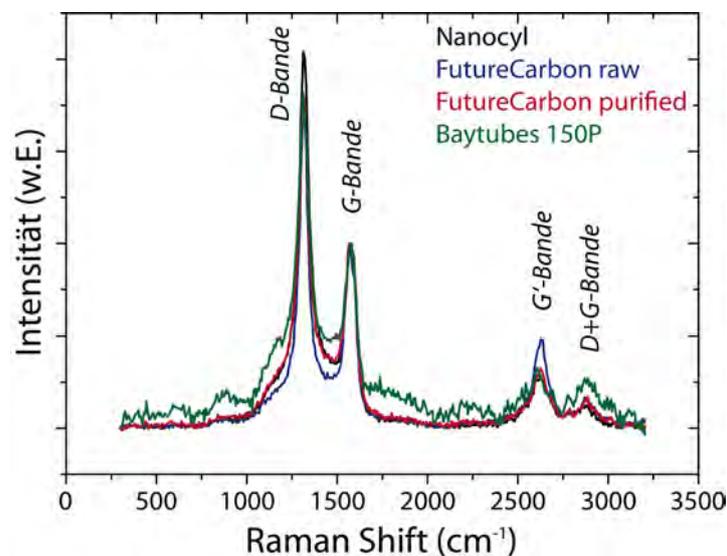
**Tabelle 4-1: Mittels ESCA/XPS-Analyse ermittelte Sauerstoffgesamtgehalte unterschiedlicher Bucky Papers. Sechs der Proben wurden im „single-batch“-Verfahren hergestellt, die anderen sechs im „stock-batch“-Verfahren**

Herstellungsverfahren	Probe						Mittelwert	Standardabweichung
	1	2	3	4	5	6		
	Sauerstoffgesamtgehalt (at%)							
single-batch	3,2	1,7	1,1	1,5	1,6	2,6	2,0	0,8
stock-batch	1,5	1,3	1,4	1,5	1,5	1,4	1,4	0,1

#### 4.1.1.2 Vergleich unterschiedlicher MWNT-Materialien

Carbon Nanotubes können durch unterschiedliche Prozesse hergestellt werden und weisen deshalb und aufgrund der verschiedenen möglichen Aufreinigungen noch unterschiedliche Verunreinigungen wie Katalysatorreste oder amorphen Kohlenstoff auf. Aufgrund variierender Defektstellendichten stellen sie aber auch generell kein homogenes Material dar. Es ist daher wichtig zu prüfen, ob Materialunterschiede zwischen den verschiedenen Herstellern, Typen oder Chargen vorliegen und welchen Einfluss sie auf die Ergebnisse der Plasmabehandlung haben.

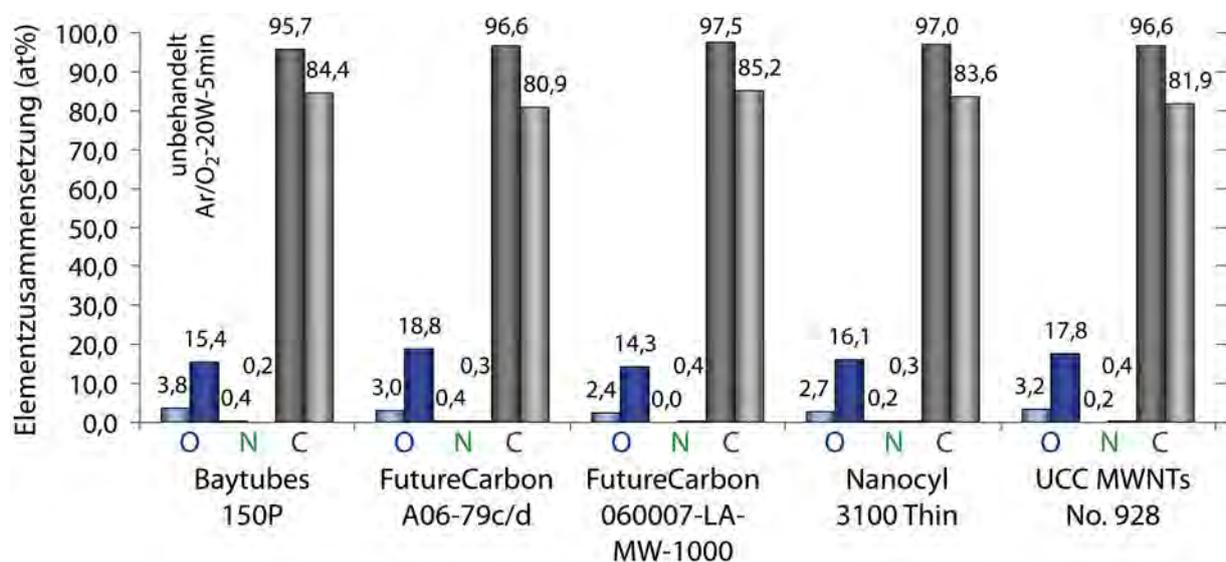
Anhand von Raman-Spektren (vgl. Abschnitt 2.2.3, Abb. 2-6) vier unbehandelter MWNT-Materialien konnten Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen charakteristischer Banden erkannt werden (vgl. Abb. 4-2).



**Abb. 4-2: Raman-Übersichtsspektren an Nanocyl (schwarz), FutureCarbon raw (blau) und purified (rot) sowie Baytubes 150P-Material (grün) (Spektren wurden auf die G-Bande normiert)**

Da die D-Bande ihren Ursprung in Gitterstörungen (Defekten) hat, die G'-Bande hingegen von Defekten unbeeinflusst bleibt und ein Maß für die Kristallinität darstellt [155], lässt sich aus den Spektren schließen, dass das untersuchte Nanocyl-Material eine höhere Defektdichte aufweist als das Baytubes 150P-Material von Bayer [156].

Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt der oberflächenanalytischen Bewertung bei der Identifizierung und Quantifizierung funktioneller Gruppen liegt, wurden die Rohmaterialien vor und nach einer Plasmabehandlung im Argon-Sauerstoff-Plasma (Ar-Fluss: 112,5 sccm, O<sub>2</sub>-Fluss: 3,5 sccm, 420 µbar, 20 W, 5 Minuten) mittels ESCA/XPS bezüglich ihrer Elementzusammensetzung untersucht. Im nachfolgenden Diagramm (Abb. 4-3) sind daher exemplarisch die Gesamtgehalte an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff für fünf MWNT-Materialien vier unterschiedlicher Hersteller gegenübergestellt.



**Abb. 4-3: Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff gemäß ESCA/XPS-Analyse an Bucky Papers aus MWNTs unterschiedlicher Hersteller (und Batches) vor (unbehandelt) und nach Plasmabehandlung (Ar/O<sub>2</sub>-20W-5min)**

Die Stickstoffgesamtgehalte fallen gemäß der Analyse sowohl bei den unbehandelten als auch bei den behandelten Proben vernachlässigbar gering aus.

In den Sauerstoffgesamtgehalten der unbehandelten Bucky Papers hingegen zeigen sich merkbare Unterschiede. So ist der Sauerstoffgesamtgehalt mit 2,4 at% am geringsten für die Probe aus FutureCarbon Batch 06007-LA-MW-1000 und mit 3,8 at% am höchsten für die aus Baytubes 150P. Die Sauerstoffgehalte der übrigen Proben liegen bei ca.  $3,0 \pm 0,3$  at%. Da im vorliegenden Fall zwangsläufig für jedes Material eine separate Dispersion zur jeweiligen Bucky Paper-Herstellung hergestellt werden musste, trägt auch die Herstellung selbst, wie in Kapitel 4.1.1.1 beschrieben, zu diesen voneinander abweichenden Ergebnissen bei. Die hier gemess-

nen Unterschiede fallen jedoch wesentlich stärker aus und können daher auf eine Materialabhängigkeit zurückgeführt werden.

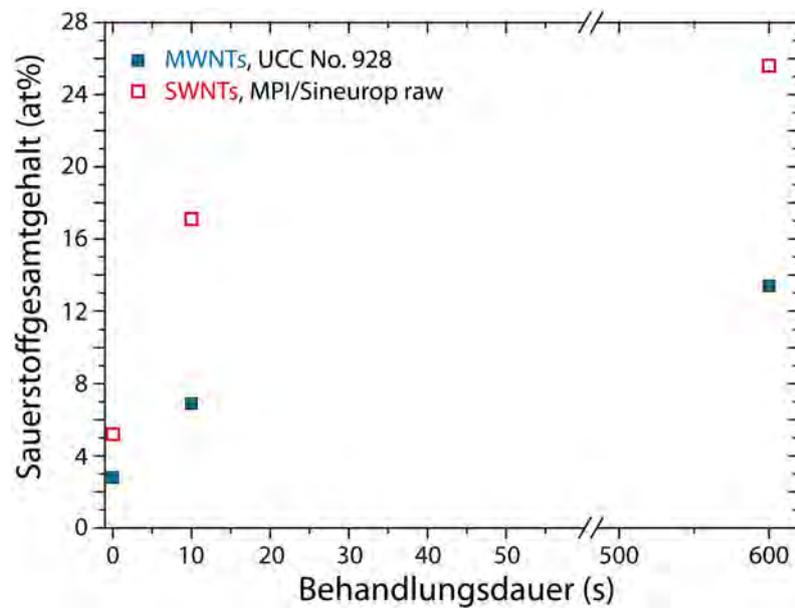
Auffällig ist ferner der Unterschied zwischen den beiden Batches des FutureCarbon MWNT-Materials, der sich nach der Plasmabehandlung noch deutlicher darstellt. Daraus kann gefolgert werden, dass identische Plasmabehandlungen aufgrund von Materialunterschieden unterschiedliche Funktionalisierungsdichten zur Folge haben können. Bei einem Wechsel des Materials unter Beibehaltung der Plasmaprozessparameter ist daher im Einzelfall zu prüfen, ob bzw. inwiefern die Ergebnisse vergleichbar sind. Trotz der hier festgestellten Unterschiede handelt es sich in allen Fällen um Material der gleichen Kohlenstoffmodifikation. Es ist daher anzunehmen, dass die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen der Plasmaspezies mit der Substratoberfläche und somit auch die dadurch generierten Oberflächenfunktionalitäten bei allen CNT-Materialien die gleichen sind, wenngleich die Gesamtmenge dieser Funktionalitäten zwischen den unterschiedlichen Materialien variieren kann. Dies verdeutlicht nochmals die Relevanz der Untersuchung der Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit der Plasmaparameter.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen ergaben, dass mitunter deutliche Unterschiede zwischen den Materialien verschiedener Hersteller und sogar auch zwischen verschiedenen Chargen eines einzelnen Herstellers auftreten können. Diese Unterschiede können sich in Form variierender Funktionalisierungsdichten auch auf die Ergebnisse einer an solchen Materialien durchgeführten Plasmabehandlung auswirken. Mögliche Gründe hierfür sind unterschiedliche Defektstellendichten der CNTs oder unterschiedliche Reinheiten der Materialien, die durch unterschiedliche Restgehalte an amorphem Kohlenstoff bedingt sind.

#### **4.1.1.3 Vergleich von MWNT- und SWNT-Material**

Da Materialien eines Typs (MWNTs) und verschiedener Hersteller oder Chargen Unterschiede aufwiesen (vgl. voriger Abschnitt 4.1.1.2), wurde in weiteren Experimenten untersucht, ob der Materialtyp einen zusätzlichen Einfluss auf die Behandlungsergebnisse hat. Diese Versuche wurden daher mit einem MWNT-Material (UCC No. 928) und einem SWNT-Material (MPI/Sineurop raw) durchgeführt. Die Materialien wurden dazu sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach einer Behandlung im Sauerstoffplasma ( $O_2$ -Fluss = 42 sccm, 200  $\mu$ bar Druck, 10 W Leistung, 10 Sekunden bzw. 10 Minuten Behandlungsdauer) mittels ESCA/XPS untersucht. Die nachfolgende Abb. 4-4 zeigt den erzielten Sauerstoffgesamtgehalt in Abhängigkeit der Behandlungsdauer.

Die in Abb. 4-4 dargestellten Ergebnisse zeigen einen stark unterschiedlichen Sauerstoffgesamtgehalt der beiden unbehandelten Proben. Bei dem SWNT-Material von MPI/Sineurop handelte es sich jedoch um im Bogenentladungsverfahren hergestelltes Material, welches nicht aufgereinigt wurde (vgl. Abschnitt 2.1.2). Der höhere Sauerstoffanteil kann daher in Verunreinigungen begründet liegen, die durch den Bucky Paper-Herstellungsprozess nicht vollständig beseitigt werden konnten.



**Abb. 4-4: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse vor/nach Behandlung im Sauerstoffplasma ( $O_2$ -Fluss = 42 sccm, 200  $\mu$ bar Druck, 10 W Leistung)**

Bei beiden Materialien ist eine erwartungsgemäße Zunahme des Sauerstoffgehalts mit zunehmender Behandlungsdauer zu verzeichnen. Auffällig ist der wesentlich höhere Sauerstoffgehalt beim SWNT-Material, der den unterschiedlichen Gehalt der Ausgangsproben bei weitem übersteigt. Zwar ist von einer Materialabhängigkeit der Funktionalisierungsdichte auszugehen (vgl. voriger Abschnitt 4.1.1.2), jedoch ist im Falle unterschiedlicher Materialtypen der Einfluss der Messmethode der ausschlaggebende: Die ESCA/XPS-Analyse erfasst ein gewisses oberflächennahes Probenvolumen, welches durch die Größe des Messflecks auf der Probenoberfläche sowie die vom Probenmaterial abhängige Informationstiefe (in der Regel 5–10 nm) bestimmt wird (vgl. Abschnitt 2.2.1). Bei einer angenommenen Informationstiefe von 5 nm und unter Berücksichtigung eines Röhrenabstandes der konzentrischen Röhren in MWNTs von 0,34 nm [157] sowie einer „Wandstärke“ einer Röhre mit maximal dem Doppelten des van-der-Waals Radius von Kohlenstoff ( $r_{C,van-der-Waals}=0,17$  nm), ergibt sich gemäß Glg. 4-1 für die ESCA/XPS-Analyse an MWNTs ein Erfassungsbereich von ca. 7 Schichten.

$$s = \frac{d_{info}}{d_{röhre-röhre} + 2 \cdot r_{C,van-der-Waals}}, \quad s: \text{Anzahl der Schichten} \quad (\text{Glg. 4-1})$$

Das bedeutet, dass bei der ESCA/XPS-Analyse an MWNTs neben der zweifellos dem Plasma ausgesetzten obersten Schicht und vermutlich wenigen weiteren funktionalisierten Schichten auch darunterliegende nicht-plasmamodifizierte Schichten erfasst werden. Da der Messwert folglich einen Mittelwert zwischen modifizierten und nicht-modifizierten Schichten darstellt, fällt er bei einer MWNT-Probe zwangsläufig kleiner aus als bei einer SWNT-Probe, welche demselben Plasma ausgesetzt war. Voraussetzung für einen solchen Vergleich ist, dass die übrigen Charakteristika wie Stabilität und Defektdichte sowie die damit verbundene Reaktivität der betrachteten Röhren übereinstimmen.

##### **4.1.1.4 Einfluss und Materialabhängigkeit oberflächengebundener Radikale**

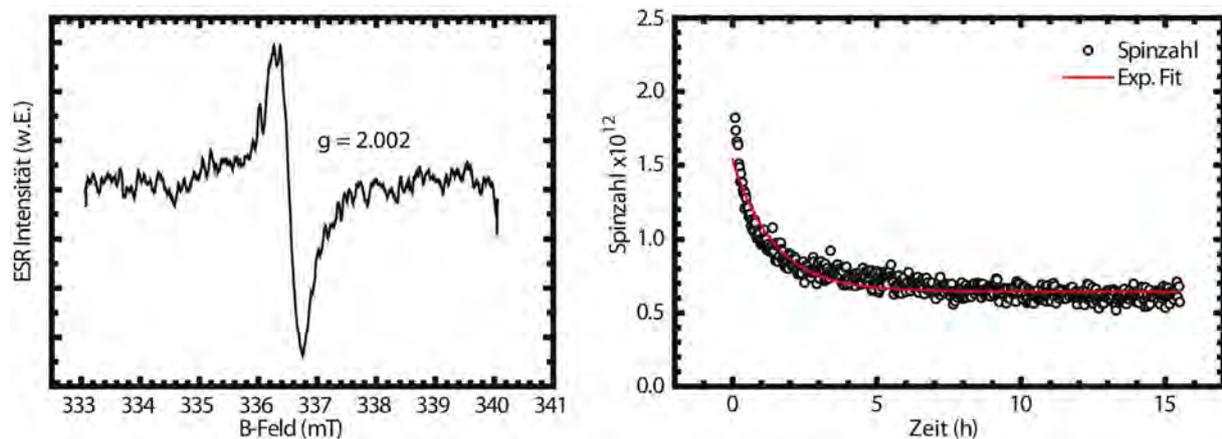
Neben polaren sauerstoffhaltigen Oberflächenfunktionalitäten können auch plasmagenerierte oberflächengebundene Radikale (*dangling bonds*) mit ihrer hohen Reaktivität mitverantwortlich für den hydrophilen Charakter einer Oberfläche sein. Aus diesem Grund wurden Proben aus Bucky Papers unterschiedlicher SWNT- und MWNT-Materialien den gleichen Plasmabedingungen ausgesetzt (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, Ar-Fluss=112,5 sccm, O<sub>2</sub>-Fluss=3,5 sccm, ca. 450 µbar, 20 W, 5 Minuten) und mittels ESR-Kinetikmessungen untersucht. Auf diese Weise lässt sich der zeitliche Abfall der Spinzahl, d.h. der Anzahl an *dangling bonds*, ermitteln, sowie auch über Extrapolation diejenige Spinzahl berechnen, die zum Ende der Plasmabehandlung erreicht wurde.

Bei allen getesteten SWNT-Materialien (MPI/Sineurop, CNI, IWS) trat schon bei den unbehandelten Proben ein breites starkes Signal auf, das sinnvolle Messungen plasmamodifizierten Materials verhinderte, da das Signal plasmainduzierter *dangling bonds* hier vom Rauschen nicht zu unterscheiden war. Da Metalle dafür bekannt sind, im ESR solche Signale zu verursachen, könnten Katalysatorpartikel im Innern der SWNTs diesen Effekt erklären, während er bei MWNTs durch die zahlreichen über dem Katalysatorpartikel liegenden Röhren verhindert wird.

Die getesteten MWNT-Materialien (FutureCarbon MWNTs purified, Baytubes 150P, Nanocyl 3100 Thin und UCC MWNTs No. 928) zeigten vor Behandlung in der Tat kein Signal und konnten daher für die Untersuchungen verwendet werden. Abb. 4-5 zeigt exemplarisch das ESR-Signal (links) und die durch Rekombination bzw. Absättigung bedingte Abnahme der Spinzahl (rechts) eines plasmabehandelten Bucky Papers.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Spinzahl (vgl. Abb. 4-5 rechts) ist zu ersehen, dass diese und somit auch die Anzahl an *dangling bonds* innerhalb der ersten ca. 2 Stunden stark abnimmt und nach spätestens 5 Stunden auf annähernd konstantem, niedrigem Niveau bleibt.

Parallel durchgeführte Kontaktwinkelmessungen direkt nach der Plasmabehandlung und nach 24 Stunden zeigten jedoch keine Unterschiede.



**Abb. 4-5: ESR-Signal einer plasmabehandelten MWNT-Bucky Paper Probe (links) und zeitliche Abnahme der Spinzahl ermittelt durch eine Kinetikmessung (rechts)**

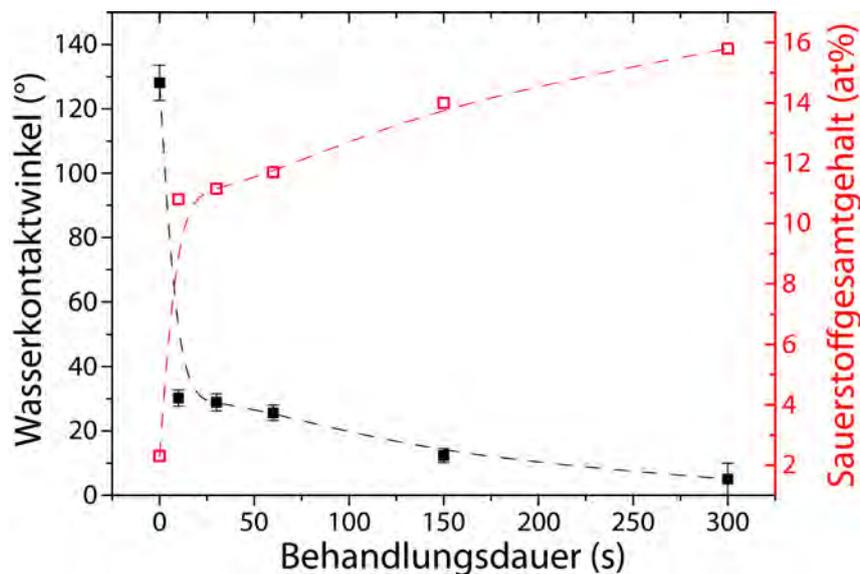
Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich somit schließen, dass die plasmatechnisch induzierte Hydrophilie der Bucky Papers in erster Linie den auf diese Weise generierten funktionellen Gruppen zuzuweisen ist, während die plasmagenerierten *dangling bonds* keinen messbaren Einfluss auf die Wasserkontaktwinkel hatten.

#### 4.1.1.5 Steuerung des Benetzungsgrads über die Plasmaparameter

Gemäß vorigem Abschnitt korrelieren die gemessenen Wasserkontaktwinkel primär mit den funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Bucky Papers und sind somit auf deren chemische Natur, Polarität und die dadurch veränderten Oberflächenenergien [158] zurückzuführen. Vor dem Hintergrund, die Herstellung und Stabilität von CNT-Dispersionen in Flüssigkeiten oder auch Polymeren durch geeignete Wechselwirkungen zwischen disperser Phase (CNTs) und Dispersionsmittel (Flüssigkeit oder Polymer) zu begünstigen, ist eine gezielte Steuerung des Grades dieser Wechselwirkungen wünschenswert. Da die Plasmaprozessparameter Einfluss auf Dichte und Art der funktionellen Gruppen haben können, wurde die Möglichkeit untersucht, so die Benetzungseigenschaften von Bucky Papers gezielt einzustellen.

Für den Plasmaprozess kommen zur Steuerung des Behandlungsgrades mehrere Parameter in Frage: Neben der eingespeisten Leistung ist dies vor allem die Behandlungsdauer. Diese entscheidet als Teil der Prozessgesamtdauer letztlich mit über mögliche Zykluszeiten bzw. den möglichen Materialdurchsatz. Sie ist daher bei industriellen Prozessen von besonderem Interesse. Aus diesem Grund wurden bei ansonsten konstanten Parametern (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, Ar-Fluss=112,5 sccm, O<sub>2</sub>-Fluss=3,5 sccm, ca. 450  $\mu$ bar, 20 W) Behandlungen von Bucky

Papers (aus FutureCarbon MWNTs purified-Material) unter Variation der Behandlungsdauer durchgeführt und anschließend mittels ESCA/XPS sowie Wasserkontaktwinkelmessungen untersucht. Aus den in Abb. 4-6 dargestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass sich der Wasserkontaktwinkel bereits durch eine 10 Sekunden andauernde Behandlung von knapp  $130^\circ$  vor der Behandlung (vgl. auch Abb. 4-7B) auf ca.  $30^\circ$  verringern lässt (vgl. auch Abb. 4-7C). Einhergehend damit ist ein vergleichsweise starker Anstieg im Sauerstoffgesamtgehalt von knapp 2 at% auf ca. 11 at% ersichtlich. Mit zunehmender Behandlungsdauer nimmt der Sauerstoffgesamtgehalt in deutlich geringerem Maße zu, der Wasserkontaktwinkel fällt analog dazu flacher ab. Die Korrelation von Sauerstoffgesamtgehalt und Wasserkontaktwinkel zeigt deutlich, dass die Hydrophilie der Bucky Papers nach entsprechender Plasmabehandlung auf sauerstofffunktionelle Gruppen zurückzuführen ist. Kontaktwinkel zwischen  $30^\circ$  und spontaner Benetzung ( $< 10^\circ$ ) lassen sich basierend auf den dargestellten Ergebnissen durch die Wahl einer entsprechenden Behandlungsdauer erreichen. Für Kontaktwinkel zwischen den ursprünglichen ca.  $130^\circ$  und  $30^\circ$  wären Behandlungsdauern  $< 10$  Sekunden nötig, welche über eine computer-gestützte Prozesssteuerung gewährleistet werden können.



**Abb. 4-6: Änderung des Wasserkontaktwinkels und des Sauerstoffgesamtgehalts mit zunehmender Behandlungsdauer im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma (450  $\mu$ bar, 20 W)**

Um Kontaktwinkel  $> 130^\circ$  zu erreichen, wurde ein Bucky Paper mit einer dünnen Fluorcarbon-Plasmapolymerschicht beschichtet (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-Plasma). Die stark hydrophoben Eigenschaften des Plasmapolymers zusammen mit der Topographie des Bucky Papers führten so zu einer Superhydrophob-Oberfläche mit Kontaktwinkeln  $> 150^\circ$  (vgl. Abb. 4-7A).

Auf der Basis der in diesem Abschnitt dargestellten Untersuchungen ist es somit möglich, die Benetzungseigenschaften von Bucky Papers durch geeignete Wahl von Behandlungs-

dauer und Prozessgas beliebig zwischen spontaner Benetzung und Superhydrophobie einzustellen.



**Abb. 4-7: Kontaktwinkelmessungen an einem fluorcarbon-plasmabeschichteten (A), einem unbehandelten (B) und einem (leicht) hydrophilierten (C) Bucky Paper**

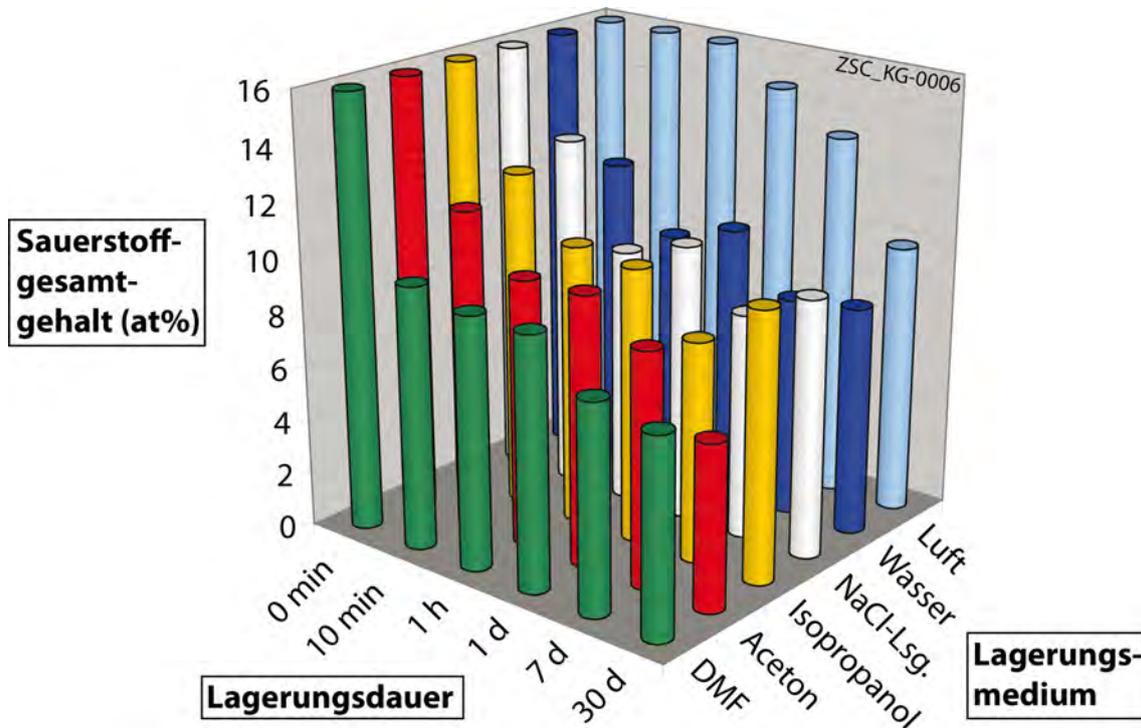
#### 4.1.1.6 Alterungsverhalten und Lösemittelstabilität der behandelten Proben

Alterungseffekte können die Wirkung einer plasmachemischen Oberflächenausrüstung reduzieren. Zur Ermittlung der Lagerfähigkeit behandelten Materials vor einer Weiterverarbeitung ist es daher erforderlich, den Zeitraum zu ermitteln, innerhalb dessen keine wesentlichen Eigenschaftsänderungen auftreten. Da eine solche Weiterverarbeitung plasmabehandelter CNTs ggf. auch den Einsatz verschiedenster Lösemittel umfassen kann, wurde das Alterungsverhalten und die Stabilität der plasmachemischen Ausrüstung nicht nur über eine Lagerung an Luft, sondern auch in Wasser, isotonischer Kochsalzlösung (0,154 mol/l NaCl in deionisiertem Wasser), Isopropanol, Aceton und DMF über 30 Tage hin untersucht.

Dazu wurden insgesamt 36 Proben aus einem Bucky Paper (aus FutureCarbon MWNT purified-Material) geschnitten, das zuvor in einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma (Ar-Fluss=112,5 sccm, O<sub>2</sub>-Fluss=3,5 sccm, ca. 450 µbar, 20 W, 5 Minuten) behandelt wurde. Je sechs Proben wurden anschließend in ein Becherglas mit einem der o.g. Medien gegeben. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten wurde je eine Probe wieder entnommen, mit deionisiertem Wasser gespült, getrocknet und mittels ESCA/XPS und Wasserkontaktwinkelmessungen untersucht. Abb. 4-8 fasst die dabei ermittelten Daten zusammen.

Während sich der Sauerstoffgesamtgehalt bei der luftgelagerten Probe innerhalb eines Tages kaum änderte und erst nach 7 bzw. 30 Tagen ein Abfall von ursprünglich knapp 16 at% auf 13,4 bzw. 9,9 at% zu verzeichnen war, konnte bei Lagerung in allen flüssigen Medien ein deutlicher initialer Abfall, gefolgt von einer nur sehr schwachen weiteren zeitlichen Abnahme festgestellt werden. Als Grund hierfür ist ein Ablösen von Teilen der CNT-Oberfläche anzunehmen, bei denen aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Funktionalisierungsdichte die Wechselwirkungen der polaren Gruppen mit dem polaren Medium jene mit dem Rest des

CNTs übersteigen. Der Sauerstoffgesamtgehalt einer solchen Probe setzt sich somit aus dem noch gebundener Oberflächenabschnitte der obersten Schicht und weniger stark funktionalisierten darunterliegenden Schichten zusammen.



**Abb. 4-8: Alterungsverhalten- bzw. Lösemittelstabilität einer Plasmabehandlung (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, 450 µbar, 20 W, 5 min) anhand des Sauerstoffgesamtgehalts**

Abgesehen von den leichten Schwankungen, die aus Abb. 4-8 ersichtlich und vermutlich auf die für jede Probe einzeln durchgeführte Spül- und für jede Lagerungsdauer separate Trocknungsbehandlung zurückzuführen sind, weisen alle Proben ein annähernd gleiches Verhalten und nach 30 Tagen mit einem Sauerstoffgesamtgehalt von 6,1 bis 9,9 at% sowie mit Wasserkontaktwinkeln  $< 45^\circ$  immer noch einen ausreichend hydrophilen Charakter auf. Ein parallel dazu untersuchtes weiteres Bucky Paper, das von FutureCarbon direkt bezogen wurde, wies nach analoger Plasmabehandlung annähernd identische Sauerstoffgehalte auf, jedoch waren diese Proben selbst nach 30 Tagen noch spontan benetzend. Da der Grund für dieses unterschiedliche Benetzungsverhalten nicht in unterschiedlichen Sauerstoffgehalten begründet liegt, kann er einer höheren Porosität des FutureCarbon Bucky Papers und aufgrund so größeren Tiefeneffekts der Plasmamodifizierung wirkenden Kapillareffekten zugeordnet werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass den Untersuchungen zufolge der Funktionalisierungsgrad insbesondere durch Kontakt mit flüssigen Medien am Anfang der Lagerung steil abnimmt, zeitlich jedoch nur eine geringe Alterung zeigt. Die Abnahme des Funktionali-

sierungsgrads geht an Luft insgesamt langsamer vonstatten. Dennoch zeigten die Versuche, dass selbst nach 30 Tagen noch bis zu 62 % des ursprünglich gemessenen Sauerstoffgesamtgehalts vorhanden waren und der hydrophile Charakter erhalten blieb.

#### **4.1.2 Derivatisierungen als spezifische Nachweis- und Quantifizierungsverfahren**

Rückschlüsse auf die Prozesse und Reaktionsmechanismen bei der Plasmafunktionalisierung sind nur über eine detailliertere Kenntnis über Art und Anzahl der verschiedenen plasmagenerierten Oberflächenfunktionalitäten möglich. Die ESCA/XPS-Analyse liefert neben einer Elementzusammensetzung anhand einer konventionellen Dekonvolution des C1s-Kohlenstoffdetailspektrums, wie bereits in Abschnitt 2.4.2.3 angesprochen, jedoch nur eine grobe Klassifizierung der verschiedenen Gruppen. Der Grund hierfür liegt in den praktisch identischen Bindungsenergien für Alkohol-, Ether- und Epoxygruppen. Gleiches gilt für Carboxyl- und Estergruppen. Die Folge ist eine Überlagerung der jeweiligen Signale, die letztendlich das messbare Spektrum ergibt und eine direkte quantitative Auswertung unmöglich macht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher spezifische Gasphasenderivatisierungen für Alkohol-, Keto- bzw. Aldehyd- und Carboxylgruppen mit vor- und nachgeschalteter ESCA/XPS-Analyse sowie der Generierung von Differenzspektren und der Integration der Derivatisierungsergebnisse in diese kombiniert und erstmals zur detaillierten Bewertung funktionalisierter CNT-Proben eingesetzt. Die in Abschnitt 3.6 beschriebenen Derivatisierungsreaktionen von TFAA mit Alkoholgruppen, TFMPH mit Keto- bzw. Aldehydgruppen und TFE mit Carboxylgruppen führen jeweils Fluor als neues Element in die Oberfläche ein, welches mittels ESCA/XPS nachgewiesen und quantifiziert werden kann. Die in Abschnitt 3.5.1 gezeigte Tabelle 3-2 weist eine übliche Komponentenzuordnung für das C1s-Kohlenstoffdetailspektrum mit acht Hauptkomponenten aus, von denen jedoch drei doppelt belegt sind. Die doppelte Ausföhrung dieser Komponenten liegt in den durchgeföhrten Derivatisierungsreaktionen begründet, d.h. der Berücksichtigung entsprechender Anteile derivatisierbarer und nicht-derivatisierbarer Gruppen des zugehörigen Bindungszustandes.

Die angesprochenen Derivatisierungsreaktionen ließen sich mit der in Abschnitt 3.6 beschriebenen Vorgehensweise erfolgreich auf Bucky Papers anwenden. Während an nicht-derivatisierten Proben lediglich die Kohlenstoff- und Sauerstoffgesamtgehalte ermittelt wurden, wurde für jede Derivatisierung zusätzlich je ein Fluorgesamtgehalt bestimmt.

Obwohl aufgrund der jeweils vorliegenden Trifluormethylgruppe auf jede derivatisierte Gruppe drei Fluoratome kommen, entspricht ein Drittel des an derivatisierten Proben gemessenen Fluorgesamtgehalts noch nicht dem Gehalt der jeweiligen funktionellen Gruppe. Dies rührt daher, dass durch das Derivatisierungsmolekül auch weitere Atome in die Oberfläche eingeführt wurden, welche die prozentualen Werte der ESCA/XPS-Auswertung entsprechend beeinflussen. Um dieses „Einheitenproblem“ zu berücksichtigen, wurden Verhältnisse gebildet, d.h. die Konzentration umgesetzter Gruppen (1/3 des Fluorgesamtgehalts, beispielsweise  $F_{TFAA}$ ) wurde auf den Kohlenstoffanteil der Probenoberfläche bezogen. Letzterer entspricht dem an der derivatisierten Probe gemessenen Kohlenstoffgesamtgehalt (beispielsweise  $C_{gesamt,TFAA}$ ) abzüglich des durch das jeweilige Derivatisierungsmolekül eingebrachten Kohlenstoffanteils (beispielsweise 2 C-Atome pro umgesetztem TFAA-Molekül, d.h.  $2 \cdot 1/3$  des gemessenen Fluorgesamtgehalts  $F_{TFAA}$ ). Durch Multiplikation mit dem Faktor 100 ergibt sich so der Anteil an der jeweiligen funktionellen Gruppe pro 100 C-Atome (vgl. Glg. 4-2 bis Glg. 4-5); oder anders ausgedrückt, der Kohlenstoffanteil in Prozent, welcher im entsprechenden Bindungszustand vorlag und von der Derivatisierung umgesetzt wurde.

$$[deriv. Gruppe] = \frac{100 \cdot \frac{1}{N_F} [F_{deriv.}]}{[C_{gesamt,deriv.}] - \frac{N_C}{N_F} [F_{deriv.}]} \quad (\text{Glg. 4-2})$$

$N_F, N_C$  = Anzahl an F- bzw. C-Atomen im angekoppelten Deriv.-Molekül

$$[OH] = \frac{100 \cdot \frac{1}{3} [F_{TFAA}]}{[C_{gesamt,TFAA}] - \frac{2}{3} \cdot [F_{TFAA}]} \quad (\text{Glg. 4-3})$$

$$[CO] = \frac{100 \cdot \frac{1}{3} [F_{TFMPH}]}{[C_{gesamt,TFMPH}] - \frac{7}{3} \cdot [F_{TFMPH}]} \quad (\text{Glg. 4-4})$$

$$[COOH] = \frac{100 \cdot \frac{1}{3} [F_{TFE}]}{[C_{gesamt,TFE}] - \frac{2}{3} \cdot [F_{TFE}]} \quad (\text{Glg. 4-5})$$

Da die so erhaltenen Werte jedoch noch durch unspezifische Adsorption beeinträchtigt sein können, wurden die für unbehandelte Referenzproben entsprechend ermittelten Werte von obigen nach Plasmabehandlung ermittelten Werten subtrahiert. Die Differenz ergibt die Anteile, die der spezifischen Reaktion mit der jeweiligen funktionellen Gruppe zuzuweisen sind (vgl. Glg. 4-6 bis Glg. 4-8).

$$\Delta[OH] = [OH]_{\text{behandelt}} - [OH]_{\text{unbehandelt}} \quad (\text{Glg. 4-6})$$

$$\Delta[\text{CO}] = [\text{CO}]_{\text{behandelt}} - [\text{CO}]_{\text{unbehandelt}} \quad (\text{Glg. 4-7})$$

$$\Delta[\text{COOH}] = [\text{COOH}]_{\text{behandelt}} - [\text{COOH}]_{\text{unbehandelt}} \quad (\text{Glg. 4-8})$$

Die übrigen Anteile setzen sich somit aus den folgenden zusammen:

- nicht-TFAA-derivatisierte Alkoholgruppen sowie Epoxy- und Ethergruppen, deren Signale sich im ESCA/XPS-Spektrum überlagern,
- nicht-TFMPH-derivatisierte Keto- und Aldehydgruppen,
- nicht-TFE-derivatisierte Carboxylgruppen sowie Estergruppen, deren Signale sich ebenfalls im ESCA/XPS-Spektrum überlagern.

Obwohl an dieser Stelle bereits semi-quantitative Aussagen hinsichtlich der derivatisierbaren Gruppen möglich sind, fehlt so weiterhin eine Bestimmung der Gehalte für die restlichen funktionellen Gruppen, welche von den beschriebenen Derivatisierungen nicht direkt erfasst werden. Rückschlüsse auf diese Gehalte werden jedoch dadurch verhindert, dass das ESCA/XPS-C1s-Spektrum einer unbehandelten CNT-Referenzprobe einen asymmetrischen Auslauf bei höheren Bindungsenergien aufweist. Somit ist das Signal bei diesen Bindungsenergien auch zu einem gewissen Anteil den Bindungsverhältnissen des CNT-Gitters selbst zuzuordnen, und nicht ausschließlich den funktionellen Gruppen. Das einfache Einsetzen der vorab berechneten Differenzen derivatisierbarer Anteile  $\Delta[\text{OH}]$ ,  $\Delta[\text{CO}]$  und  $\Delta[\text{COOH}]$  für die Komponente der jeweiligen funktionellen Gruppe im Fitting des Kohlenstoffdetailspektrums würde daher zu verfälschten Werten für die übrigen Gruppen führen. Da die aus Glg. 4-6 bis Glg. 4-8 berechneten Werte Differenzen aus Ergebnissen entsprechender behandelter und un behandelter Probe darstellen, ist es naheliegend, diese in C1s-Differenzspektren aus Spektren entsprechender behandelter und un behandelter Probe einzusetzen. Aufgrund des Umstandes, dass die Differenzwerte zudem auf den Kohlenstoffgesamtgehalt der Probe, d.h. die Gesamtfläche unter dem C1s-Spektrum, bezogen sind, können diese direkt als feste Flächenanteile berücksichtigt werden und bleiben so auch in den Differenzspektren erhalten.

Für die Generierung von (C1s-) Differenzspektren ist neben einer korrekten Kalibrierung der zu verwendeten Spektren auch eine Normierung notwendig, um Intensitätsunterschiede aufgrund messkonstellationsbedingter, geringfügig unterschiedlicher Countausbeuten zu berücksichtigen. Wenngleich aus diesem Grund üblicherweise eine Intensitätsnormierung durchgeführt wird, sind so im Falle plasmabehandelter CNTs relative „Verluste“, beispielsweise an  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff, im Differenzspektrum nicht ersichtlich und die Verhältnisse zwischen den unterschiedlichen Bindungszuständen werden somit im Differenzspektrum nicht korrekt wiedergegeben. Aus diesem Grund wurde bei den Spektren in vorliegender Ar-

beit eine Flächennormierung der Fläche unter dem C1s-Spektrum vorgenommen. Dies erfolgte unter der Annahme, dass durch die eingesetzten Plasmen v.a. eine Funktionalisierung stattfindet, d.h. dass vor und nach der Plasmabehandlung im Wesentlichen das gleiche Volumen an CNTs analysiert wird, sich also die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome im messtechnisch erfassten Probenvolumen befindet, wenn auch in ggf. veränderten Bindungszuständen. Aus den so normierten Spektren wurden anschließend Differenzspektren erstellt, in welchen die Differenzen derivatisierbarer Anteile ( $\Delta[\text{OH}]$ ,  $\Delta[\text{CO}]$  und  $\Delta[\text{COOH}]$ ) in Form ihrer zugehörigen Komponenten der o.g. Fitroutine mit jeweils konstanten Flächenanteilen der C1s-Peakfläche (und somit auch der C1s-Differenzpeakfläche) berücksichtigt wurden. Die Anteile der übrigen Komponenten wurden in der Folge über Anwendung der Fitroutine auf das Differenzspektrum ermittelt.

Aufgrund der Flächennormierung treten in solchen Differenzspektren zwangsläufig auch negative Intensitäten auf, die einen entsprechenden relativen „Verlust“ an Atomen im jeweiligen Bindungszustand darstellen. Die über diese Methode erzielten Ergebnisse werden bei den entsprechenden systematischen Untersuchungen in den Abschnitten 4.1.5 bis 4.1.7 noch näher diskutiert.

Hinsichtlich der Auswertung von ESCA/XPS-Spektren derivatisierter Proben ist festzuhalten, dass der Fluorgehalt von einigen systematischen Fehlern beeinflusst wird, welche die Werte reduzieren. Allen voran steht das von der Methode erfasste Volumen, das durch den Messfleck und die Informationstiefe bestimmt wird. Da angenommen werden kann, dass weniger Lagen der konzentrischen Röhren eines MWNT vom Plasma erreicht werden als messtechnisch erfasst, sind auch mehrere Lagen reinen Kohlenstoffs im Probenvolumen enthalten, wodurch der prozentuale Fluorgehalt bezogen auf alle erfassten und berücksichtigten Elemente auf einen über alle erfassten Lagen gemittelten Wert reduziert wird [56, 151].

Zum Zweiten kann die Röntgenstrahlung des Messsystems selbst unter bestimmten Umständen zur Zerstörung der C-F-Bindungen führen und somit zu einem gewissen Intensitätsverlust führen. Dieser Effekt kann jedoch durch die Reduzierung der Leistung der Röntgenquelle sowie der Akquisitionszeit der Spektren minimiert werden.

Zum Dritten ist ein großer Einfluss vom Umsatz der involvierten chemischen Reaktionen zu erwarten. Diesbezügliche Daten, die für Polymersubstrate ermittelt wurden [142], müssen nicht notwendigerweise auf CNT-Substrate übertragbar sein und sind bislang für TFMPH gar nicht verfügbar.

Viertens und letztens kann generell die Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen für die Derivatisierungsreagenzien durch sterische Behinderung oder die Morphologie des porösen Bucky Papers beeinflusst sein [159].

Trotz dieser Punkte sollten diejenigen funktionellen Gruppen, die für die Derivatisierungsreagenzien zugänglich waren, auch für andere Reaktionspartner zur Verfügung stehen, so dass die ermittelten Gehalte eine wertvolle Information für die weitere Nutzung dieser Gruppen darstellen.

Die beschriebene Methode kombiniert somit erstmals unterschiedliche Derivatisierungsmethoden und anschließende ESCA/XPS-Auswertung mit einer direkten Integration der so ermittelten Daten in Differenzspektren. Sie liefert dadurch semi-quantitative Werte und Anhaltspunkte für die Zusammensetzung derivatisierbarer und nicht-derivatisierbarer sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf Kohlenstoffsubstraten, insbesondere auf CNTs.

### 4.1.3 Behandlung im Sauerstoffplasma

Ziel der Behandlung im Sauerstoffplasma war die Oxidierung der CNT-Oberfläche, d.h. die Generierung sauerstofffunktioneller Gruppen. Die Behandlungen wurden an einem MWNT-Material (UCC No. 928) sowie an einem SWNT-Material (MPI/Sineurop raw) durchgeführt. Der Sauerstoffgesamtgehalt unbehandelter und plasmabehandelter Proben wurde mittels ESCA/XPS analysiert und die zugehörigen Kohlenstoffdetailspektren verglichen. Die nachfolgende Tabelle 4-2 zeigt den erzielten Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit der Plasmaprozessparameter.

**Tabelle 4-2: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse vor/nach Behandlung im Sauerstoffplasma in Abhängigkeit der Plasmaprozessparameter bei der Sauerstoff-Plasmabehandlung von Bucky Papers**

Material	Prozessgas & -fluss	Druck (µbar)	Leistung ( $W_{\text{forward}}$ )	Behandlungsdauer	Sauerstoffgehalt (at%)
MWNTs, UCC No. 928	-	-	-	(unbehandelt)	2,8
MWNTs, UCC No. 928	O <sub>2</sub> =42sccm	200	10	10 s	6,9
MWNTs, UCC No. 928				10 min	13,4
SWNTs, MPI/Sineurop raw	-	-	-	(unbehandelt)	5,2
SWNTs, MPI/Sineurop raw	O <sub>2</sub> =42sccm	200	10	10 s	17,1
SWNTs, MPI/Sineurop raw				10 min	25,5

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1.3 dargestellt, fällt der Sauerstoffgesamtgehalt beim MWNT-Material aufgrund der Informationstiefe der Messmethode (ESCA/XPS) und des somit nicht unerheblichen Einflusses unmodifizierter innerer Röhren der MWNTs geringer aus. Im Umkehr-

schluss bedeutet dies, dass die an SWNT-Material aufgenommenen ESCA/XPS-Spektren Veränderungen an der Oberfläche der CNTs deutlicher hervortreten lassen. Die Kohlenstoffdetail-(C1s)-Spektren o.g. Messungen bestätigen dies (vgl. Abb. 4-9).

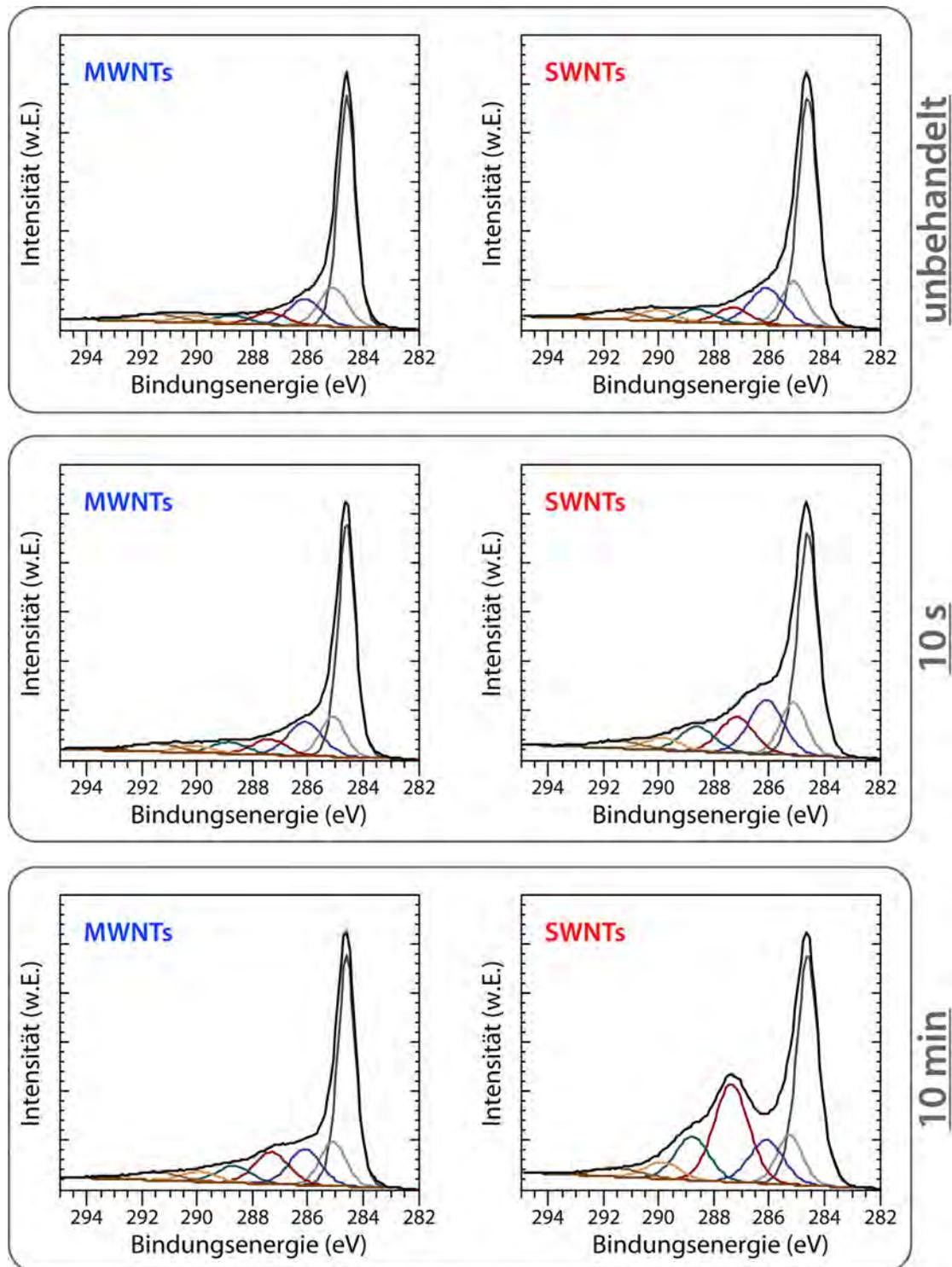


Abb. 4-9: ESCA/XPS-C1s-Detailspektren an Bucky Papers aus MWNT- (jeweils links) bzw. SWNT-Material (jeweils rechts) vor und nach Behandlung im Sauerstoffplasma (200  $\mu$ bar, 10 W) für 10 s bzw. 10 min

Ferner ist erkennbar, dass nach 10 Sekunden Plasmaeinwirkung die Ausprägung der asymmetrischen Schulter v.a. im Bindungsenergiebereich von ca. 286,2 eV zunimmt (vgl. blaue Komponente im Fit). Dieser Bereich wird üblicherweise Alkohol-, Epoxy- und Ethergruppen zugeordnet (vgl. Abschnitt 3.5.1, Tabelle 3-2). Nach 10 Minuten Behandlungsdauer hingegen ist neben einer Zunahme im Auslauf der Schulter (ca. 288,9 eV, d.h. Carboxyl- und Estergruppen, grüne Komponente im Fit) v.a. ein deutlicher Peak bei ca. 287,4 eV (rote Komponente im Fit) erkennbar, welcher auf einen vergleichsweise hohen Anteil an Aldehyd- und/oder Ketogruppen hinweist.

Diese vorgenannten Effekte liegen darin begründet, dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt auch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass ein Kohlenstoffatom im Gitter des CNT mit zwei Sauerstoffatomen in Form von Peroxiradikalen, Carboxyl- oder Estergruppen „belegt“ ist. Die Generierung von Peroxiradikalen ist v.a. in Anbetracht des Prozesses, d.h. der möglichen Reaktion von Sauerstoffradikalen (d.h. im Plasma dissoziierten Sauerstoffmolekülen) mit weiteren Sauerstoffmolekülen, sehr wahrscheinlich. Peroxiradikale sind jedoch im Vergleich zu den Carboxyl- und Estergruppen weniger stabil und deutlich reaktiver. Ihr Zerfall kann wiederum zu Carbonylen, d.h. Keto- oder Aldehydgruppen, und Carboxylgruppen führen (vgl. Abb. 4-10). Keto- bzw. Aldehydgruppen können außerdem auch direkt generiert werden, indem ein durch atomaren Sauerstoff erzeugtes, oberflächengebundenes Alkoxyradikal mit dem durch steigenden Sauerstoffgehalt und somit abnehmender CNT-Strukturintegrität zunehmend gestörten, delokalisierten Elektronensystem der CNTs C=O-Bindungszustände ausbildet.

Durch reine Sauerstoffplasmen können somit sauerstofffunktionelle Gruppen in die Oberfläche der CNTs eingeführt werden. Des Weiteren zeigen insbesondere die Ergebnisse mit längerer Behandlungsdauer am SWNT-Material, dass auf diese Weise v.a. Keto- und Aldehydgruppen bevorzugt generiert werden können.

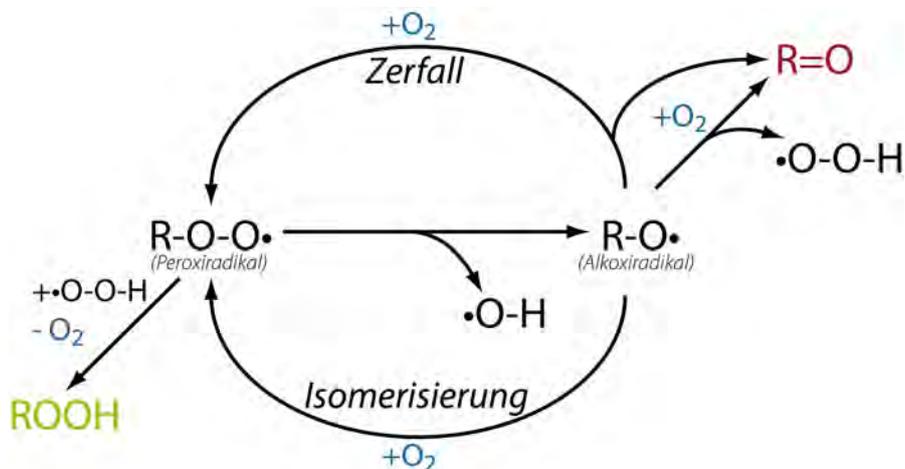


Abb. 4-10: Reaktionen von Peroxi- und Alkoxyradikalen (nach [160])

#### 4.1.4 Behandlung in Plasmen mit unterschiedlichem oxidativen Potential

Da Sauerstoff-Plasmen durch ihr hohes Oxidationspotential neben der Erzeugung sauerstofffunktioneller Gruppen auch eine vergleichsweise starke Ätzwirkung aufweisen und bei organischen Substraten zu einem Abtrag in Form von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid führen, wurden Versuche unter Variation des oxidativen Potentials durchgeführt. Ferner wurde der Reaktor zur Untersuchung des Einflusses einer Nachbehandlung (*post treatment* – p.t.) auf die Probe nach der Plasmabehandlung statt mit Luft mit reinem Sauerstoff geflutet. Weil Unterschiede in der prozentualen Darstellung der ESCA/XPS-Analyse bei SWNT-Material deutlicher zu erkennen sind (vgl. Abschnitte 4.1.1.3 und 4.1.3), wurden die Behandlungen an Proben aus SWNT-Material von MPI/Sineurop vorgenommen. Bei jeweils gleicher Behandlungsdauer von 10 Minuten wurden folgende Prozessgaszusammensetzungen und Nachbehandlungen gewählt:

- Aktivierung im Stickstoff-Plasma mit anschließender Belüftung des Reaktors mit Umgebungsluft
- Aktivierung im Stickstoff-Plasma mit anschließender Flutung des Reaktors mit reinem Sauerstoff bis ca. 1,1 bar (leichter Überdruck) und Entnahme der Proben nach zwei Tagen
- Behandlung im Stickstoff-Sauerstoff-Plasma (50:50) (und anschließender Beaufschlagung mit Umgebungsluft)
- Behandlung im Sauerstoffplasma (und anschließender Beaufschlagung mit Umgebungsluft)
- Behandlung im Argon-Sauerstoff-Plasma (und anschließender Beaufschlagung mit Umgebungsluft)

**Tabelle 4-3: Oxidatives Potential verschiedener Sauerstoffspezies (nach [161])**

Spezies	Oxidatives Potential (eV)
Hydroxyl-Radikal (OH*)	-2,80
Atomarer Sauerstoff (O*)	-2,42
Ozon (O <sub>3</sub> )	-2,07
Wasserstoffperoxid-Radikal (OOH*)	-1,78
Molekularer Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	-1,23

Während das oxidative Potential im Falle des Stickstoff-, Stickstoff-Sauerstoff- und Sauerstoffplasmas auf einem zunehmenden Anteil molekularen Sauerstoffs (O<sub>2</sub>) in der Prozessgas Mischung basiert, wurde im Falle des Ar/O<sub>2</sub>-Plasmas der Einfluss eines gesteigerten Anteils des

atomaren Sauerstoffs (O<sup>\*</sup>) untersucht, welcher ein im Vergleich zu molekularem Sauerstoff höheres oxidatives Potential besitzt (vgl. Tabelle 4-3 bzw. [161]). Dazu setzte sich das Prozessgas aus einem Überschuss an Argon (98%) und einem entsprechend geringen Anteil an Sauerstoff zusammen. Aufgrund der somit geringeren Anzahl an Stößen zwischen Sauerstoffspezies und der zunehmenden Wahrscheinlichkeit an Stößen zwischen Argon-Spezies und Sauerstoff-Spezies ist hier von einem erhöhten Anteil atomaren Sauerstoffs auszugehen (vgl. Abschnitt 2.3.4). Dies konnte in weiteren Untersuchungen bestätigt werden (vgl. Abschnitt 4.1.5.1). Die Ergebnisse der zur Variation des oxidativen Potentials durchgeführten ESCA/XPS-Messungen sind in nachfolgender Tabelle 4-4 sowie in Abb. 4-11 dargestellt.

**Tabelle 4-4: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Plasmabehandlung bei unterschiedlichem oxidativen Potential**

Material	Behandlungsparameter	Sauerstoffgehalt (at%)	Stickstoffgehalt (at%)
SWNTs, MPI/Sineurop raw	(unbehandelt)	4,7	0,4
	N <sub>2</sub> -10W-10min + Luft	15,5	1,9
	N <sub>2</sub> -10W-10min + O <sub>2</sub> p.t.	18,6	1,6
	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -10W-10min + Luft	22,1	0,3
	O <sub>2</sub> -10W-10min + Luft	25,5	0,4
	Ar/O <sub>2</sub> -10W-10min + Luft	24,2	0,5
	Ar/O <sub>2</sub> -20W-10min + Luft	29,9	1,0

Die geringen Stickstoffgesamtgehalte nach den in Tabelle 4-4 aufgeführten stickstoffhaltigen Plasmen zeigen, dass es bei der niedrigen Leistung von nur 10 W primär zu einer Aktivierung der Substratoberfläche kommt, d.h. einer Erzeugung oberflächengebundener Radikale, ohne nennenswerte Erzeugung stickstofffunktioneller Gruppen. Diese Radikale können nach der Plasmabehandlung mit Luftsauerstoff, Luftfeuchtigkeit oder reinem Sauerstoff (*post-treatment*) zu sauerstofffunktionellen Gruppen reagieren.

Darüber hinaus lassen die Ergebnisse einen positiven Effekt des *post-treatment* mit reinem Sauerstoff auf den Sauerstoffgesamtgehalt erkennen. Das Sauerstoff-*post treatment* weist im Vergleich zu der Probe, die nach der Plasmabehandlung mit Umgebungsluft beaufschlagt wurde, eine leichte Zunahme der Komponente bei ca. 288,9 eV (Carboxyl- bzw. Estergruppen) auf. Dies entspricht auch dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Mechanismus, in dem molekularer Sauerstoff mit einem oberflächengebundenen Radikal zu einem oberflächengebundenen Peroxi-Radikal reagiert, welches dann zu einer Carboxylgruppe reagieren kann.

Aus den Ergebnissen der ESCA/XPS-Untersuchungen ist erwartungsgemäß ein Trend zu höheren Sauerstoffgehalten mit zunehmendem oxidativen Potential der Plasmabehandlung

erkennbar. Dabei ist dem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma mit seinem erhöhten Anteil an atomaren Sauerstoff trotz insgesamt geringerer Sauerstoffkonzentration im Prozessgas bzw. der Prozessgas Mischung ein annähernd so hohes oxidatives Gesamtpotential aller mit der Probe wechselwirkenden Sauerstoffspezies zuzuordnen wie dem reinen Sauerstoffplasma. Die Effekte spiegeln sich auch in den entsprechenden Kohlenstoffdetailspektren wider (vgl. Abb. 4-11).

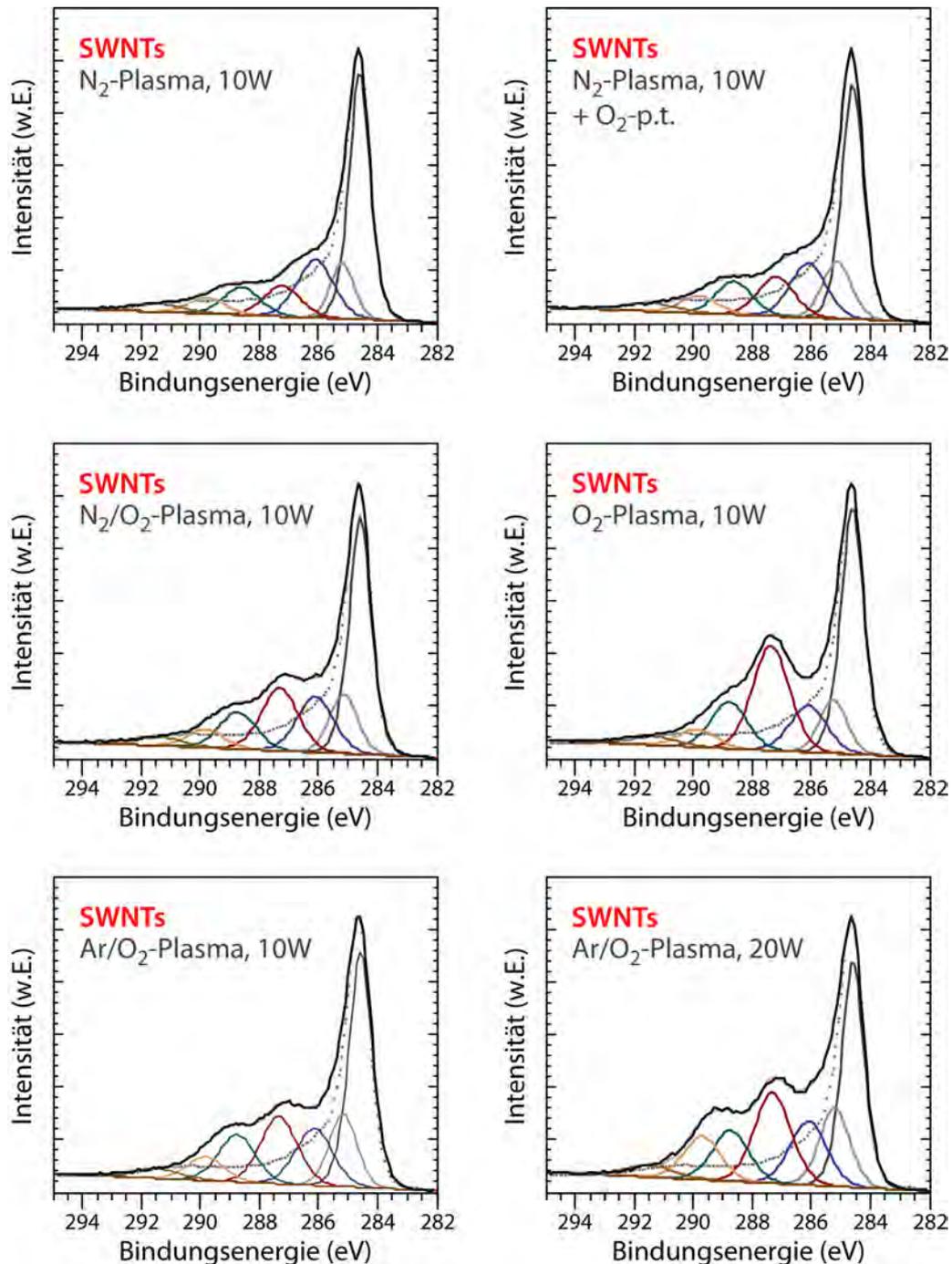


Abb. 4-11: ESCA/XPS-C1s-Detailspektren an Bucky Papers aus MPI/Sineurop-SWNT-Material nach jeweils 10 min Plasmabehandlung bei unterschiedlichem oxidativen Potential. Die graue gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich das Spektrum der entsprechenden unbehandelten Probe (intensitätsnormiert)

Mit zunehmendem oxidativen Potential ist hier eine Zunahme in der Ausprägung der asymmetrischen Schulter des Spektrums erkennbar. Generell ist für alle durchgeführten Plasmabehandlungen eine Zunahme der Komponente bei ca. 286,2 eV (siehe blaue Komponente im Fit der Spektren in Abb. 4-11) zu erkennen, welche üblicherweise dem C–O-Bindungszustand, d.h. Alkohol-, Epoxy- und Ethergruppen, zugeordnet wird.

Hinsichtlich der Kohlenstoffdetailspektren weist die Probe nach Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung einen deutlich unterschiedlichen Verlauf mit gegenüber der Behandlung im Sauerstoffplasma höheren Intensitäten bei ca. 286,2 eV (Alkohol-, Epoxy- und Ethergruppen) und ca. 288,9 eV (Carboxyl- und Estergruppen) und einer geringeren Intensität bei ca. 287,4 eV (Keto- und Aldehydgruppen) auf. Grund hierfür ist eine veränderte Plasma-Oberfläche-Wechselwirkung durch unterschiedlich chemisch-aktive Spezies und Oberflächenbeschuss. Aufgrund des beim Ar/O<sub>2</sub>-Plasma höheren Anteils an atomarem Sauerstoff und der geringeren Sauerstoffkonzentration im Prozessgas, ist davon auszugehen, dass weniger O<sub>2</sub>-Moleküle mit der Oberfläche wechselwirken und Peroxiradikale generieren. Die Reaktionen von Peroxi- und Alkoxyradikalen (vgl. Abb. 4-10) finden folglich in anderem Maße statt, was letztlich die veränderte Zusammensetzung an o.g. Oberflächenfunktionalitäten zur Folge hat. Im nachfolgenden Abschnitt 4.1.5 werden daher weiterführende Untersuchungen hinsichtlich dieser veränderten Zusammensetzung der Plasmaspezies und deren Auswirkungen auf die Reaktionen an der Substratoberfläche diskutiert.

Während die Behandlung im Argon-Sauerstoff-Plasma schon bei 10 W eingespeister Leistung einen sehr hohen Funktionalisierungsgrad zeigt, kann dieser durch eine Leistungserhöhung auf 20 W noch weiter gesteigert werden. Dem Verlauf des Kohlenstoffdetailspektrums zufolge nehmen dabei alle Sauerstofffunktionalitäten in annähernd gleichem Maße zu. Aufgrund der in diesem Fall gemessenen knapp 30 at% Sauerstoffgehalt ist jedoch davon auszugehen, dass die Integrität des Kohlenstoffgerüsts der untersuchten SWNTs durch die Plasmabehandlung erheblich gestört wird.

### **4.1.5 Behandlung im Argon-Sauerstoff-Plasma**

Da die Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen in den vorangegangenen Untersuchungen vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Generierung von Alkohol- und Carboxylgruppen zeigten, wurden weitere Untersuchungen bei optimierter Prozessgaszusammensetzung und unter Variation von Prozessdruck und Behandlungsdauer durchgeführt. Da zudem aufgrund dieser Versuche von einer hohen Funktionalisierungsdichte auszugehen war, wurde nun MWNT-Material (Fu-

tureCarbon MWNT purified) eingesetzt, um ggf. mehr als nur die oberste Schicht zu funktionalisieren und dennoch durch innenliegende Schichten die originären CNT-Eigenschaften zu erhalten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den folgenden Unterabschnitten dargestellt.

#### **4.1.5.1 Generierung von Plasmen mit hohem Gehalt an atomarem Sauerstoff**

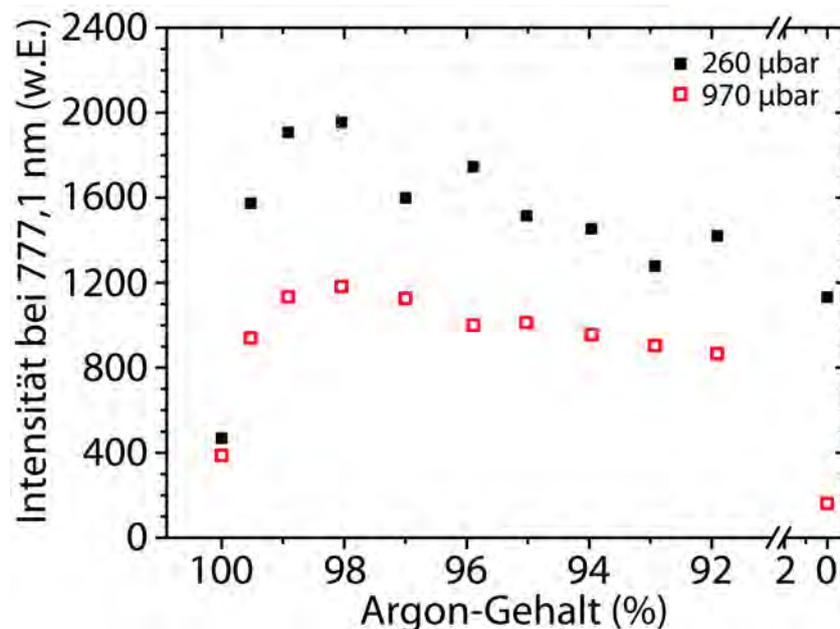
Aufgrund der Tatsache, dass bei einer Plasmafunktionalisierung Oberflächenfunktionalitäten unter weitgehender Erhaltung der ursprünglichen Oberfläche erzeugt werden, besteht die Oberfläche eines Bucky Papers, auch noch nach seiner Funktionalisierung, größtenteils aus Kohlenstoff. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein im Plasma angeregtes Teilchen auf ein unmodifiziertes Kohlenstoffatom trifft, um ein Vielfaches höher als seine Reaktion mit einer bereits zuvor plasmachemisch erzeugten Oberflächenfunktionalität. Eine Prozessgaszusammensetzung, die in der Plasmaphase einen hohen Anteil atomaren Sauerstoffs aufweist, sollte daher auch zu einem erhöhten Anteil an Sauerstofffunktionalitäten führen, die nur ein Sauerstoffatom umfassen wie Alkohol-, Ether-, Epoxy-, Keto- und Aldehydgruppen.

Aus diesem Grund wurde das Prozessgasmischungsverhältnis von Argon und Sauerstoff auf eine maximale optische Emission atomaren Sauerstoffs optimiert, unter der Annahme einer dabei besonders hohen Dichte atomaren Sauerstoffs [162, 163]. Effekte wie Quenching und Veränderungen der Elektronenenergie wurden hierbei in erster Näherung vernachlässigt. Diese Spezies wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) identifiziert und über ihre Intensitäten quantifiziert. Da Leistung, Prozessdruck und Gesamtgasfluss weitere Einflussgrößen auf das OES-Spektrum darstellen, wurde die Prozessgasmischung bei konstanter Leistung von 20 W und jeweils konstantem Druck und unter gleichbleibendem Gesamtgasfluss variiert. Anlagenbedingt ergab sich so für Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen ein Gesamtgasfluss von 46 sccm und damit ein minimaler Druck von 260 µbar. Als maximaler Druck wurde mit 970 µbar derjenige gewählt, der mit denselben Massenflussreglern (MFCs) maximal erreichbar gewesen wäre. Tatsächlich wurde der Druck jedoch über das Drosselventil geregelt, d.h. die Einstellungen an den MFCs nicht verändert. Der Argongehalt der Prozessgasmischung wurde zwischen 100% und 90% variiert. Zusätzlich wurde ein vergleichbares Plasma (gleicher Gesamtgasfluss, gleicher Druck) bei 0% Argon, d.h. 100% Sauerstoff, untersucht.

Die mittels OES aufgenommenen Spektren zeigten charakteristische Linien bei 777,1 nm und 844,5 nm, die beide im Rahmen der Messungengenauigkeit atomarem Sauerstoff zuzuweisen sind. Diese Linien waren zwar auch im Spektrum des reinen Argon-Plasmas messbar, jedoch

von vergleichsweise geringer Intensität. Da das Spektrum des reinen Argon-Plasmas keine für Stickstoff charakteristischen Linien aufwies, konnte ein Zusammenhang der gemessenen Linien mit Luftsauerstoff ausgeschlossen werden. Die Linien sind somit eindeutig Argonemissionen zuzuordnen. Entsprechende Argon-Linien sind für 776,8 nm und 844,6 nm bekannt und sind somit aufgrund der Auflösung des Spektrometers von ca. 0,3 nm nicht von den nahe gelegenen Sauerstofflinien zu unterscheiden.

Trotz dieser Schwierigkeiten zeigte sich bei den beiden Drücken von 260  $\mu\text{bar}$  und 970  $\mu\text{bar}$  für Mischungen von Argon und Sauerstoff eine gesteigerte Intensität dieser Linien im Vergleich zu denen, die für reines Argon oder reinen Sauerstoff gemessen werden konnten. Da der Beitrag der Argonemission zur Intensität bei 844,5 nm nicht gänzlich unerheblich, der zur Intensität bei 777,1 nm jedoch vernachlässigbar gering ist, wurden die Intensitäten zunächst für letztere Linie ausgewertet (vgl. Abb. 4-12).



**Abb. 4-12: Intensitäten der Emission bei 777,1 nm aufgenommen für Ar-, Ar/O<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Plasmen bei 260  $\mu\text{bar}$  (gefüllte schwarze Quadrate) bzw. 970  $\mu\text{bar}$  (offene rote Quadrate)**

Für beide Drücke ließ sich so eine maximale Intensität emittierender Spezies bei genannter Position für eine Prozessgaszusammensetzung von 98% Argon und 2% Sauerstoff feststellen. Die zusätzlich an Plasmen dieser Zusammensetzung durchgeführte Mikrowelleninterferometrie ergab eine höhere Elektronendichte von  $3,75 \pm 0,55 \times 10^8$  Elektronen/cm<sup>3</sup> bei 260  $\mu\text{bar}$  im Vergleich zu  $2,75 \pm 0,15 \times 10^8$  Elektronen/cm<sup>3</sup> bei 970  $\mu\text{bar}$ . Dies und die ebenfalls bei 970  $\mu\text{bar}$  geringeren über OES ermittelten Intensitäten der Emissionen bei 777,1 nm und 844,5 nm deuten auf eine geringere Anzahl der entsprechenden angeregten Spezies aufgrund geringerer Leistungsdichte (Leistung pro Teilchen) beim höheren Druck hin.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse weisen somit für eine Prozessgas Mischung von 98% Argon und 2% Sauerstoff ein Maximum an optisch emittierenden Spezies im Bereich der Linien des atomaren Sauerstoffs aus, wobei die beiden untersuchten Prozessdrücke (260  $\mu\text{bar}$  und 970  $\mu\text{bar}$ ) aufgrund verschiedener Elektronendichten unterschiedliche Behandlungsergebnisse erwarten lassen, was die im nachfolgendem Abschnitt diskutierten Ergebnisse bestätigen.

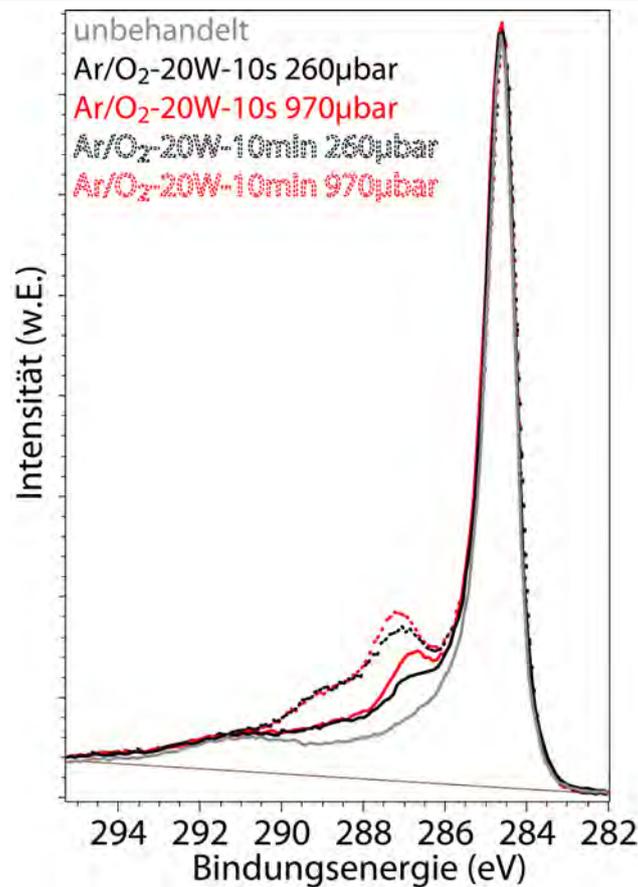
#### **4.1.5.2 Druckabhängigkeit von Argon-Sauerstoff-Plasmen**

Zur Untersuchung des Einflusses des Prozessdruckes wurden Bucky Paper Proben in Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen mit den bereits in Kapitel 4.1.5.1 dargestellten Parametern bei 260  $\mu\text{bar}$  bzw. 970  $\mu\text{bar}$  für 10 Sekunden oder 10 Minuten behandelt und anschließend mittels ESCA/XPS sowie ESR untersucht.

##### ***Spektrenanalyse***

Erwartungsgemäß resultierte die längere Behandlungsdauer von 10 Minuten in deutlich höheren Intensitäten über den gesamten asymmetrischen Auslauf des C1s Detailspektrums hinweg, d.h. im Bindungsenergiebereich von ca. 286 eV bis ca. 295 eV, und somit in einem höheren Funktionalisierungsgrad.

Abweichend vom graphitähnlichen Spektrum der unbehandelten Probe (vgl. Abschnitt 3.5.1) ist für die bei unterschiedlichen Drücken behandelten Proben eine deutliche Veränderung in der Schulter (insbesondere im Bereich 286,4–288 eV) festzustellen (vgl. Abb. 4-13). Auffällig ist zudem, dass die Spektren der bei höherem Druck modifizierten Proben, unabhängig von der Behandlungsdauer, jeweils höhere Intensitäten in dieser Schulter aufweisen als die der entsprechenden bei 260  $\mu\text{bar}$  behandelten Proben. Diese verschiedenen Spektrenverläufe sind auf unterschiedliche Gehalte an Alkohol-, Epoxy- und Ethergruppen sowie Keto- und Aldehydgruppen zurückzuführen. Eine genauere Unterscheidung zwischen diesen Gruppen und Bestimmung ihrer Anteile ist jedoch erst mit Hilfe der in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Derivatisierungs- und Auswerteroutine möglich und wird am Ende dieses Abschnitts unter „Zusammensetzung der Oberflächenfunktionalitäten“ diskutiert.



**Abb. 4-13:** C1s-Kohlenstoffdetailspektren aus ESCA/XPS-Analyse an unbehandelter (grau) sowie bei 260 µbar (schwarz) bzw. 970 µbar (rot) für 10 s (durchgezogene Linien) bzw. 10 min (gepunktete Linien) behandelten Proben mit jeweils stärker ausgeprägter Schulter bei ca. 287 eV im Falle des höheren Drucks sowie einer für 10 min Behandlungsdauer generell breiteren Schulter aufgrund höheren Funktionalisierungsgrades

### ESR-Untersuchungen

ESR-Messungen zeigten für die Behandlungen bei höherem Druck eine signifikant höhere Anzahl an *dangling bonds*, d.h. oberflächengebundenen Radikalen. Die ESR-Messungen bei längerer Behandlungsdauer bestätigten eine Proportionalität von Behandlungsdauer und Radikalzahl, die v.a. bei 970 µbar Prozessdruck deutlich erkennbar ist (vgl. Abb. 4-14).

Während für zunehmenden Druck die ESCA/XPS-Ergebnisse einen Trend zu einer stärker ausgeprägten Schulter im Spektrum und die ESR-Ergebnisse einen solchen zu höheren Radikalzahlen zeigen, nehmen für diese Drücke die optische Emission im Bereich atomaren Sauerstoffs und die Elektronendichte ab (vgl. Abschnitt 4.1.5.1). Die gemessenen Effekte sind somit nicht auf den atomaren Sauerstoff zurückzuführen. Der zugrundeliegende Mechanismus muss deshalb auf einer anderen Sauerstoffspezies basieren. Ferner muss dieser entweder ausschließlich oder in verstärktem Maße bei geringerer Elektronendichte und der für höhere Drücke ebenfalls reduzierten Leistungsdichte ablaufen. Der nachfolgende Unterabschnitt diskutiert daher ein mögliches Erklärungsmodell.

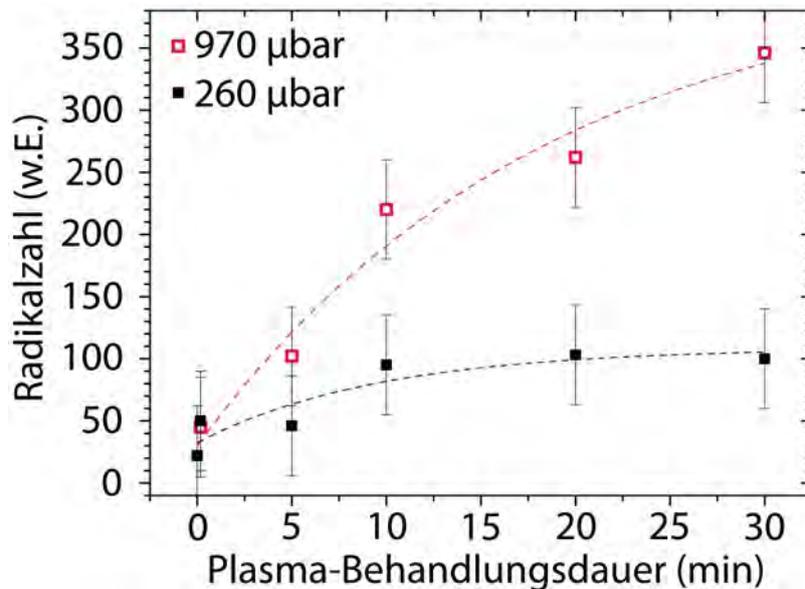


Abb. 4-14: Auftragung der Radikalzahl über der Behandlungsdauer im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei 260 μbar (gefüllte schwarze Quadrate) bzw. 970 μbar (offene rote Quadrate) Prozessdruck, ermittelt aus ESR-Messungen

### Reaktionsmechanismus

In der Literatur ist bereits für andere Entladungstypen beschrieben, dass die Generierung von Ozon in sauerstoffhaltigen Plasmen mit zunehmendem Druck stark zunimmt [164-166] und v.a. von Prozesstemperaturen um und unter Raumtemperatur begünstigt wird [164]. Des Weiteren reagiert Ozon schon im unangeregten Zustand mit CNTs [167-171] und folgt dabei dem Criegee-Mechanismus [172], der von den Polyolefinen und Fullerenen [173] her bekannt ist. Diese Reaktion führt zu Epoxy- und Estergruppen [169, 170] auf der CNT-Oberfläche sowie zu CO<sub>2</sub> und CO, d.h. einem Ätzen des Substrates [170, 171].

Da das Ätzen wesentlich zur Generierung von *dangling bonds* beiträgt, kann deren hohe Anzahl in Folge von Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen bei 970 μbar nach diesem Modell auf das kombinierte Ätzpotential von atomarem Sauerstoff und Ozon zurückgeführt werden, das bei diesem Druck jenes bei 260 μbar, wo das Ätzpotential hauptsächlich im atomaren Sauerstoff begründet liegt, übersteigt.

### Zusammensetzung der Oberflächenfunktionalitäten

Um die jeweiligen Einflüsse der einzelnen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf die im Spektrum mittels ESCA/XPS festgestellten Veränderungen näher zu bestimmen, wurden Derivatisierungen der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche durchgeführt (vgl. Abschnitte 3.6 und 4.1.2). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4-5 für die beiden Drücke 260 μbar und 970 μbar für unterschiedliche Behandlungsdauern dargestellt. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffgesamtgehalte wurden an den plasmabehandelten Proben ermittelt. Die Fluor-

gehalte wurden ebenfalls an den plasmabehandelten Proben ermittelt, jedoch erst nach einer Derivatisierung der Proben mit der jeweils im Index vermerkten Substanz (TFAA, TFMPH oder TFE). Die entsprechenden ESCA/XPS-Spektren sind in Abb. 4-15 dargestellt. Die Insets zeigen das jeweilige Differenzspektrum zur unbehandelten Referenz, wobei die derivatisierbaren Anteile als ausgefüllte Komponenten der Dekonvolution dargestellt sind.

Der Auswertestrategie (vgl. Abschnitt 4.1.2) zufolge weisen die Behandlungen mit 10 Sekunden Behandlungsdauer praktisch keinen Unterschied im Carboxylgehalt auf, jedoch wurden beim niedrigeren Druck mehr Alkohol- sowie Keto- und Aldehydgruppen generiert. Dies bedeutet, dass die ausgeprägtere Schulter im ESCA/XPS-C1s-Spektrum der bei höherem Druck behandelten Proben einem entsprechend höheren Anteil an Epoxy- und/oder Ethergruppen zuzuweisen ist, welche von der TFAA-Derivatisierung nicht erfasst werden. Da bei höherem Druck, wie bereits erläutert, von einer höheren Ozonkonzentration ausgegangen werden kann, ist der größte Teil dieser Schulter aufgrund o.g. Reaktionsmechanismus ozon-induzierten Epoxygruppen zuzuordnen.

**Tabelle 4-5: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Behandlung in einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei 20W. Gesamtgehalte wurden an den behandelten Proben ermittelt, die Fluorgehalte jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe. Die Anteile derivatisierbarer funktioneller Gruppen sind als Differenzen dargestellt, berechnet unter Berücksichtigung entsprechender unbehandelter, derivatisierter Referenzproben**

Ar/O <sub>2</sub> -20W	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>	F <sub>TFAA</sub>	F <sub>TFMPH</sub>	F <sub>TFE</sub>	Δ[OH]	Δ[CO]	Δ[COOH]
	Elementzusammensetzung (at%)					Funktionelle Gruppen (pro 100C)		
260μbar-10s	89,6	9,0	1,7	2,0	0,6	0,33	0,51	0,13
260μbar-10min	82,8	16,4	2,2	3,9	2,3	0,27	1,39	0,78
970μbar-10s	91,3	8,4	1,1	1,6	0,7	0,10	0,35	0,14
970μbar-5min	84,9	14,1	1,2	5,0	2,4	0,18	1,55	0,79
970μbar-10min	82,8	16,5	1,6	3,3	1,3	0,21	1,17	0,44

Außer einem erwartungsgemäß höheren Sauerstoffgesamtgehalt von ca. 16,5 at%, bestätigten die Behandlungen mit 10 Minuten Behandlungsdauer die eben beschriebenen Ergebnisse höherer Gehalte an Alkohol- sowie Keto- und Aldehydgruppen nach Behandlung bei 260 μbar und einer ausgeprägteren Schulter bei ca. 287 eV für 970 μbar Prozessdruck. Diese ist ebenfalls primär auf ozon-induzierte Epoxygruppen zurückzuführen. Die zugehörigen ESCA/XPS-Spektren weisen zudem im Vergleich zu den kürzeren Behandlungen höhere Intensitäten bei ca. 288,6 eV auf.

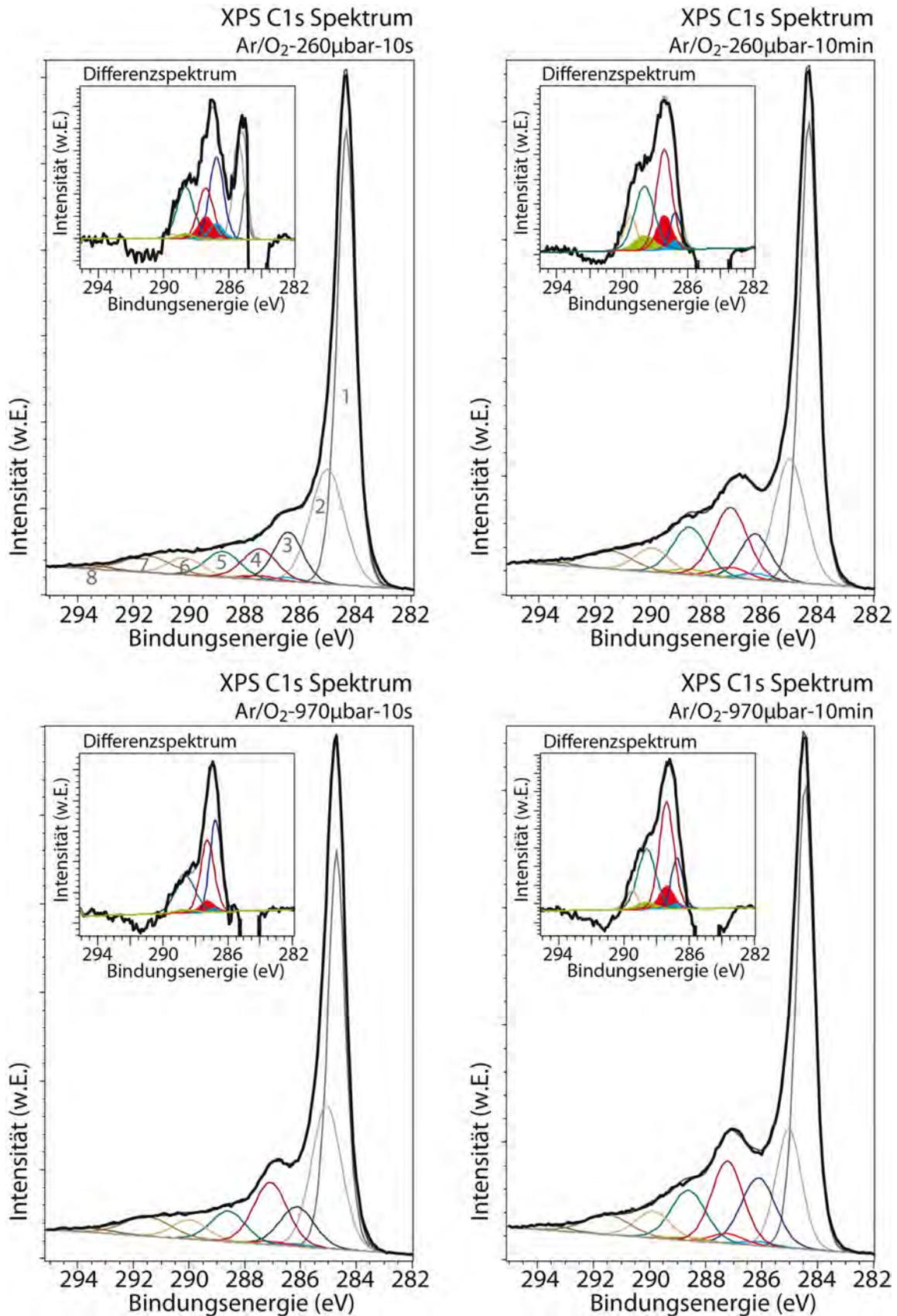


Abb. 4-15: ESCA/XPS-Spektren von Proben nach Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung bei 20 W und 260 μbar (obere Zeile) oder 970 μbar (untere Zeile) sowie 10 s (linke Spalte) bzw. 10 min (rechte Spalte) Behandlungsdauer. Die 8 Komponentenpositionen des Fits sind exemplarisch bezeichnet, die Insets zeigen entsprechende Differenzspektren mit den derivatisierbaren Anteilen an Alkohol- (hellblaue Fläche), Keto- und Aldehyd- (rote Fläche) und Carboxylgruppen (hellgrüne Fläche)

Der Gehalt an Carboxylgruppen nimmt jedoch laut Derivatisierungsergebnissen mit zunehmendem Druck ab. Das bedeutet, dass die höhere Intensität bei ca. 288,6 eV nach Behandlung bei 970  $\mu\text{bar}$  auf einen höheren Gehalt nicht derivatisierbarer Estergruppen zurückzuführen ist. Auch dies stimmt mit einer erhöhten Ozonkonzentration und den oben beschriebenen Reaktionswegen überein.

Wie erwartet, weisen die ebenfalls generierten C1s-Differenzspektren (vgl. Abschnitt 4.1.2 und Insets Abb. 4-15) allesamt negative Intensitäten bei geringen Bindungsenergien auf, welche den relativen „Verlust“ an  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff bezeichnen, der mit einer relativen Zunahme bei Bindungsenergien bis zu ca. 290 eV, d.h. an funktionellen Gruppen, einhergeht. Die negativen Intensitäten bei Bindungsenergien  $>290$  eV weisen zudem auf eine gewisse Störung des  $\pi$ -Charakters der CNTs hin.

Aus dem Fitting der Differenzspektren ergeben sich mit den übrigen Komponenten Anhaltspunkte für die Gehalte der von ihnen repräsentierten verbleibenden funktionellen Gruppen (Epoxy-, Ether- und Estergruppen). Die ermittelten Werte bestätigen die bereits diskutierten Ergebnisse und Interpretationen (vgl. Tabelle 4-6), nämlich höhere Gehalte an Epoxy-, Ether- und Estergruppen für die Plasmabehandlungen bei höherem Druck.

**Tabelle 4-6: Zusammensetzung der Komponenten des C1s-Fittings nach Auswertung der entsprechenden Differenzspektren unter Berücksichtigung der Derivatisierungsergebnisse, jeweils nach Behandlung im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei 20 W Leistung**

	(1)	(2)	(3a)	(3b)	(4a)	(4b)	(5a)	(5b)	(6)	(7)	(8)
Ar/O <sub>2</sub> -20W	C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>epoxy</sub> C-O-C	C-OH	C=O <sub>nicht-derivatisierbar</sub>	C=O	COOC	COOH	C <sub>shakeup1-3</sub>		
Zusammensetzung des C1s-Differenzspektrums (%)											
10s-260 $\mu\text{bar}$	5,7	22,3	23,8	4,4	16,0	6,9	18,0	1,8	1,1	-	-
10min-260 $\mu\text{bar}$	-	-	8,8	2,2	33,3	11,2	27,6	6,2	9,5	0,4	0,9
10s-970 $\mu\text{bar}$	0,2	-	33,4	1,5	32,5	5,1	23,9	2,1	-	-	1,4
5min-970 $\mu\text{bar}$	14,6	-	15,4	1,5	26,5	11,9	21,6	6,1	2,6	-	-
10min-970 $\mu\text{bar}$	-	-	14,7	1,6	39,5	8,3	27,6	3,1	5,3	-	-

#### 4.1.5.3 Zeitabhängigkeit von Argon-Sauerstoff-Plasmen

Hinsichtlich des Einflusses der Behandlungsdauer wurden Experimente bei 10 Sekunden, 5 Minuten und 10 Minuten und bei einem Druck von jeweils 970  $\mu\text{bar}$  durchgeführt. Die Ergebnisse der anschließenden ESCA/XPS-Untersuchungen vor und nach der Derivatisierung

---

sind in Tabelle 4-5 dargestellt, jene nach Auswertung der Differenzspektren in Tabelle 4-6. Die Ergebnisse zeigen, dass schon innerhalb kurzer Behandlungsdauern, ein starker Einbau von Sauerstoff in die Oberfläche stattfindet. So steigt der Sauerstoffgesamtgehalt in den ersten 10 Sekunden von den ursprünglich ca. 1,5 at% der unbehandelten Probe auf 8,4 at%. Aus dem nur noch sehr geringen Unterschied zwischen der für 5 Minuten und der für 10 Minuten behandelten Probe (14,1 at% gegenüber ca. 16,5 at%) ist erkennbar, dass sich der Sauerstoffgesamtgehalt einem Maximum nähert. Hierfür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten: Erstens, es existiert eine Obergrenze für die Oxygenierung der CNTs und zweitens, es findet ein konkurrierender Ätzprozess, d.h. die Generierung von CO bzw. CO<sub>2</sub>, statt.

Die beschriebenen Effekte spiegeln sich auch in den Gehalten derivatisierbarer Gruppen wider: Obwohl der Sauerstoffgesamtgehalt von ca. 14 at% nach 5 Minuten Behandlung auf ca. 16,5 at% nach 10 Minuten Behandlung zunimmt, weist die 5 Minuten-Probe, in Summe mehr zugängliche funktionelle Gruppen auf, die von den Derivatisierungssubstanzen umgesetzt wurden. Der für die 10 Minuten-Behandlung festgestellte höhere Sauerstoffgesamtgehalt ist daher v.a. auf die höheren Anteile an Epoxy-, Ether- und Estergruppen zurückzuführen (vgl. Tabelle 4-5). Darüberhinaus haben an derivatisierbaren Gruppen lediglich die Alkoholgruppen noch Anteil am höheren Sauerstoffgesamtgehalt. Sie nehmen bei der 10 Minuten-Behandlung geringfügig höhere Werte an, da diese Gruppen beim Öffnen des Reaktors nach der Behandlung aus der Reaktion von Wasserdampf der Umgebungsluft mit plasma-induzierten *dangling-bonds* resultieren und deren Menge nach oben beschriebenen ESR-Ergebnissen mit längerer Behandlungsdauer bei hohem Druck zunimmt (von 5 Minuten auf 10 Minuten Behandlungsdauer um ca. 100%, vgl. Abschnitt 4.1.5.2, Abb. 4-14). Die bei der 10 Minuten-Behandlung im Vergleich zur 5 Minuten-Behandlung wesentlich ausgeprägtere Schulter im C1s-Spektrum bei ca. 287 eV kann jedoch nicht allein durch den geringen Unterschied an Alkoholgruppen bedingt sein, sondern bestätigt nochmals entsprechend höhere Anteile an Ether- und Epoxygruppen. Gemäß den in Abschnitt 4.1.5.2 beschriebenen Erkenntnissen werden bei höheren Drücken bevorzugt Epoxygruppen generiert, so dass auch hier von einem höheren Anteil von Epoxy- gegenüber Ethergruppen auszugehen ist. Da jedoch für keine der beiden Gruppen eine direkte Derivatisierungsmöglichkeit besteht, ist eine tatsächliche (semi-) quantitative Differenzierung zwischen Epoxy- und Ethergruppen nicht möglich.

Der Bereich um Bindungsenergien von 289 eV zeigt ähnliche Trends: Trotz des höheren Sauerstoffgesamtgehalts nach 10 Minuten Behandlung und ähnlichen Spektrenverläufs für Bindungsenergien >288 eV nimmt der Gehalt an Carboxylgruppen von  $\Delta[\text{COOH}] = 0,79$  Grup-

pen/100 C-Atome nach 5 Minuten Behandlung auf  $\Delta[\text{COOH}] = 0,44$  Gruppen/100 C-Atome nach 10 Minuten Behandlung ab. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass der Anteil an Estergruppen nach der längeren Behandlungsdauer höher liegen muss.

Da alle Behandlungen bei einem Druck von 970  $\mu\text{bar}$  ausgeführt wurden, besteht die Erklärung für die gemessenen Unterschiede aus drei Punkten: Erstens ist davon auszugehen, dass die Gehalte an ozon-induzierten funktionellen Gruppen wie Epoxy- und Estergruppen mit zunehmender Behandlungsdauer steigen. Zweitens sind insbesondere Ether- und Estergruppen weniger reaktiv, d.h. stabiler, und insofern auch widerstandsfähiger gegenüber einem oxidativen Angriff als Carboxylgruppen. Drittens führt eine längere Behandlungsdauer und somit längeres Ätzen zu einer höheren Anzahl von *dangling bonds*, welche sich aufgrund der Wasserstoffdefizienz des Ar/O<sub>2</sub>-Plasmaprozesses möglicherweise in solche Gruppen, d.h. Ether und Ester, umlagern anstatt beispielsweise durch H\*-Radikale zu OH-Gruppen zu kombinieren.

#### 4.1.5.4 Vergleichende Bewertung der Argon-Sauerstoff-Plasmen

Aus den durchgeführten Untersuchungen lassen sich für die Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen an CNT-Substraten die folgenden grundlegenden Erkenntnisse ableiten:

- Der erzielbare Sauerstoffgesamtgehalt ist unabhängig vom Prozessdruck; d.h. er wird nur von der Behandlungsdauer und der Leistung beeinflusst.
- Der Sauerstoffgesamtgehalt nimmt mit zunehmender Behandlungsdauer rasch zu; die nur noch geringe Zunahme von der 5-minütigen zur 10-minütigen Behandlung weist auf ein Maximum hin.
- Längere Behandlungsdauern (d.h. >5 Minuten) können wieder zu einer Abnahme der derivatisierbaren Anteile führen.
- Niedrige Drücke begünstigen die Generierung derivatisierbarer Gruppen, insbesondere von Alkohol- und Carboxylgruppen.
- Hohe Drücke führen zu geringeren Anteilen derivatisierbarer Gruppen; die somit erhöhten Anteile nicht-derivatisierbarer Gruppen konnten auf Basis des vorgestellten Reaktionsmodells als vornehmlich Epoxy- und Estergruppen identifiziert werden und wurden auf eine bei hohen Drücken begünstigte Generierung von Ozon und dessen Reaktion mit der CNT-Oberfläche (Criegee-Mechanismus) zurückgeführt.

Obwohl mit einer Ar/O<sub>2</sub>-Plasmaprobebehandlung bei niedrigem Druck bereits erreicht werden kann, dass Alkohol- und Carboxylgruppen in geringem Maße bevorzugt generiert werden,

überwiegen bei diesen Plasmabehandlungen weiterhin anteilmäßig die nicht-derivatisierbaren Gruppen. Hinsichtlich des Vorhabens, insbesondere Alkohol- und/oder Carboxylgruppen zu generieren, sind die Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen daher noch keine optimale Behandlungsmethode.

#### 4.1.6 Behandlung im Argon-Wasser-Plasma

Um den Anteil derivatisierbarer funktioneller Gruppen, insbesondere der Alkoholgruppen, durch Fraktionierungsprodukte wie OH\*, H\* und O\* zu steigern, wurden Versuche mit wasserhaltigen Plasmen durchgeführt. Als Prozessgas diente dabei mit Wasserdampf gesättigtes Argon. Dazu wurde Argon mit einem Vordruck von ca. 0,5 bar durch einen mit deionisiertem Wasser gefüllten Kolben geleitet. Das sich oberhalb der Wasseroberfläche sammelnde gesättigte Argon wurde anschließend über den Massenflussregler in den Plasmareaktor dosiert.

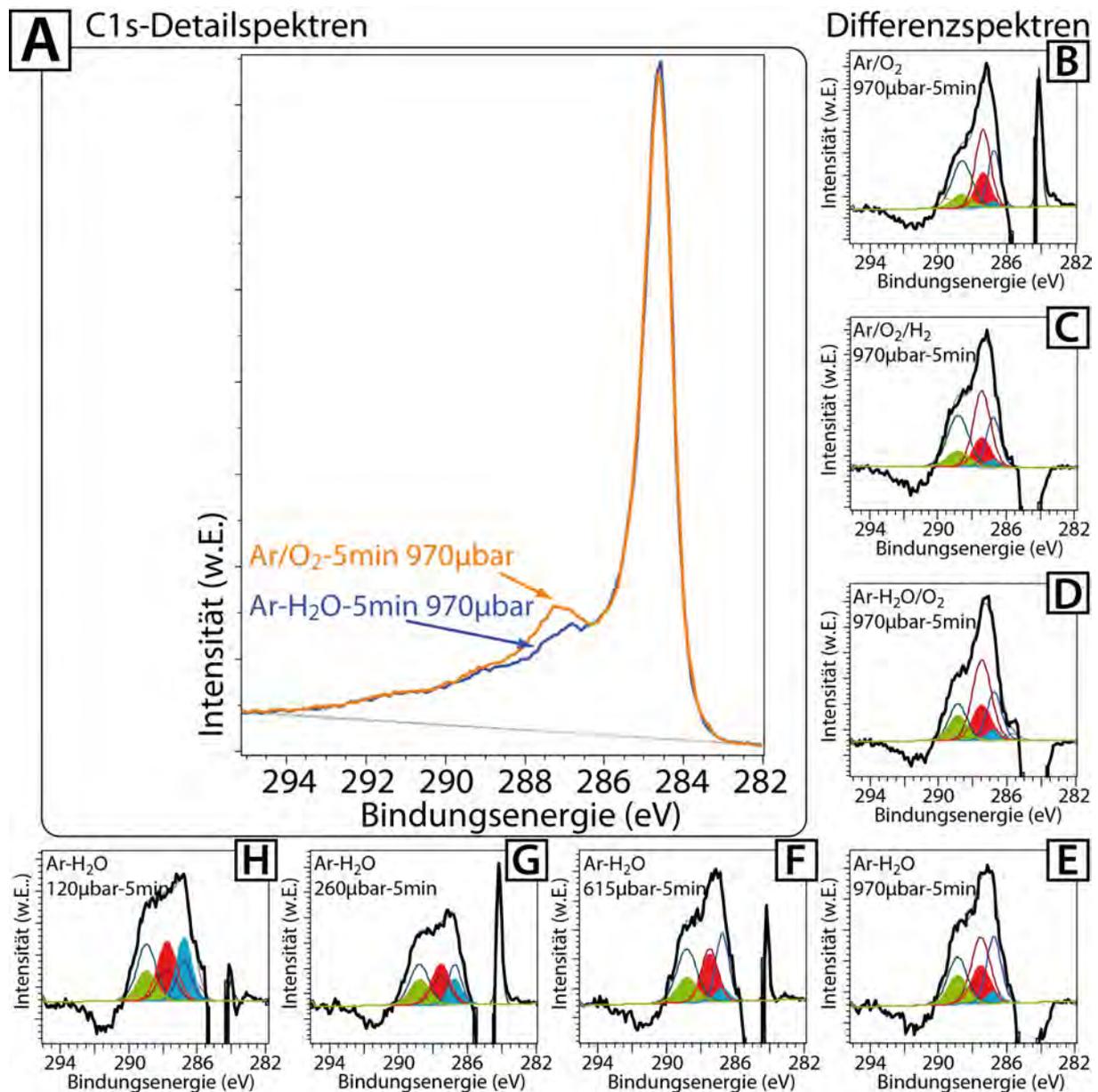
Die so erzielten Ergebnisse bei 970 µbar und einer Behandlungsdauer von 5 Minuten zeigten trotz eines mit 12,9 at% niedrigeren Sauerstoffgesamtgehaltes deutlich höhere Anteile an Alkohol- und Carboxylgruppen als nach entsprechend vergleichbarer Ar/O<sub>2</sub>-Behandlung mit einem Sauerstoffgesamtgehalt von 14,1 at%. So stiegen die Anteile von  $\Delta[\text{OH}]_{\text{Ar/O}_2}=0,18$  Gruppen/100 C-Atome und  $\Delta[\text{COOH}]_{\text{Ar/O}_2}=0,79$  Gruppen/100 C-Atome auf  $\Delta[\text{OH}]_{\text{Ar-H}_2\text{O}}=0,34$  Gruppen/100 C-Atome und  $\Delta[\text{COOH}]_{\text{Ar-H}_2\text{O}}=1,12$  Gruppen/100 C-Atome (vgl. Tabelle 4-5 und Tabelle 4-7).

**Tabelle 4-7: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Behandlung in einem Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma bei 20W. Gesamtgehalte wurden an den behandelten Proben ermittelt, die Fluorgehalte jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe. Die Anteile derivatisierbarer funktioneller Gruppen sind als Differenzen dargestellt, berechnet unter Berücksichtigung entsprechender unbehandelter, derivatisierter Referenzproben**

Ar-H <sub>2</sub> O-20W	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>	F <sub>TFAA</sub>	F <sub>TFMPH</sub>	F <sub>TFE</sub>	Δ[OH]	Δ[CO]	Δ[COOH]
	Elementzusammensetzung (at%)					Funktionelle Gruppen (pro 100C)		
120µbar-5min	84,9	13,6	5,2	6,1	3,4	1,91	2,25	1,16
260µbar-5min	85,5	13,2	2,7	5,6	3,4	0,82	1,88	1,22
615µbar-5min	85,5	13,5	1,7	5,3	3,1	0,37	1,72	1,06
970µbar-5min	86,0	12,9	1,6	4,8	3,2	0,34	1,47	1,12

Dieser Effekt lässt sich durch den höheren Wasserstoffgehalt im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma und v.a. durch seine den Bestandteilen entsprechenden Fraktionierungsprodukte OH\*, H\* und O\* erklären. Da das Oxidationspotential des OH-Radikals (OH\*) noch höher liegt als das des atomaren Sauerstoffs (O\*) und Ozons (O<sub>3</sub>) [161], ist es die Spezies mit der höchsten Wahrscheinlich-

keit, mit der Substratoberfläche zu reagieren und somit diejenige, welche am stärksten zu den gemessenen Effekten beiträgt.



**Abb. 4-16:** ESCA/XPS-Spektren an Proben nach Behandlung im Ar/O<sub>2</sub>- bzw. Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma bei 20 W und 970 µbar (A). (B-H) zeigen C1s Differenzspektren an Proben nach Behandlung unter Verwendung unterschiedlicher Prozessgasmischungen und -drücken und mit den derivatisierbaren Anteilen an Alkohol- (hellblaue Flächen), Keto- und Aldehyd- (rote Flächen) sowie Carboxylgruppen (hellgrüne Flächen)

Da bei den Ar/O<sub>2</sub>-Behandlungen mit sinkendem Druck die Gehalte derivatisierbarer funktioneller Gruppen zunahm, wurde auch bei den Ar-H<sub>2</sub>O-Behandlungen eine Druckvariation durchgeführt, bei der außer den bereits erwähnten 970 µbar Drücke von 615 µbar, 260 µbar und 120 µbar eingestellt wurden. Die Anteile an Keto- und Aldehydgruppen sowie Alkoholgruppen stiegen dabei deutlich bis auf Werte von  $\Delta[\text{CO}]=2,25$  Gruppen/100 C-Atome bzw.  $\Delta[\text{OH}]=1,91$  Gruppen/100 C-Atome für den niedrigsten der eingesetzten Drücke an (vgl. Tabel-

le 4-7), vermutlich aufgrund der dabei höheren Leistungsdichte (Energie pro Teilchen). Die zuvor mit Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen erzielten Funktionalisierungsdichten wurden damit um mindestens 50% bis 500% übertroffen.

Interessanterweise weisen die Kohlenstoffdetailspektren Ar-H<sub>2</sub>O-plasmabehandelter Proben keine solche Auffälligkeit im asymmetrischen Auslauf zu höheren Bindungsenergien hin auf, wie sie nach Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen erkennbar waren (vgl. Abb. 4-16).

Zusammen mit den generell höheren Gehalten derivatisierbarer Gruppen bedeutet dies entsprechend niedrigere Gehalte an Ether-, Epoxy- und Estergruppen nach der Ar-H<sub>2</sub>O-Behandlung (vgl. Tabelle 4-8). Da diese Gruppen gemäß des in Abschnitt 4.1.5.2 erläuterten Criegee-Mechanismus insbesondere durch die Reaktion von Ozon mit den CNTs erzeugt werden, zeigt dies einen deutlich reduzierten Ozongehalt für die Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen an. Dies stimmt auch mit Beobachtungen von Uhlig und Park überein, die unabhängig voneinander berichteten, dass Feuchtigkeit des Prozessgases die Ozonerzeugung reduziert [174, 175].

**Tabelle 4-8: Zusammensetzung der Komponenten des C1s-Fittings nach Auswertung der entsprechenden Differenzspektren unter Berücksichtigung der Derivatisierungsergebnisse, jeweils nach 5 min-Behandlung im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma bei 20 W Leistung**

Ar-H <sub>2</sub> O-20W-5min	(1)	(2)	(3a)	(3b)	(4a)	(4b)	(5a)	(5b)	(6)	(7)	(8)
	C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>epoxy</sub> C-O-C	C-OH	C=O <sub>nicht-derivatisierbar</sub>	C=O	COOC	COOH	C <sub>shakeup1-3</sub>		
Zusammensetzung des C1s-Differenzspektrums (%)											
970μbar	-	-	21,2	3,6	27,6	15,6	20,0	11,9	-	-	-
615μbar	7,5	-	18,8	3,7	18,9	16,9	23,1	10,5	-	-	0,6
260μbar	15,7	-	12,6	7,9	13,2	18,0	18,7	11,7	2,2	-	-
120μbar	1,8	3,6	11,2	17,9	11,5	21,2	20,5	10,9	1,4	-	-

ESR-Messungen an den Ar-H<sub>2</sub>O-plasmabehandelten Proben zeigten außerdem Radikalzahlen, die der unbehandelten Referenz entsprachen. Da auch bei gehemmter Ozongeneration schon allein aufgrund des Plasmaprozesses eine gewisse Generierung von *dangling bonds* stattfindet, weist dies auf eine effektive Absättigung dieser *dangling bonds* hin, höchstwahrscheinlich aufgrund des im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma gesteigerten Wasserstoffgehalts. Dies kann auch die möglichen Umlagerungen im Kohlenstoffgerüst und deren Beitrag zur Ausbildung von Ether- und Estergruppen (worauf die Ergebnisse der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmaversuche hindeuteten) verringern. In Raman Spektren zeigte sich nach der Ar/H<sub>2</sub>O-Behandlung (bei 970 μbar), unabhängig von der verwendeten Laserwellenlänge, eine geringere Verschiebung der D- und G-Bandenposition, als nach der entsprechenden Ar/O<sub>2</sub>-Behandlung (vgl. Abb. 4-17A+B).

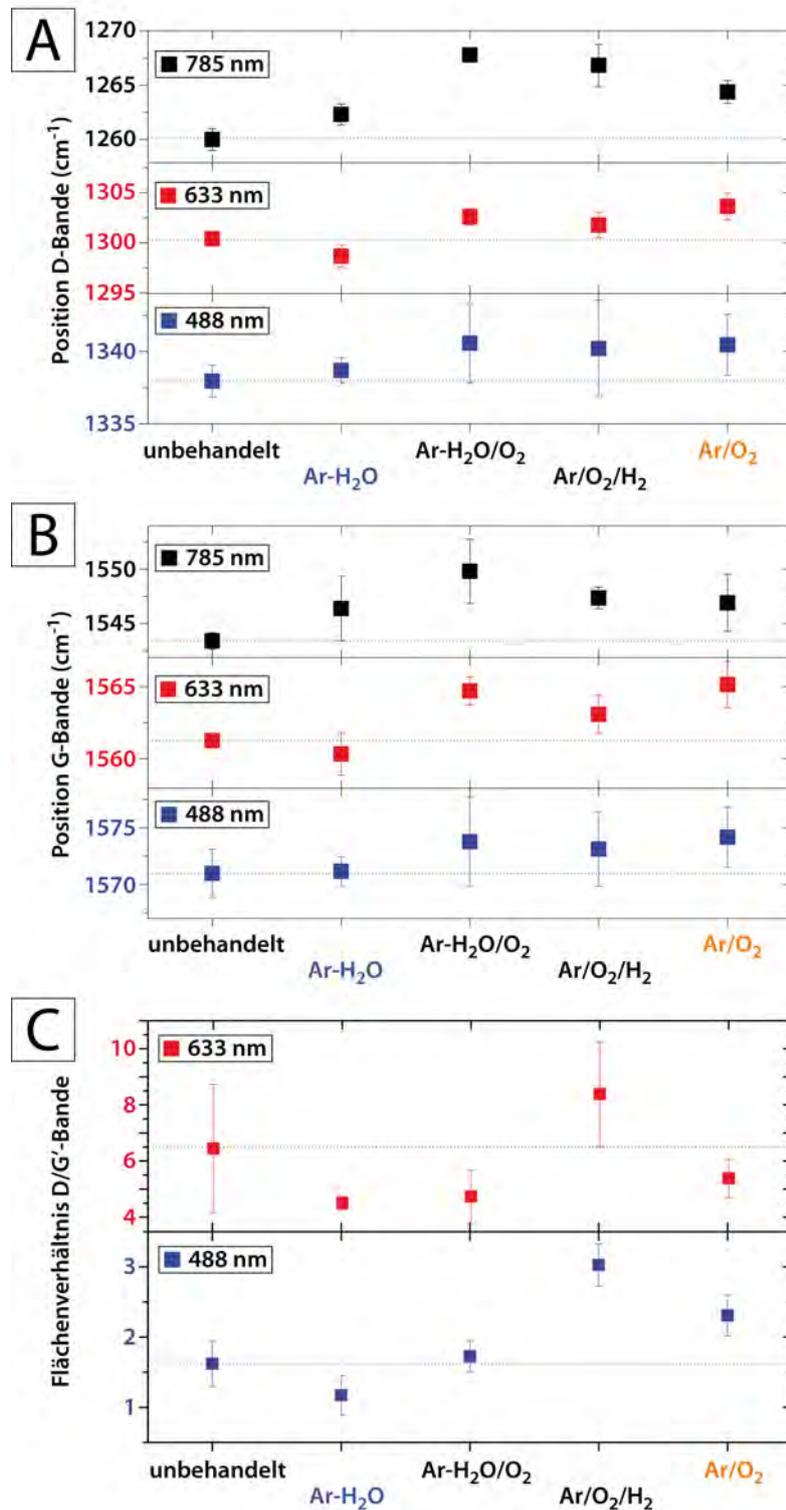


Abb. 4-17: Ergebnisse der Raman-Analyse von Proben nach deren Behandlung bei 20 W Leistung, 970  $\mu$ bar Druck und 5 min Behandlungsdauer unter Verwendung unterschiedlicher Prozessgasgemischungen. Gezeigt sind entsprechende D- und G-Bandenposition und D/G' Flächenverhältnisse gemessen mit zwei bzw. drei Lasern unterschiedlicher Wellenlänge (488 nm, 633 nm und 785 nm) im Vergleich zu einer unbehandelten Referenzprobe [176]

Dies war insofern zu erwarten, da die Raman-Spektroskopie die strukturellen Veränderungen aufgrund aller in das Kohlenstoffgerüst eingebrachten funktionellen Gruppen und Defekte erfasst. Die Raman-Ergebnisse stehen daher in guter Übereinstimmung mit den Sauer-

stoffgesamtgehalten und den entsprechend höheren Gehalten an Epoxy-, Ether- und Estergruppen, welche die Derivatisierungsergebnisse (im Umkehrschluss) für die Ar/O<sub>2</sub>-Behandlung ausweisen. Die geringe Änderung und die niedrigen Werte im D/G'-Flächenverhältnis (Verhältnis von Defekten zu defektfreien Strukturen) deuten bei der Behandlung im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma ferner auf einen Erhalt der CNT-Integrität hin (vgl. Abb. 4-17C).

Es ist allerdings zu bemerken, dass die Werte der Raman-Analyse eine stärkere Streuung aufwiesen, als dies bei den ESCA/XPS-Ergebnissen der Fall war. Dies liegt in der höheren Auflösung der Raman-Analyse begründet, die damit auch eine höhere Empfindlichkeit gegenüber lokalen Unterschieden aufweist, die sich beispielsweise aus morphologischen Unterschieden des Bucky Papers ergeben.

Für die Behandlung von CNT-Substraten in Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen lassen sich zusammenfassend folgende Erkenntnisse festhalten:

- Bei gleichen Parametern für Prozessdruck, Leistung und Behandlungsdauer führen Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen zu geringfügig niedrigeren Sauerstoffgesamtgehalten als vergleichbare Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen.
- Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen begünstigen (v.a. aufgrund von OH-Radikalen in der Plasmaphase) die derivatisierbaren Gruppen signifikant und mit abnehmendem Druck in zunehmendem Maße, wobei die Anteile an Epoxy-, Ether- und Estergruppen entsprechend abnehmen.
- Das D/G'-Flächenverhältnis aus der Raman-Analyse zeigt trotz der hohen Funktionalisierungsgrade einen Erhalt der CNT-Integrität an.
- Plasmagenerierte *dangling bonds* werden durch erhöhten Wasserstoffanteil der Plasmaphase effektiv abgesättigt.
- Ozongenerierung und Criegee-Mechanismus werden durch die Feuchte des Prozessgases reduziert.

#### **4.1.7 Behandlung im Argon-Sauerstoff-Wasserstoff- und Argon-Wasser-Sauerstoff-Plasma**

Zur Ergänzung der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Prozessgasmischungen Ar/O<sub>2</sub> und Ar-H<sub>2</sub>O wurden mit Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>- bzw. Ar-H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>-Plasmen Prozessgasmischungen untersucht, bei denen durch entsprechende Zugabe von Wasserstoff bzw. Sauerstoff die elementaren Zusammensetzungen näher aneinander angeglichen wurden. Die Behandlungen wurden dazu bei 20 W Leistung und 970 µbar Druck mit einer Behandlungsdauer

von 5 Minuten durchgeführt. Wie erwartet, führte die Beimischung von 0,9 sccm Wasserstoff zur Ar/O<sub>2</sub>-Mischung (45,1 sccm / 0,9 sccm) aufgrund des geringeren Sauerstoffanteils am Gesamtgasfluss zu einer Abnahme im Sauerstoffgesamtgehalt von 14,1 at% auf 13,6 at%. Andererseits überstieg die minimale Zunahme des Sauerstoffgesamtgehalts von 12,9 at% auf 13,1 at% nach Beimischung von 0,9 sccm Sauerstoff zur Ar-H<sub>2</sub>O-Mischung kaum den messtechnischen Fehler (vgl. Tabelle 4-9) und kann daher vernachlässigt werden.

**Tabelle 4-9: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Behandlung in einem Ar/O<sub>2</sub>-, Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-, Ar-H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>- bzw. Ar-H<sub>2</sub>O Plasma bei 970 µbar und 20W für 5 min. Gesamtgehalte wurden an den behandelten Proben ermittelt, die Fluorgehalte jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe. Die Anteile derivatisierbarer funktioneller Gruppen sind als Differenzen dargestellt, berechnet unter Berücksichtigung entsprechender unbehandelter, derivatisierter Referenzproben**

20W-5min- 970µbar	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>	F <sub>TFAA</sub>	F <sub>TFMPH</sub>	F <sub>TFE</sub>	Δ[OH]	Δ[CO]	Δ[COOH]
	Elementzusammensetzung (at%)					funktionelle Gruppen (pro 100C)		
Ar/O <sub>2</sub>	84,9	14,1	1,2	5,0	2,4	0,18	1,55	0,79
Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	85,4	13,6	1,3	4,5	2,5	0,23	1,28	0,84
Ar-H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	85,9	13,1	1,7	5,2	3,1	0,37	1,65	1,10
Ar-H <sub>2</sub> O	86,0	12,9	1,6	4,8	3,2	0,34	1,47	1,12

Obwohl die Werte der Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Behandlung von denen der entsprechenden Ar-H<sub>2</sub>O-Behandlung übertroffen werden, ist für die Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Behandlung im Vergleich zur Ar/O<sub>2</sub>-Behandlung eine leichte Zunahme an Alkohol- und Carboxylgruppen zu verzeichnen, nämlich von  $\Delta[\text{OH}]_{\text{Ar/O}_2} = 0,18$  Gruppen/100 C-Atome und  $\Delta[\text{COOH}]_{\text{Ar/O}_2} = 0,79$  Gruppen/100 C-Atome auf  $\Delta[\text{OH}]_{\text{Ar/O}_2/\text{H}_2} = 0,23$  Gruppen/100 C-Atome und  $\Delta[\text{COOH}]_{\text{Ar/O}_2/\text{H}_2} = 0,84$  Gruppen/100 C-Atome (vgl. Tabelle 4-9). Die Beimischung von Wasserstoff hatte zudem ein ESR-Signal zur Folge, das dem der unbehandelten Referenzprobe ähnelte, während die Ar/O<sub>2</sub>-Behandlung zuvor eine signifikante Radikalzahl ermittelt wurde (vgl. Abschnitt 4.1.5.2). Dies bestätigt zum einen die bereits im Falle der Ar-H<sub>2</sub>O-Behandlung vermutete verbesserte Absättigung der *dangling bonds* aufgrund eines erhöhten Wasserstoffgehalts (vgl. 4.1.6), zum anderen erklärt es die Steigerung im Gehalt an Alkohol- und Carboxylgruppen aufgrund der Absättigung oberflächengebundener Alkoxy- und Peroxiradikale. Die mögliche Generierung von OH\*-Radikalen und ihre Reaktionen mit der Substratoberfläche tragen weiterhin zu der gemessenen Steigerung im Gehalt an Alkohol- und Carboxylgruppen bei.

Die Zugabe von Sauerstoff zur Ar-H<sub>2</sub>O-Mischung hingegen führte zur leichten Zunahme an Alkohol- sowie Keto- und Aldehydgruppen, d.h. von  $\Delta[\text{OH}]_{\text{Ar-H}_2\text{O}} = 0,34$  Gruppen/100 C-Atome und  $\Delta[\text{CO}]_{\text{Ar-H}_2\text{O}} = 1,47$  Gruppen/100 C-Atome auf  $\Delta[\text{OH}]_{\text{Ar-H}_2\text{O/O}_2} = 0,37$  Gruppen/100 C-

Atome und  $\Delta[\text{CO}]_{\text{Ar-H}_2\text{O}/\text{O}_2}=1,65$  Gruppen/100 C-Atome, während der Anteil an Carboxylgruppen leicht von  $\Delta[\text{COOH}]_{\text{Ar-H}_2\text{O}}=1,12$  Gruppen/100 C-Atome auf  $\Delta[\text{COOH}]_{\text{Ar-H}_2\text{O}/\text{O}_2}=1,10$  Gruppen/100 C-Atome sank (vgl. Tabelle 4-9). Dies ist auf ein geringfügig stärkeres Ätzen aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffs sowie auf die geringere Stabilität der Carboxylgruppen im Vergleich zu den Estergruppen zurückzuführen. Eine verstärkte Ozonproduktion ist auszuschließen, da der Anteil des zusätzlichen Sauerstoffs zum Gesamtfluss recht klein und die relative Feuchte des Prozessgases daher annähernd gleich war. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Auswertung des Komponentenfits der jeweiligen Differenzspektren unter Berücksichtigung der derivatisierbaren Anteile.

**Tabelle 4-10: Zusammensetzung der Komponenten des C1s-Fittings nach Auswertung der entsprechenden Differenzspektren unter Berücksichtigung der Derivatisierungsergebnisse, jeweils nach 5 min-Behandlung bei 20 W Leistung, 970  $\mu\text{bar}$  Druck und unterschiedlicher Prozessgasmischung**

20W-5min-970 $\mu\text{bar}$	(1)	(2)	(3a)	(3b)	(4a)	(4b)	(5a)	(5b)	(6)	(7)	(8)
	$\text{C}_{\text{sp}^2}$	C2	$\text{C}_{\text{epoxy}}$ C-O-C	C-OH	$\text{C}=\text{O}$ nicht-derivatisierbar	C=O	COOC	COOH	$\text{C}_{\text{shakeup}1-3}$		
Zusammensetzung des C1s-Differenzspektrums (%)											
Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	-	-	17,2	2,3	32,6	12,5	27,3	8,2	-	-	-
Ar-H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	-	1,8	16,5	3,4	35,1	15,2	15,1	10,2	2,7	-	-

Aus den Untersuchungen an den Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Plasmen konnten somit folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die Beimischung von Wasserstoff zur Ar/O<sub>2</sub>-Prozessgasmischung führt aufgrund der reduzierten Sauerstoffkonzentration zu geringeren Sauerstoffgesamtgehalten (im Vergleich zur Ar/O<sub>2</sub>-Behandlung).
- Trotz geringeren Sauerstoffgesamtgehalts nehmen die Anteile an Alkohol- und Carboxylgruppen aufgrund der Absättigung oberflächengebundener Alkoxy- und Peroxiradikalen sowie der möglichen Generierung von OH\*-Radikalen und deren Reaktion mit der Substratoberfläche leicht zu, während die Anteile an Epoxy-, Ether- und Estergruppen entsprechend abnehmen.
- Die Beimischung von Wasserstoff hat eine verbesserte Absättigung von *dangling bonds* zur Folge.

Die Untersuchungen an Ar-H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>-Plasmen ergaben ferner:

- Die Beimischung von Sauerstoff zur Ar-H<sub>2</sub>O-Prozessgasmischung hat im Rahmen der Messungenauigkeit keinen Einfluss auf den Sauerstoffgesamtgehalt.

- Die Anteile an Alkohol- sowie Keto- und Aldehydgruppen nehmen durch den zusätzlichen Sauerstoff zu.
- Der Anteil an Carboxylgruppen nimmt aufgrund des geringfügig stärkeren Ätzens leicht ab.

#### 4.1.8 Behandlung im Ammoniak-Plasma

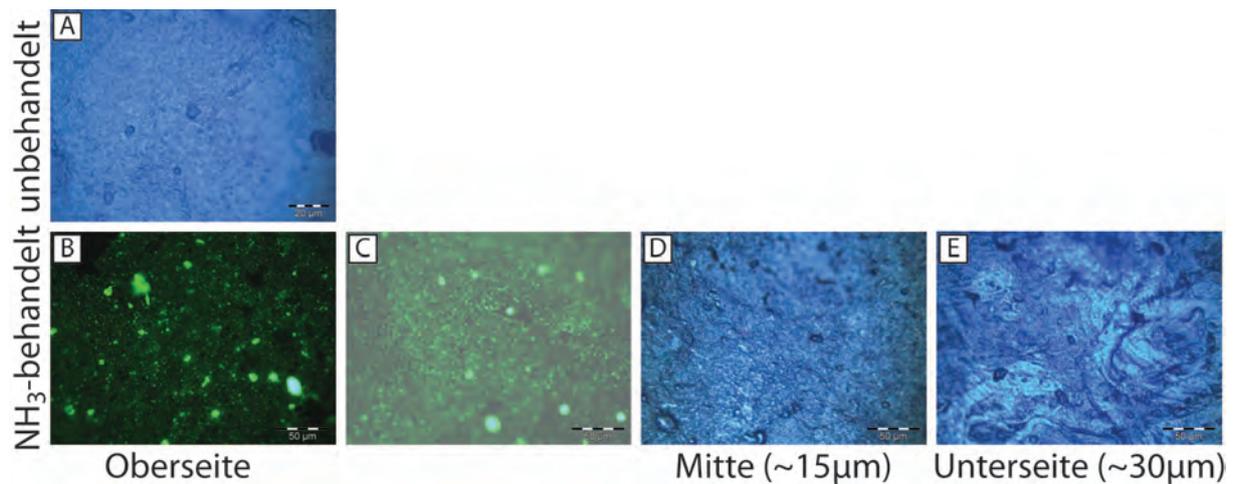
Obwohl aminofunktionalisierte Oberflächen v.a. aufgrund der Oxidierung der Aminogruppen keine hohe Langzeitstabilität aufweisen, ermöglichen sie eine große Auswahl (bio-)chemischer Reaktionen und stellen daher eine interessante polare Ausrüstung dar. Während eine solche Plasmamodifizierung mittels Monomergasen, die eine oder mehrere Aminogruppen enthalten, möglich ist, führen diese meist zu einer Schichtabscheidung (Plasmapolymerisation), die nicht nur auf dem Substrat unerwünscht sein kann, sondern auch aufgrund der so nötig werdenden regelmäßigen Reinigung die Standzeit des Plasmareaktors limitiert. Ammoniak-Plasmen haben sich in der Vergangenheit insbesondere bei Gewährleistung ausreichender Wasserfreiheit und Einsatz beständigen Pumpenöls als gute Alternative herausgestellt [177] und sind daher auch im vorliegenden Fall zum Einsatz gekommen.

Ein von FutureCarbon hergestelltes Bucky Paper (aus MWNTs purified) wurde im Parallelplattenreaktor einem  $\text{NH}_3$ -Plasma ( $\text{NH}_3$ -Fluss=55 sccm, 95  $\mu\text{bar}$  Druck, 20 W Leistung, 5 Minuten Behandlungsdauer) ausgesetzt. Da jedoch auch hier von einer Verteilung unterschiedlicher Stickstofffunktionalitäten auszugehen ist, deren Differenzierung anhand von C1s- bzw. N1s-Detailspektren der ESCA/XPS-Analyse aber nur im Falle unterscheidbarer Maxima wie beispielsweise in Polymeren oder nach nasschemischer Modifizierung möglich ist, wurde auf die Fluoreszenzmarkierung der primären Aminogruppen mittels Fluorescein-iso-thiocyanat (FITC), einer überwiegend qualitativen Nachweismethode, zurückgegriffen. Das Vorgehen hierbei ist in Abschnitt 3.7 beschrieben. Ebenso wurde eine unbehandelte Referenzprobe der Nachweismethode mittels FITC unterzogen.

Die in Abb. 4-18 dargestellten Ergebnisse der fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung der Proben weisen deutlich Aminogruppen an der dem Plasma ausgesetzten Oberseite des Bucky Papers aus, während bei der unbehandelten Referenzprobe keine Fluoreszenz erkennbar war. Die bei den  $\text{NH}_3$ -behandelten Proben festgestellte Fluoreszenz ist somit einer spezifischen Anbindung des FITC-Moleküls zuzuschreiben.

Das Fehlen jeglicher Fluoreszenz auf der Unterseite des plasmabehandelten Bucky Papers (vgl. Abb. 4-18E) bedeutet einerseits, dass keine aktivierten Spezies mit der Unterseite des

Bucky Papers reagierten, andererseits, dass die Eindringtiefe der in der Plasmaentladung oberhalb des Bucky Papers generierten reaktiven Spezies zu gering war, als dass sie dieses durchdrungen hätten. Mittels beidseitig aufgeklebten Tesafilms wurde daher eine Papierspaltung durchgeführt, so dass das ehemals etwa 30  $\mu\text{m}$  dicke Bucky Paper bei einer Dicke von ca. 15  $\mu\text{m}$  untersucht werden konnte (vgl. Abb. 4-18D). Auch hier war noch keine Fluoreszenz festzustellen. Erst bei einer weiteren Papierspaltung waren Aminogruppen nachweisbar (vgl. Abb. 4-18C). Es ist daher davon auszugehen, dass die Eindringtiefe der im eingesetzten  $\text{NH}_3$ -Plasma generierten reaktiven Spezies ca. 7  $\mu\text{m}$  beträgt.



**Abb. 4-18: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen nach FITC-Markierung eines unbehandelten Bucky Papers (A) sowie eines  $\text{NH}_3$ -plasmabehandelten Bucky Papers mit von (B) bis (E) zunehmender Tiefe bzw. zunehmenden Abstandes von der dem Plasma ausgesetzten Oberseite. Der Messbalken entspricht 20  $\mu\text{m}$  (A) bzw. 50  $\mu\text{m}$  (B-E)**

Mit dem eingesetzten  $\text{NH}_3$ -Plasma war es demnach möglich, Aminofunktionalitäten an der Oberfläche des CNT-Substrats und bis zu einer Tiefe von ca. 7  $\mu\text{m}$  zu generieren, welche zudem der spezifischen Reaktion mit FITC-Molekülen zugänglich waren.

## 4.2 Plasmamodifizierung von pulverförmigen Kohlenstoffnanomaterialien

Während für die Plasmabehandlung von Flachs substraten bewährte Reaktorkonzepte zur Verfügung stehen, sind diese Reaktorkonzepte in der Regel nicht dafür geeignet, pulverförmige Substrate homogen und zuverlässig plasmachemisch zu modifizieren. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, wurden in der Literatur bereits einige Konzepte zur Plasma-Pulverbehandlung erarbeitet, die jedoch nach Kenntnisstand des Verfassers bei der Modifizierung von CNTs hinsichtlich Homogenität, maximaler Funktionalisierungsdichte und/oder Skalierbarkeit keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielen konnten.

In der vorliegenden Arbeit wird daher, ausgehend von einem ersten Reaktorkonzept (horizontaler Rohrreaktor), die Entwicklung weiterer Konzepte dargestellt und diskutiert, welche die bestehenden o.g. Einschränkungen weitgehend beheben. Da CNT-Materialien eine breite Partikelgrößenverteilung aufweisen und dies eine homogene Plasmabehandlung des Materials erschwert, werden die Reaktorkonzepte auch vor diesem Hintergrund diskutiert. Im Folgenden wird daher zunächst die theoretische und praktische Reaktorentwicklung an ausgewählten Prozessparametern dargestellt, bevor aufbauend darauf die Ergebnisse der Parameterübertragung von der Bucky Paper-Modifizierung auf die Pulvermodifizierung sowie deren Optimierung diskutiert werden.

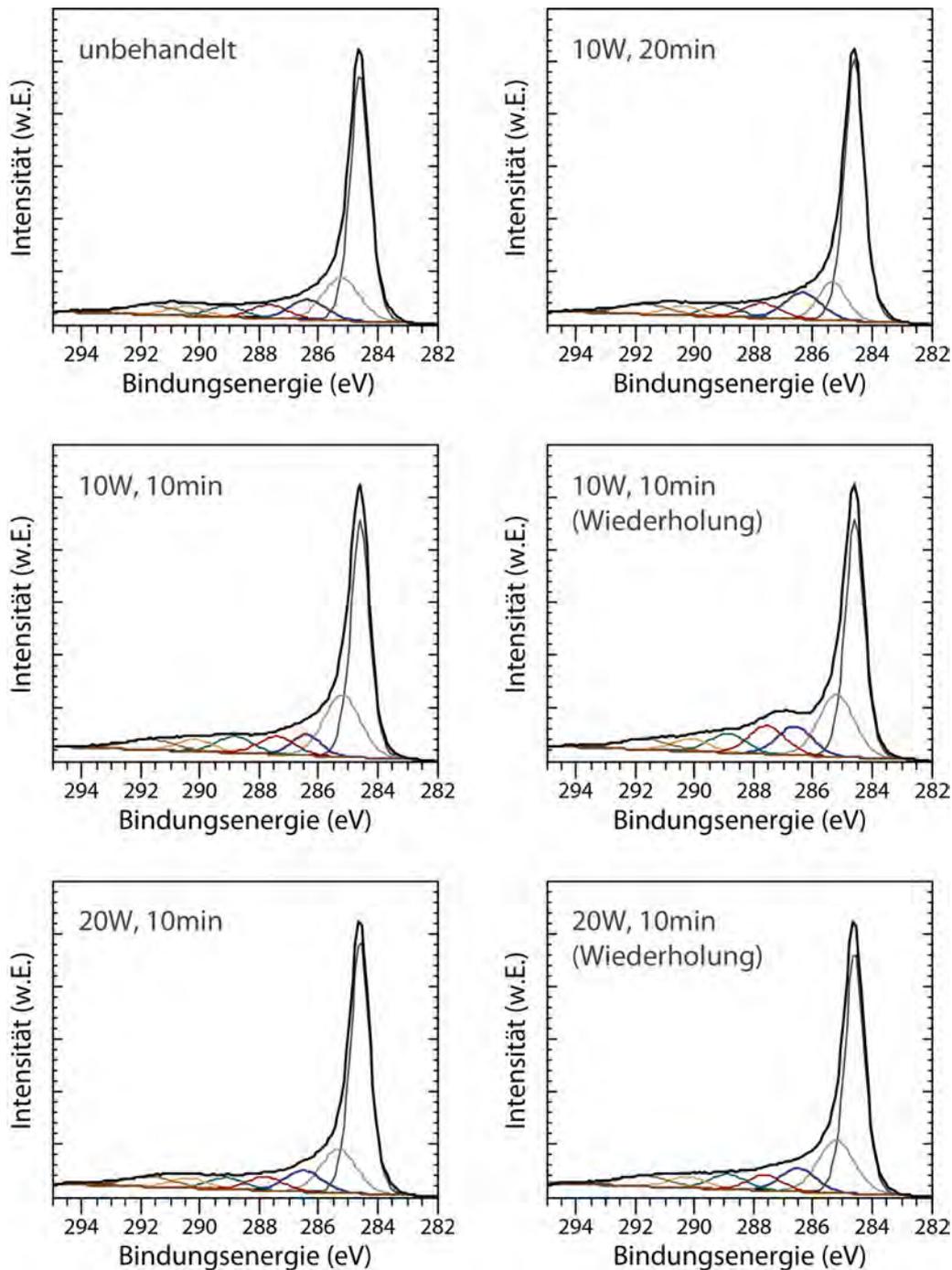
## 4.2.1 Reaktorentwicklung

### 4.2.1.1 Horizontaler Rohrreaktor

Als erstes Konzept zur Plasmamodifizierung von Pulvermaterial wurde ein horizontaler Rohrreaktor untersucht (vgl. Abschnitt 3.3.2.1). Bei diesem wurde das CNT-Material als Schüttung auf ein Uhrglas oder ein Glashalbrohr gegeben, welches im Reaktor zwischen den beiden Elektroden positioniert wurde. Die Behandlung erfolgte zunächst in einem Sauerstoffplasma ( $O_2$ -Fluss=50 sccm) bei 10 W oder 20 W Leistung und 10 Minuten bzw. 20 Minuten Behandlungsdauer. Anschließende ESCA/XPS-Untersuchungen ergaben zwar in allen Fällen eine Zunahme im Sauerstoffgesamtgehalt, jedoch waren die Ergebnisse wenig reproduzierbar wie die zugehörigen Kohlenstoffdetailspektren in Abb. 4-19 sowie die nachfolgende Tabelle 4-11 zeigen.

**Tabelle 4-11: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach  $O_2$ -Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (Nanocyl MWNTs Batch B) im horizontalen Rohrreaktor**

Behandlungsparameter	$C_{\text{gesamt}}$	$O_{\text{gesamt}}$
	Elementzusammensetzung (at%)	
(unbehandelt)	99,3	0,7
10 W, 10 min	92,8	7,0
10 W, 20 min	88,9	11,0
20 W, 10 min	96,8	2,9
	93,6	6,3



**Abb. 4-19: ESCA/XPS-Spektren an Nanocyl MWNTs Batch B-Pulvermaterial vor und nach Behandlung im Sauerstoffplasma bei unterschiedlichen Leistungen bzw. Behandlungsdauer**

Den Ergebnissen der ESCA/XPS-Analyse zufolge ergab beispielsweise eine Verdopplung der Behandlungsdauer bei einer niedrigen Leistung von nur 10 W scheinbar eine starke Abnahme im Sauerstoffgesamtgehalt. Für Behandlungen mit jeweils gleichen Parametern wurden jeweils für 10 W und für 20 W Leistung unterschiedliche Sauerstoffgesamtgehalte bei Wiederholungsmessungen ermittelt. Diese Ergebnisse zeigen somit eine schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse selbst und/oder weisen auf eine stark inhomogene Behandlung hin. Bei genauer Betrachtung des Reaktorkonzepts (vgl. Abschnitt 3.3.2.1) wird ersichtlich, dass hier

Letzteres sicherlich der Fall ist. Das Material liegt in einer Schüttung von 1–3 mm Höhe im Reaktor und wird vom Prozessgas mit seinen reaktiven Plasmaspezies überströmt. Wie schon bei der Behandlung der Bucky Papers dringen die plasmagenerierten reaktiven Spezies auch hier nur bis zu einer gewissen Tiefe in die Schüttung ein, so dass das Material weder vollständig noch gleichmäßig behandelt wird.

Mit dem horizontalen Reaktorkonzept konnte somit nur gezeigt werden, dass eine Modifizierung von CNT-Pulvermaterial prinzipiell möglich ist.

#### 4.2.1.2 Vertikaler zylindrischer Fließbettreaktor

Um eine Umwälzung des Materials und damit eine homogenere Behandlung zu erreichen, wurde eine vertikal angeordnete Konstruktion realisiert. Das Pulvermaterial wird dabei auf einen Metallfilter aufgebracht und durch den Prozessgasfluss von unten und die Absaugung von oben verwirbelt. Das Material bleibt auf diese Weise mit wenigen Ausnahmen über die ganze Behandlungsdauer hinweg in Bewegung. Die Konstruktion stellt somit einen aus der chemischen Industrie bekannten Fließbettreaktor dar, für welchen zumindest hinsichtlich der konventionellen chemischen Prozesse bereits Skalierungsregeln bestehen.

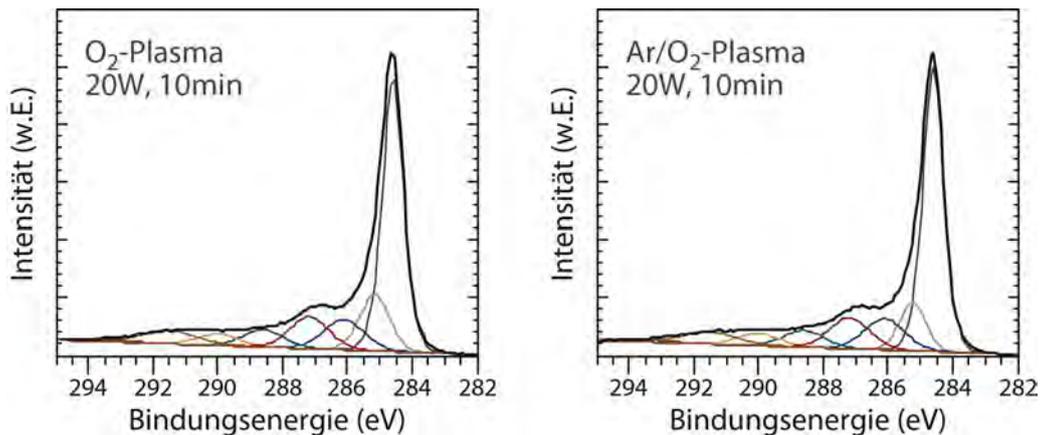
Bei den Experimenten zeigte sich ein Fluss von ca. 100 sccm als erforderlich, um den Großteil des Materials auf diese Weise umzuwälzen. Dabei ließ es sich nicht verhindern, dass eine gewisse Menge an Material in den Metallfilter am oberen Ende der Plasmazone gelangte. Dieses Material durchflog die Plasmazone folglich nicht mehr und war dem Plasma daher nur noch in geringerem Maße (oberes Ende der Plasmazone) ausgesetzt. Beim Belüften und Öffnen des Reaktors war es unvermeidbar, dass sich dieses Material wieder aus dem oberen Metallfilter löste und somit zusammen mit dem restlichen Material entnommen wurde.

**Tabelle 4-12: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach O<sub>2</sub>- bzw. Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) im vertikalen zylindrischen Rohrreaktor**

Behandlungsparameter	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
O <sub>2</sub> -Plasma, 20 W, 10 min	94,0	5,9
Ar/O <sub>2</sub> -Plasma, 20 W, 10 min	92,9	6,9

ESCA/XPS-Analysen ergaben reproduzierbare Ergebnisse und im Vergleich zum horizontalen Rohrreaktor wesentlich homogenere Behandlungen. Der maximal erzielbare Sauerstoffgesamtgehalt liegt mit ca. 6-7 at% (je nach Prozessgas, vgl. Tabelle 4-12) auf vergleichbarem Niveau mit den maximal ca. 5 at% Sauerstoffgesamtgehalt, die Bubert und Mitarbeiter mit ih-

rem zylindrischen Fließbettreaktor erreichten [56], jedoch deutlich niedriger als bei vergleichbaren Behandlungen an Bucky Papers (ca. 13,4 at% bzw. ca. 16,5 at%, vgl. Abschnitte 4.1.3 und 4.1.5). Die Behandlung im Argon-Sauerstoffplasma ergab mit ca. 7 at% Sauerstoffgesamtgehalt zwar einen geringfügig höheren Wert als die im reinen Sauerstoffplasma, in den Kohlenstoffdetailspektren war jedoch kein Unterschied erkennbar, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, mit welchen möglichen funktionellen Gruppen dieser Unterschied korreliert (vgl. Abb. 4-20).



**Abb. 4-20: ESCA/XPS-Spektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im O<sub>2</sub>- (links) bzw. Ar/O<sub>2</sub>-Plasma (rechts) bei 20 W Leistung und 10 min Behandlungsdauer im vertikalen zylindrischen Fließbettreaktor**

Bei Versuchen mit anderen Gasflüssen erwies sich das vertikale zylindrische Reaktorkonzept als nur bedingt geeignet; geringere Flüsse (als o.g. 100 sccm) sorgten für eine unzureichende Fluidisierung (Verwirbelung). D.h. die CNTs wurden kaum vom unteren Filter abgehoben, und höhere Flüsse hatten zur Folge, dass sich deutlich mehr Material im oberen Filter festsetzte. Verantwortlich hierfür sind die Strömungsverhältnisse (Geschwindigkeitsverteilung und der Verlauf der Strömungslinien), so dass nur ein Teil der verschieden großen Partikel an der Umwälzung vollständig teilnahm.

#### 4.2.1.3 Weiterentwicklung des vertikalen Fließbettreaktors

Um der Anforderung nachzukommen, eine Fluidisierung und Umwälzung möglichst vieler verschieden großer Partikel zu erreichen, wurde das Konzept des vertikalen Fließbettreaktors modifiziert. Da einerseits die Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases und andererseits die Masse des Partikels über die daraus resultierende Gewichtskraft für dessen Auftrieb verantwortlich sind, müssen zur Fluidisierung verschieden großer Massen entsprechend unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten vorherrschen, d.h. es muss ein möglichst ausgeprägter Geschwindigkeitsgradient erzeugt werden.

Da der Volumenfluss des Prozessgases in allen hier beschriebenen Fällen konstant ist, verhält sich die Strömungsgeschwindigkeit gemäß Kontinuitätsgleichung reziprok proportional zur Querschnittsfläche. Eine Querschnittserweiterung hat somit eine Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit zur Folge. Dies gilt jedoch nur in erster Näherung: Zum einen liegt in einer laminaren Strömung aufgrund von Reibung an den Wänden ein parabelförmiges Strömungsgeschwindigkeitsprofil vor, zum anderen kann es bei Querschnittserweiterungen zur Ausbildung eines Freistrahls kommen. Um diese Effekte zu berücksichtigen, wurden die bestehende zylindrische Fließbettreaktorgeometrie im Simulationstool „COMSOL Multiphysics“ abgebildet sowie zwei unterschiedliche konvex geformte Geometrien (vgl. Abschnitte 3.3.2.3 und 3.3.2.4) in dem Tool erstellt und einer Strömungssimulation unterworfen.

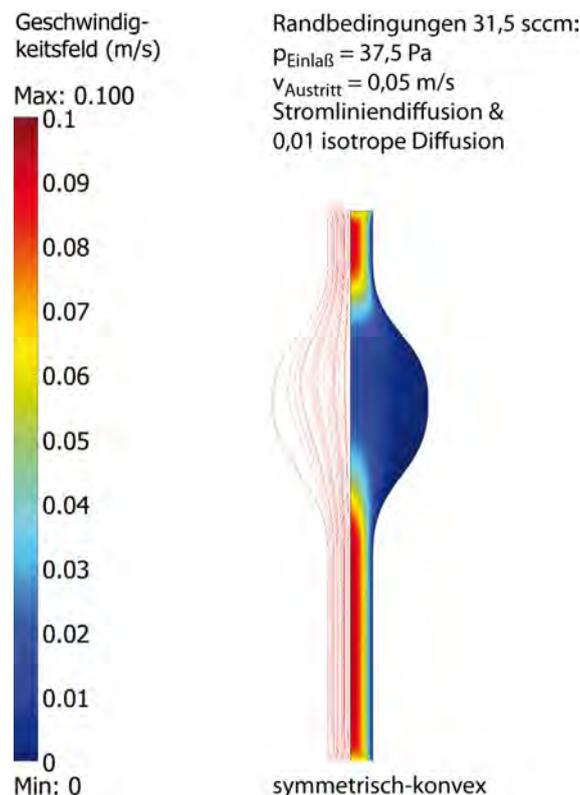
Für die Simulation wurde ein Navier-Stokes-Modell für inkompressible Medien angenommen. Diese Annahme ist aufgrund der im Prozess auftretenden geringen Strömungsgeschwindigkeiten von maximal 4,3 m/s trotz der prinzipiellen Kompressibilität von Gasen zulässig. Des Weiteren wurde für die Simulationen bei reinem Gasfluss d.h. ohne Berücksichtigung der CNTs eine artifizielle Diffusion entlang der Strömungslinien (Stromliniendiffusion, nur aktivierbar/deaktivierbar) sowie ggf. auch in beliebiger Richtung (isotrope Diffusion, Wertebereich: 0–0,5) angenommen. Diese Maßnahme räumt den (Gas-) Teilchen in der Strömung eine gewisse Wechselwirkung in entsprechender Richtung ein und war in allen hier dargestellten Fällen für eine Konvergenz des Gesamtsystems erforderlich. Da bei Betrachtung der reinen Gasströmung hierfür jeweils nur geringstmögliche Werte eingesetzt wurden, kann der Einfluss dieser artifiziellen Diffusion auf die Simulationsergebnisse als vernachlässigbar gering angesehen werden.

Da „COMSOL Multiphysics“ bei partikelbeladenen Strömungen nur für monodisperse Systeme sphärischer Partikel einheitlicher Dichte geeignet ist und dabei eine zusätzliche isotrope Diffusion vorgesehen ist, wurde ein vereinfachter Ansatz gewählt, um die Präsenz der CNTs und deren Einfluss auf die Strömung sowie deren Geschwindigkeit zu berücksichtigen. Hierzu wurde der Wert für die isotrope Diffusion in Anlehnung an das in COMSOL implementierte Partikelmodul weiter angehoben, um den Strömungswiderstand und die Richtungsänderung des Gasflusses beim Umströmen der Partikel im Simulationsmodell nachzubilden. Zur Abschätzung der Größe dieses Wertes wurde die Simulation für unterschiedliche Werte bis zum maximal zulässigen Wert von 0,5 berechnet und die Ergebnisse einer den simulierten Parametern entsprechenden Fotografie (vgl. Abb. 4-25) des realen Prozesses gegenübergestellt.

### ***Effekt der Querschnittserweiterung auf die Strömung***

Für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten ist der erwartete Effekt der Querschnittserweiterung leicht erkennbar. Dieser ist exemplarisch für eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,05 m/s in nachfolgender Abb. 4-21 einer entsprechenden Strömungssimulation an der symmetrisch-konvexen Reaktorgeometrie dargestellt.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, folgen die Strömungslinien der Kontur des Reaktors. Es findet also eine Aufweitung statt, die potentiell für eine bessere Verteilung der entlang der Strömungslinien transportierten Partikel sorgen könnte. Zudem zeigt das Geschwindigkeitsfeld einen Gradienten im Bereich der Querschnittserweiterung. Im praktischen Versuch dazu reichte jedoch die in der Simulation angesetzte Strömungsgeschwindigkeit von 0,05 m/s bzw. der ihr entsprechende Prozessgasfluss nicht aus, um eingebrachte CNTs zu verwirbeln. Zur Angleichung der Simulation an die realen Bedingungen ist es daher nötig, die Randbedingungen wie Prozessgasfluss, Druck und Strömungsgeschwindigkeit, bei denen eine ausreichende Fluidisierung der CNTs erreicht wird, zunächst experimentell zu ermitteln und so die Simulation zu verbessern.



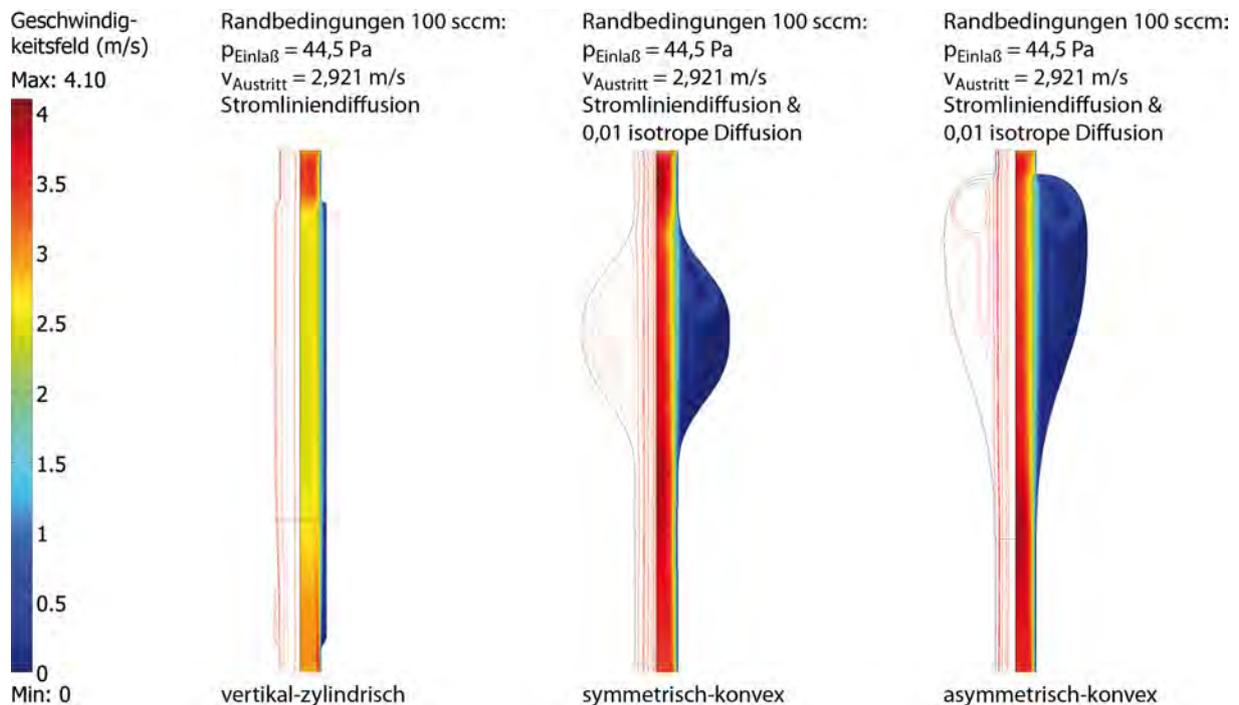
**Abb. 4-21: Ergebnisse der Strömungssimulation am symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor. Die linke Hälfte des Reaktors zeigt den Verlauf der Strömungslinien, die rechte Hälfte das Geschwindigkeitsfeld**

### Vergleichende Simulation der verschiedenen Reaktorgeometrien

Im nächsten Schritt wurde die Gasströmung für die drei Reaktorgeometrien vertikal-zylindrisch, symmetrisch-konvex und asymmetrisch-konvex mit den zuvor experimentell am vertikal-zylindrischen Fließbettreaktor ermittelten Parametern Prozessgasfluss, Druck und Strömungsgeschwindigkeit simuliert. Eine ausreichende Fluidisierung wurde bei den Versuchen in diesem Reaktor (vgl. Abschnitt 4.2.1.2) mit einem Gasfluss von 100 sccm (Gasvolumenstrom bei Standardbedingungen  $\dot{V}_{\text{Standard}}$ ) erreicht, der am unteren Ende des Reaktors (Einlaß) in einem Druck von  $p_{\text{Einlaß}} = 445 \mu\text{bar}$  (44,5 Pa) resultierte. Weiterhin wurde die Strömungsgeschwindigkeit am oberen Ende des Reaktors  $v_{\text{Austritt}}$  über den Gasvolumenstrom bei Prozessdruck  $\dot{V}_{\text{Prozess}}$  und der Querschnittsfläche der Ausströmöffnung  $A_{\text{Austritt}}$  zu 2,921 m/s berechnet (vgl. Glg. 4-9 und Glg. 4-10) und für die drei Geometrien in die Simulation eingesetzt. Die entsprechenden Simulationsergebnisse sind in Abb. 4-22 dargestellt.

$$v_{\text{Austritt}} = \frac{\dot{V}_{\text{Prozess}}}{A_{\text{Austritt}}} \text{ mit } A_{\text{Austritt}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \text{ und } d = 40 \text{ mm} \quad (\text{Glg. 4-9})$$

$$\dot{V}_{\text{Prozess}} = \dot{V}_{\text{Standard}} \cdot \frac{p_{\text{Standard}}}{p_{\text{Prozess}}} \text{ mit } p_{\text{Prozess}} = p_{\text{Einlaß}} \quad (\text{Glg. 4-10})$$



**Abb. 4-22:** Simulation der Gasströmung ohne Berücksichtigung von Partikeln (CNTs) bei jeweils 100 sccm Sauerstofffluss. Die jeweils linke Hälfte des Reaktors zeigt den Verlauf der Strömungslinien (runde Formen zeigen Wirbel an), die jeweils rechte Hälfte das Geschwindigkeitsfeld mit Werten zwischen minimal annähernd 0 m/s (blau) und maximal 4,1 m/s (rot)

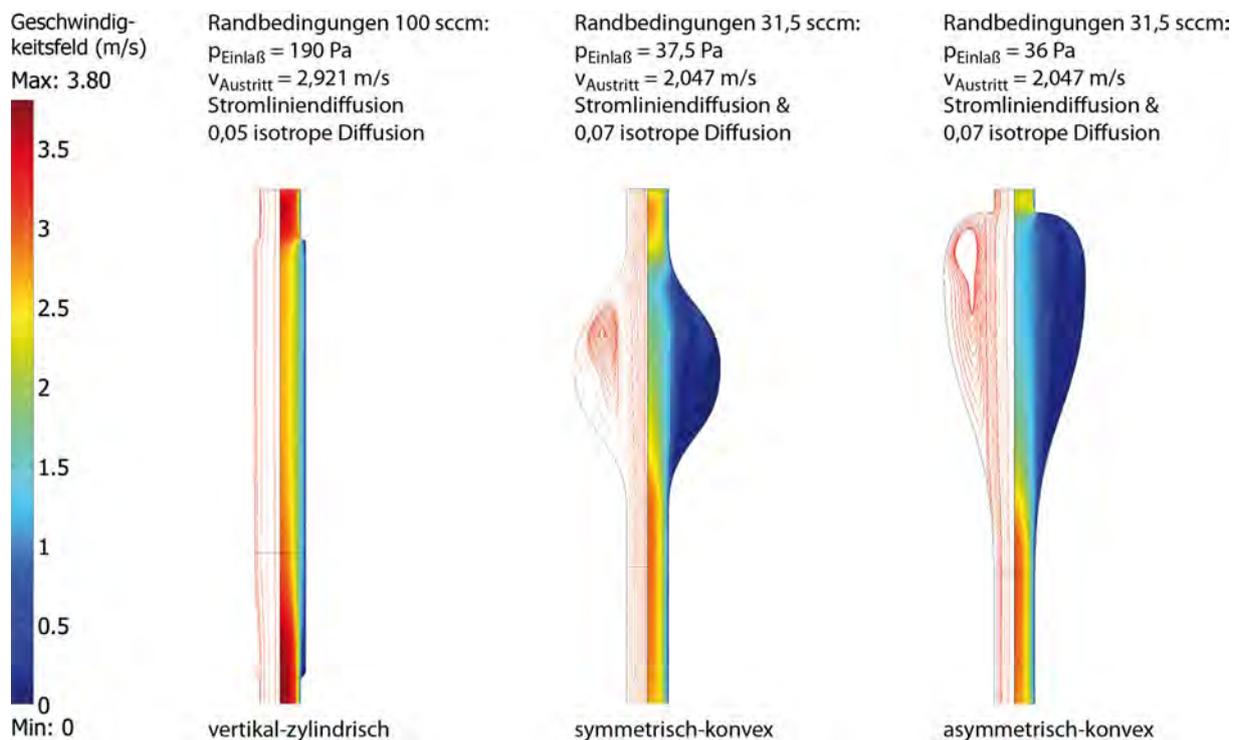
Bei Betrachtung der Simulationsergebnisse für den zylindrischen Fließbettreaktor ist festzustellen, dass die Strömungslinien annähernd geradlinig verlaufen. Weiterhin ist dem Geschwindigkeitsfeld zu entnehmen, dass sich am Eintritt eine Strömungsgeschwindigkeit von ca. 3 m/s einstellt, die im weiteren Strömungsverlauf zwischenzeitlich auf Werte von ca. 2,5 m/s absinkt.

Im Gegensatz dazu zeigen die Simulationen für die beiden konvexen Geometrien neben geradlinig verlaufenden Strömungslinien in Verlängerung der zylindrischen Abschnitte auch geschlossene runde Formen. Diese zeigen Wirbel an, welchen im hier zunächst betrachteten Fall einer reinen Gasströmung zunächst nur eine Verteilung und eine längere, wenn auch unbestimmte Verweildauer der Gasteilchen im Reaktorraum zugeschrieben werden kann. Die Geschwindigkeitsfelder der beiden konvexen Geometrien fallen sehr ähnlich aus und zeigen einen Freistrah, der die Querschnittsveränderungen zwischen den beiden zylindrischen Abschnitten überbrückt und mit Strömungsgeschwindigkeiten von maximal 4,1 m/s höhere Werte als der zylindrische Fließbettreaktor aufweist. Für Partikel würde dies bedeuten, dass einerseits auch schwerere Partikel fluidisiert, andererseits leichtere Partikel entlang des Freistrahls bis in den oberen Filter transportiert werden.

In entsprechenden Experimenten konnten diese Simulationsergebnisse nicht bestätigt werden. Zwar können die Strömungsverhältnisse des reinen Gases nicht sichtbar gemacht werden, im Falle der Einbringung von CNTs in den Reaktor war jedoch erneut zu beobachten, dass für den zylindrischen Fließbettreaktor der bereits in o.g. ersten Versuchen festgestellte Fluss von 100 sccm nötig war, um eine ausreichende Fluidisierung der CNTs im Reaktorraum zu erreichen (vgl. Abschnitt 4.2.1.2). Dieser Fluss erwies sich für die beiden konvexen Geometrien als deutlich zu hoch, da die CNTs so mehrheitlich aus dem Reaktor ausgetragen wurden oder sich im oberen Filter festsetzten.

Durch langsame Steigerung des Gasflusses wurde daher für die beiden konvexen Geometrien und FutureCarbon MWNT-Pulvermaterial (purified) ein Fluss von 31,5 sccm ermittelt, bei dem eine gute Fluidisierung und Verteilung des Materials im Reaktor ohne erkennbare Austragung erreicht wurde. Dieser Wert wurde daher zusammen mit den jeweils festgestellten Drücken für einen verbesserten Simulationsansatz verwendet. Da die Werte unter Anwesenheit von CNTs ermittelt wurden, mussten diese auch in der Simulation Berücksichtigung finden. Daher wurde, wie bereits erwähnt, vereinfachend ein höherer Wert für die isotrope Diffusion eingesetzt, um so den Strömungswiderstand der CNTs sowie die durch sie stattfindende Richtungsablenkung der Strömung beim Umströmen widerzuspiegeln. Die experimentell be-

obachtete bessere Verteilung der CNTs im Falle der konvexen Geometrien und die sich für sie bereits in der ersten Simulation gezeigte Wirbelbildung lassen auf stärkere Wechselwirkungen von Gasmolekülen und CNTs schließen als sie im zylindrischen Reaktor vorherrschen. Für die isotrope Diffusion wurden daher die Werte 0,05 für die CNT-beladene Strömung im zylindrischen Reaktor und 0,07 für die CNT-beladenen Strömungen in den beiden konvexen Geometrien gewählt. Die Ergebnisse der so durchgeführten Simulationen sind in Abb. 4-23 dargestellt.



**Abb. 4-23: Simulation der Gasströmung unter Berücksichtigung des Einflusses der CNTs bei jeweils experimentell ermitteltem nötigen Gasfluss und entsprechenden Drücken bzw. Ausströmgeschwindigkeiten. Die jeweils linke Hälfte des Reaktors zeigt den Verlauf der Strömungslinien (runde Formen zeigen Wirbel an), die jeweils rechte Hälfte das Geschwindigkeitsfeld mit Werten zwischen minimal annähernd 0 m/s (blau) und maximal 3,8 m/s (rot)**

In der Simulation des zylindrischen Fließbettreaktors bleibt der Verlauf der Strömungslinien von den veränderten Randbedingungen weitgehend unbeeinflusst. Deutliche Veränderungen sind jedoch beim Geschwindigkeitsfeld festzustellen. Der durch den Strömungswiderstand der CNTs bedingte erhöhte und experimentell ermittelte Druck am unteren Ende des Reaktors (Einlaß) führt zu einem Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit auf bis zu 3,8 m/s im Zentrum der Strömung. Aufgrund der berücksichtigten erhöhten Wechselwirkungen in der Strömung (isotrope Diffusion) ist im weiteren Verlauf der Strömung ein Geschwindigkeitsgradient zu geringeren Strömungsgeschwindigkeiten hin zu verzeichnen. Diese liegen im Bereich von 2,5–3,0 m/s. Lediglich in Wandnähe ergibt die Simulation Geschwindigkeiten von ca. 2 m/s. Das Geschwindigkeitsfeld im obersten Abschnitt entspricht erwartungsgemäß dem der Simulation der reinen Gasströmung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3–3,5 m/s. Im

entsprechenden Experiment waren CNT-Agglomerate bis etwa 50 % der Reaktorhöhe sichtbar, wobei sie hauptsächlich im Zentrum der Strömung nach oben getragen wurden und in wandnäheren Bereichen aufgrund der dort geringeren Strömungsgeschwindigkeit wieder absanken. Die Simulation des zylindrischen Fließbettreaktors entspricht somit prinzipiell den experimentellen Beobachtungen.

Der Verlauf der Strömungslinien beim symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor weist auch bei dem experimentell ermittelten geringeren Gasfluss noch keine deutliche Aufweitung auf. Mit ausgeprägterer und im Vergleich zum höheren Fluss homogener Ausbildung von Wirbeln weist die Simulation jedoch eine verbesserte Partikelverteilung und –verweildauer aus. Gleiches gilt für den im Vergleich zum zylindrischen Fließbettreaktor größeren Geschwindigkeitsgradienten, bei dem die Strömungsgeschwindigkeit von 2,5–3,0 m/s im zylindrischen Abschnitt auf generell, d.h. auch im Zentrum der Strömung, unter 2,0 m/s im Bereich der Querschnittserweiterung absinkt. Die Simulation liefert somit in Ergänzung zu den experimentellen Messwerten (geringerer erforderlicher Fluss, geringerer Druck am unteren Ende des Reaktors), Hinweise auf eine verbesserte Verteilung der CNTs im Reaktor und spiegelt somit auch die experimentell beobachtete deutlich größere „Staubwolke“ aus CNT-Agglomeraten wider.

Die experimentell ermittelten Randbedingungen ergaben sich für den asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor annähernd identisch zum symmetrischen Pendant, jedoch war eine bessere Verteilung der CNTs beim ersteren zu beobachten. Zudem verhindern die durch die langsamere Querschnittserweiterung steileren Flanken weitgehend Materialansammlungen. Die Simulation der Strömungsverhältnisse liefert Informationen zur weiteren Erklärung dieser Beobachtungen: So ergibt sich für den asymmetrisch-konvexen Reaktor im Gegensatz zum symmetrischen Gegenstück eine merkliche Aufweitung der Strömungslinien. Ferner fällt die Kontur der sich bildenden Wirbel wesentlich homogener aus. Beides zusammen hat eine bessere Verteilung und effektivere Umwälzung der sich im Gasstrom befindlichen Teilchen zur Folge. Das Geschwindigkeitsfeld ergibt sich im zylindrischen Abschnitt praktisch identisch zum symmetrischen Fall, jedoch fällt der Geschwindigkeitsgradient im Bereich der Querschnittserweiterung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von minimal ca. 1,2 m/s deutlicher aus.

Zusammenfassend lassen sich daher folgende Erkenntnisse festhalten:

- In den konvexen Geometrien ist ein geringerer Gasfluss nötig, um eine ausreichende Fluidisierung zu erreichen. Die Randbedingungen des zylindrischen Fließbettreaktors sind somit nicht auf die anderen Geometrien übertragbar.

- Die Simulation mit für den jede Reaktorgeometrie experimentell ermittelten Randbedingungen und unter Berücksichtigung der im Prozess anwesenden CNTs ergibt:
  - Für den zylindrischen Fließbettreaktor
    - eine hohe Strömungsgeschwindigkeit von bis zu 3,8 m/s im Gaseinlassbereich des zylindrischen Fließbettreaktors und
    - einen geringen Geschwindigkeitsgradienten auf 2,5–3,0 m/s ohne merkliche Aufweitung der Strömungslinien im weiteren Strömungsverlauf.
  - Für den symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor
    - eine Strömungsgeschwindigkeit von 2,5–3,0 m/s im Gaseinlassbereich,
    - die Ausbildung eines deutlichen Geschwindigkeitsgradienten im Bereich der Querschnittserweiterung auf 0–2,0 m/s,
    - keine wesentliche Aufweitung der Strömungslinien, jedoch
    - die Ausbildung von Wirbeln, welche für eine höhere Verweilzeit und bessere Umwälzung der CNTs in der Plasmazone sorgen können.
  - Für den asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor
    - Strömungsverhältnisse und einen Geschwindigkeitsgradienten analog zum symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor,
    - eine merkliche Aufweitung der Strömungslinien, welche zu einer verbesserten Verteilung der CNTs in der Plasmazone führen kann,
    - die Ausbildung von Wirbeln, die homogener als beim symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor ausfallen und somit die Umwälzung der CNTs weiter verbessern können.

### ***Vergleich von Simulation und realem Prozess***

Da die Anwesenheit der CNTs im Gasstrom in der Simulation nicht direkt berücksichtigt werden kann und der dafür verwendete Parameter (isotrope Diffusion) als rein artifizielle Größe keinem physikalisch messbarem Wert entspricht, wurden die unter Variation dieses Parameters erhaltenen Simulationsergebnisse (makroskopisch) mit dem realen Prozess verglichen. Diese Variation der Werte für die isotrope Diffusion wurde exemplarisch für die asymmetrisch-konvexe Geometrie als vorteilhafteste Reaktorform durchgeführt. Für den Parameter wurden

Werte im vom Simulationsprogramm zugelassenen Bereich von 0–0,5 eingesetzt (vgl. Abb. 4-24).

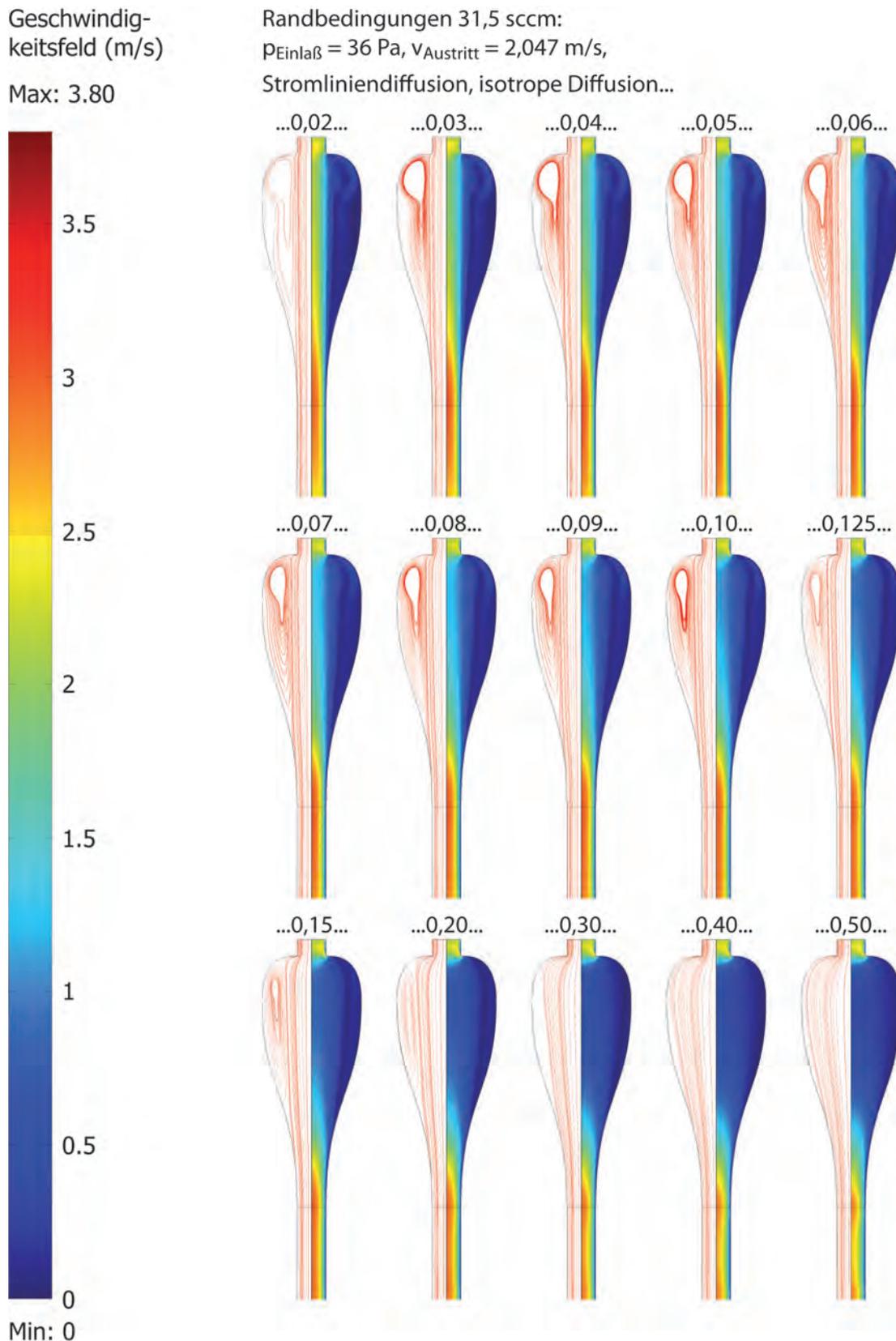


Abb. 4-24: Simulation der Gasströmung unter Variation der Größe der isotropen Diffusion (Berücksichtigung der CNTs) und unter Verwendung experimentell ermittelter Randbedingungen (nötiger Gasfluss und resultierender Druck bzw. Ausströmgeschwindigkeit). Abgebildet sind jeweils der Verlauf der Strömungslinien (links) und das Geschwindigkeitsfeld (rechts)

Aus der in Abb. 4-25 dargestellten Fotografie des entsprechenden realen Prozesses ist erkennbar, dass sich die sichtbare „Wolke“ aus CNT-Agglomeraten im Strömungszentrum bis knapp unterhalb des größten Querschnitts ausbreitet, so dass für die Simulation bei korrektem Parameter in diesem Bereich ein entsprechender Geschwindigkeitsgradient zu erwarten ist.



**Abb. 4-25: Fotografie der sich im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor (links) bei den simulierten Randbedingungen ausbildenden „CNT-Wolke“ (Grenzbereich sichtbarer Agglomerate ist durch die weiße unterbrochene Linie angedeutet)**

Im Falle von Werten  $< 0,02$  für die isotrope Diffusion schlägt die Simulation fehl, da das System nicht konvergiert. Für eine berücksichtigte isotrope Diffusion von  $0,02-0,06$  zeigt das Geschwindigkeitsfeld im fraglichen Reaktorabschnitt v.a. im Zentrum der Strömung keine deutliche Veränderung (vgl. Abb. 4-24).

Für Werte  $\geq 0,125$  stellt sich gemäß der Simulation eine weitgehend homogene (niedrige) Strömungsgeschwindigkeit schon zu Anfang der Querschnittserweiterung ein, so dass auch diese Werte ausgeschlossen werden können, da sonst keine ausreichende Fluidisierung erreicht würde. Werte  $\geq 0,3$  haben eine Eliminierung der Strömungswirbel zur Folge, von deren Existenz jedoch aufgrund des experimentell zu beobachtenden dynamischen Umwälzens der CNT-Agglomerate auszugehen ist.

Eine isotrope Diffusion im Wertebereich von  $0,07-0,1$  entspricht den aufgrund der experimentellen Beobachtungen erwarteten Simulationsergebnissen hinsichtlich des Geschwindigkeitsgradienten und der Strömungswirbel. Da der Feststoffanteil im Reaktorvolumen äußerst gering ist, spiegelt der kleinste in Frage kommende Wert von  $0,07$  die reale (geringfügig)

partikelbeladene Gasströmung am besten wider und entspricht dabei auch den experimentellen Beobachtungen.

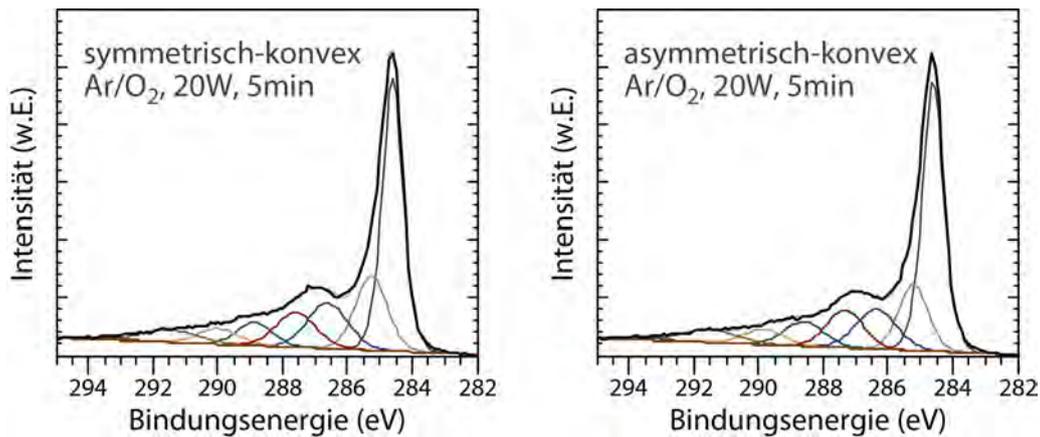
### **Vergleich der konvexen Fließbettreaktorgeometrien in der Praxis**

Nachdem die Simulationen und die begleitenden evaluierenden Versuche für den symmetrisch- und asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor ein höheres Potential zur homogenen Partikelverteilung und –behandlung ergeben hatten, wurden die in den Simulationen verwendeten Parameter für erste vergleichende Plasmamodifizierungen verwendet. Bei der Plasmabehandlung selbst zeigte die asymmetrisch-konvexe Geometrie, wie bereits im vorangehenden Abschnitt erwähnt, dahingehend Vorteile, dass es kaum zu Materialansammlungen an den Reaktorwänden kam, während dies im Falle der symmetrisch-konvexen Geometrie im unteren Bereich der Querschnittserweiterung in geringem, jedoch sichtbarem Maße zu beobachten war. Durch die langsamere Vergrößerung des Querschnittes und die dadurch steileren Flanken im Falle der asymmetrischen Geometrie hingegen rieselte das Material weitgehend vollständig nach unten und wurde so über die gesamte Prozessdauer umgewälzt. Die Ergebnisse der ESCA/XPS-Auswertung nach Plasmabehandlung von MWNT-Pulvermaterial in den drei Fließbettreaktorgeometrien sind in Tabelle 4-13 dargestellt.

**Tabelle 4-13: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (Ar = 30 sccm, O<sub>2</sub> = 1,5 sccm) von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) im symmetrisch- bzw. asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor im Vergleich zu einer Behandlung im vertikal-zylindrischen Fließbettreaktor bzw. unbehandeltem Material**

Behandlungsparameter	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
(unbehandelt)	99,6	0,4
Ar/O <sub>2</sub> , 20 W, 5 min, vertikal-zylindrisch	95,0	5,0
Ar/O <sub>2</sub> , 20 W, 5 min, symmetrisch-konvex	86,7	13,0
Ar/O <sub>2</sub> , 20 W, 5 min, asymmetrisch-konvex	86,8	12,8

Die Elementanalyse mittels ESCA/XPS bestätigt die Erwartungen, die sich aus der Strömungssimulation ergeben. Beide konvexen Geometrien ermöglichen wesentlich höhere Funktionalisierungsdichten als sie mit dem zylindrischen Fließbettreaktor erreicht werden können. Der erzielbare Sauerstoffgesamtgehalt konnte aufgrund der optimierten Geometrie um ca. 160 % von 5 at% auf 13 at% gesteigert werden und liegt somit auf vergleichbarem Niveau mit den im Parallelplattenreaktor für Bucky Papers erreichbaren Werten (ca. 14 at%, vgl. Abschnitt 4.1.5.2).



**Abb. 4-26: ESCA/XPS-Spektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma (30 sccm/1,5 sccm) bei 20 W Leistung und 5 min Behandlungsdauer im symmetrisch-konvexen (links) bzw. asymmetrisch-konvexen (rechts) Fließbettreaktor**

Die zugehörigen Kohlenstoffdetailspektren sind für die Behandlungen in den beiden untersuchten konvexen Geometrien wie auch schon die ermittelten Sauerstoffgesamtgehalte praktisch identisch (vgl. Abb. 4-26). Analog zu den Ar/O<sub>2</sub>-Behandlungen an Bucky Papers ist auch hier eine merkliche Intensitätszunahme bei ca. 287 eV Bindungsenergie festzustellen, welche auf Basis der an Bucky Papers gesammelten Erkenntnisse vor allem Epoxy-, Ether- sowie Keto- und Aldehydgruppen zuzuordnen ist (vgl. Abschnitt 4.1.5).

## 4.2.2 Parameterübertragung und -optimierung

Nach den grundlegenden Untersuchungen zur Machbarkeit wurden v.a. mit der zylindrischen und der asymmetrisch-konvexen Reaktorgeometrie Parameterstudien zur Übertragung und Optimierung der Behandlungsparameter von der Behandlung der Flachsubstrate auf die Pulverbehandlung durchgeführt. Die Ergebnisse der dabei untersuchten Aspekte werden im Folgenden diskutiert.

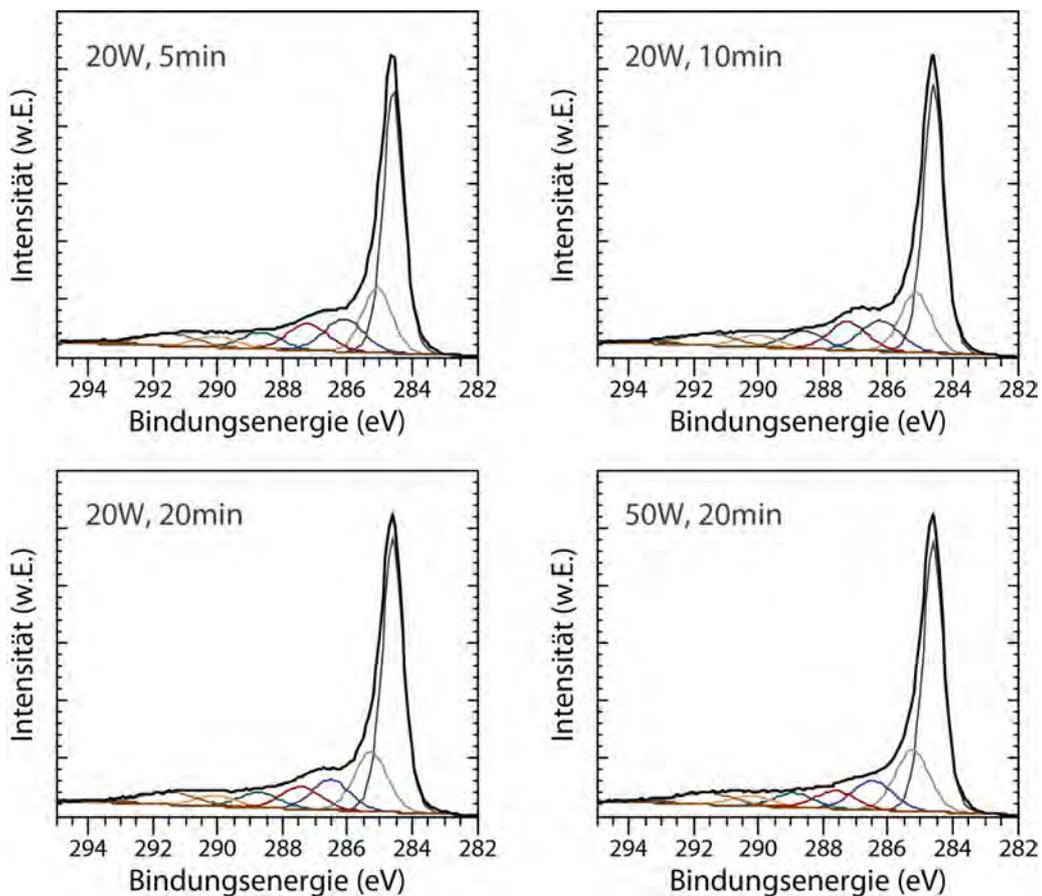
### 4.2.2.1 Parameterstudien am zylindrischen Fließbettreaktor

Ausgehend von einem Argon-Sauerstoffplasma mit einer Leistung von 20 W und einer Behandlungsdauer von 5 Minuten wurde in einer Versuchsreihe der Einfluss einer längeren Behandlungsdauer (10 bzw. 20 Minuten) sowie einer gesteigerten Leistung (50 W) auf den erzielbaren Sauerstoffgesamtgehalt bzw. auf die Veränderungen im Kohlenstoffdetailspektrum hin durchgeführt. Der Gesamtgasfluss lag dabei bei ca. 100 sccm mit einem Sauerstoffanteil von 3–4 %. Die Ergebnisse der jeweils durchgeführten Oberflächenanalyse mittels ESCA/XPS sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

**Tabelle 4-14: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) im zylindrischen Fließbettreaktor**

Behandlungsparameter	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
(unbehandelt)	99,5	0,5
Ar/O <sub>2</sub> , 20 W, 5 min	95,0	5,0
Ar/O <sub>2</sub> , 20 W, 10 min	93,1	6,9
Ar/O <sub>2</sub> , 20 W, 20 min	93,6	6,4
Ar/O <sub>2</sub> , 50 W, 20 min	95,1	4,9

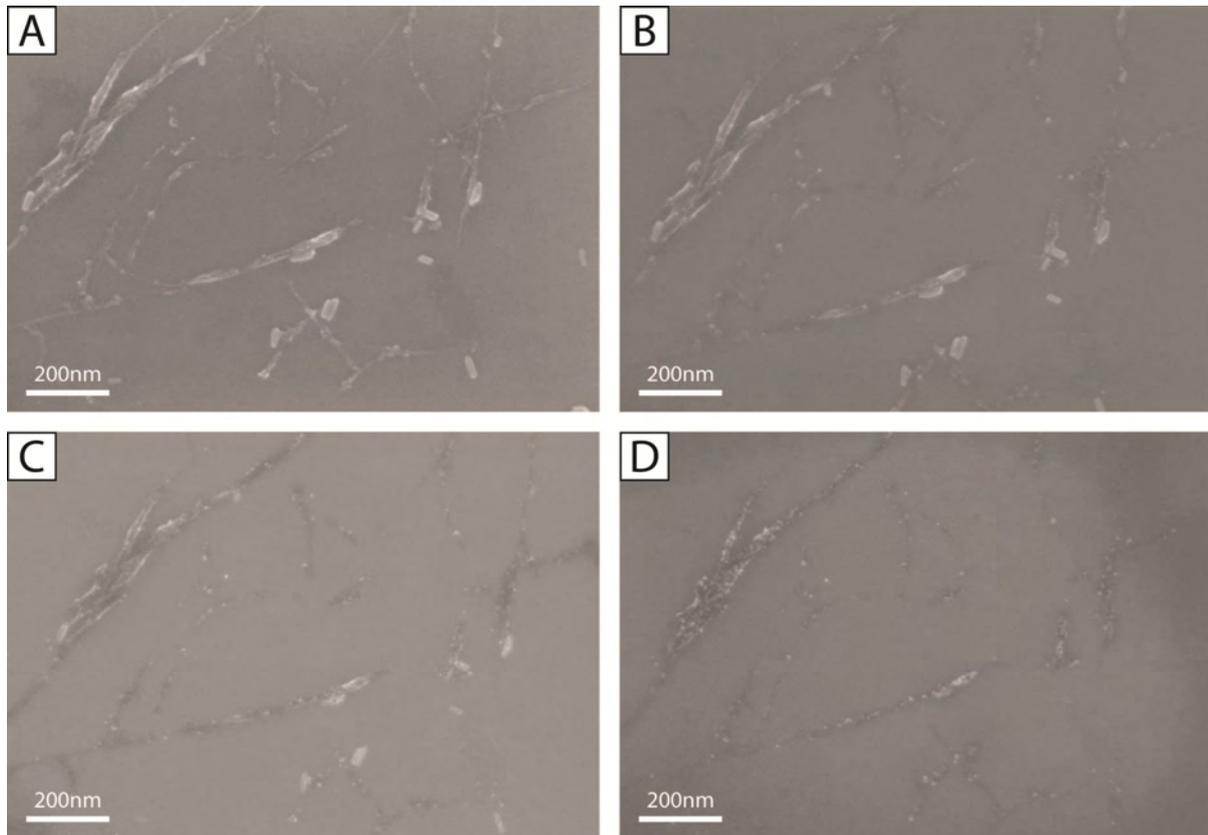
Die Ergebnisse der ESCA/XPS-Auswertung zeigen für eine Verlängerung der Behandlungsdauer von 5 Minuten auf 10 Minuten eine geringfügige Steigerung des Sauerstoffgesamtgehaltes von 5 at% auf knapp 7 at%. Den zugehörigen Kohlenstoffdetailspektren ist eine entsprechende leichte Intensitätserhöhung für Bindungsenergien im Bereich 286–288 eV (sauerstofffunktionelle Gruppen, vgl. Abschnitt 3.5.1, Tabelle 3-2) zu entnehmen (vgl. Abb. 4-27).

**Abb. 4-27: ESCA/XPS-Spektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei 20 W Leistung und 5/10/20 min Behandlungsdauer bzw. 50 W Leistung und 20 min Behandlungsdauer im zylindrischen Fließbettreaktor**

Eine weitere Verdopplung der Behandlungsdauer auf 20 Minuten hingegen ergab allenfalls eine geringfügige Abnahme des Sauerstoffgesamtgehaltes. Obwohl, statistisch gesehen, mit zunehmender Behandlungsdauer die Menge stärker funktionalisierter Partikel zunimmt, verhindern die Strömungsverhältnisse im zylindrischen Fließbettreaktor, dass bestimmte Partikelgrößenfraktionen die Plasmazone durchfliegen, umgewälzt und modifiziert werden. Trotz der Reproduzierbarkeit der Behandlungen im zylindrischen Fließbettreaktor und ihrer im Vergleich zum horizontalen Rohrreaktor hohen Homogenität zeigen diese Ergebnisse, dass weiterhin eine Mischung aus geringer und höher funktionalisierten Agglomeraten vorliegt. Die Funktionalisierungsdichte letzterer wird dabei außerdem durch die bereits in Abschnitt 4.1.5.3 festgestellte (materialabhängige) maximale Funktionalisierungsdichte begrenzt. Während Behandlungsdauern  $< 10$  Minuten nur geringe durchschnittliche Sauerstoffgesamtgehalte zur Folge haben, sind Behandlungsdauern  $> 10$  Minuten bei dem eingesetzten Reaktorkonzept hinsichtlich höherer Gehalte daher ebensowenig zielführend.

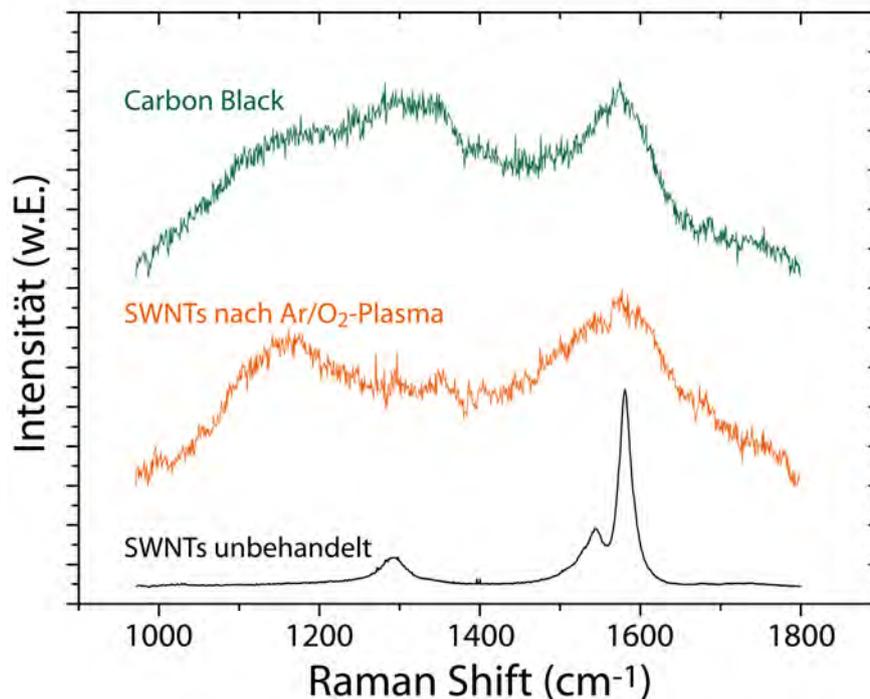
Im Falle der Leistungssteigerung auf 50 W war ein deutliches Glühen derjenigen CNTs zu beobachten, die sich aufgrund elektrostatischer Aufladung nahe der unteren mit der Hochfrequenz beaufschlagten Elektrode am Glas niedergeschlagen hatten. Die ESCA/XPS-Untersuchung des so behandelten Materials ergab einen Sauerstoffgesamtgehalt, der mit ca. 5 at% geringer ausfiel, als bei der Behandlung bei 20 W bei gleicher Behandlungsdauer (20 Minuten) und der somit auf dem Niveau der Behandlung bei 20 W und 5 Minuten lag. Das Kohlenstoffdetailspektrum zeigte im Bereich 286–288 eV (sauerstofffunktionelle Gruppen) zwar höhere Intensitäten als jenes der unbehandelten Probe (mit 0,5 at% Sauerstoffgesamtgehalt), jedoch auch geringere als jenes der Probe nach Behandlung bei 20 W und 5 Minuten. Dies und die erwähnten experimentellen Beobachtungen bestätigen die bereits von Felten et al. [116] in Sauerstoffplasmen für Leistungen  $> 30$  W festgestellte zunehmende Zerstörung der CNTs; d.h. dass v.a. bei denjenigen Fraktionen, welche aufgrund ihrer Partikelgröße gut umgewälzt werden, und denjenigen, welche sich an der Reaktorwand niederschlagen, die jeweils äußere Schicht des MWNTs so stark von den Sauerstoffspezies geätzt wird, dass deren Integrität nicht mehr gegeben ist. Der gemessene Sauerstoffgesamtgehalt kommt somit durch die darunterliegenden, noch intakten und noch nicht bis zum Integritätsverlust funktionalisierten Schichten, durch weniger stark funktionalisierte Partikelfraktionen und durch die „Bruchstücke“ geätzter CNTs, sofern diese nicht aufgrund ihrer geringen Masse durch den Abgasstrom abtransportiert wurden, zustande.

Diese Zerstörung von CNTs in Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen konnte zudem im Parallelplattenreaktor schon bei einer Leistung von 20 W nachgewiesen werden [178]. Dabei wurden SWNTs auf einem Wafer teils als Bündel, teils vollständig vereinzelt und wiederholt einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei 260 µbar ausgesetzt sowie jeweils anschließend mittels REM-Aufnahmen analysiert. Zu Vergleichszwecken an einer definierten Stelle angefertigte Aufnahmen zeigen deutlich die mit der Behandlungsdauer zunehmende Zerstörung der CNTs (vgl. Abb. 4-28).



**Abb. 4-28: REM-Aufnahmen an vereinzelt SWNTs auf einem Wafer vor der Plasmabehandlung (A), sowie nach 30 s (B), 60 s (C) und 120 s (D) Einwirkungszeit eines Ar/O<sub>2</sub>-Plasmas bei 260 µbar Druck und 20W Leistung (mit Erlaubnis modifiziert aus [178])**

Raman-spektroskopische Untersuchungen an Proben, die dem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma für 10 Minuten ausgesetzt waren, ergaben signifikante Veränderungen im Spektrum. So wies das an der behandelten Probe aufgenommene Spektrum praktisch keine Charakteristika einer CNT-Probe auf. Vielmehr lässt das Spektrum Ähnlichkeiten zu dem an einer Carbon Black-Probe aufgenommenen erkennen, d.h. zu dem Spektrum von amorphem Kohlenstoff (vgl. Abb. 4-29). Letzterer gleicht seinerseits in erster Näherung den oben erwähnten „Bruchstücken“ geätzter CNTs.



**Abb. 4-29:** Raman-Übersichtsspektren einer SWNT-Probe vor Plasmaeinwirkung (schwarz) sowie nach 10 min im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei 260 μbar Druck und 20 W Leistung (orange) im Vergleich zum Spektrum einer Carbon Black-Probe (grün). (mit Erlaubnis reproduziert aus [178])

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse am zylindrischen Fließbettreaktor eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse aufgrund der für Fließbettreaktoren bekannten guten Mischeigenschaften. Mit diesem Reaktorkonzept konnte eine höhere, jedoch noch keine optimale Homogenität in der Behandlung erreicht werden, da nicht alle Partikelgrößenfraktionen in gleichem Maße an der Umwälzung teilnehmen können. Aus diesem Grund konnte auch nur bis zu einer Behandlungsdauer von 10 Minuten eine Steigerung des Sauerstoffgesamtgehaltes verzeichnet werden. Eine Leistungssteigerung auf 50 W hatte eine Abnahme der Funktionalisierungsdichte zur Folge, welche auf eine zunehmende Zerstörung der CNTs zurückgeführt werden konnte.

#### 4.2.2.2 Parameterstudien am asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor

Den Simulationen zufolge weist der asymmetrisch-konvexe Fließbettreaktor unter den untersuchten Reaktorkonzepten die besten Strömungsverhältnisse auf und sollte daher für die Fluidisierung eines deutlich breiteren Spektrums an Partikelgrößen geeignet sein, ohne sie aus dem Reaktor auszutragen. In entsprechenden Versuchsserien kamen unterschiedliche Prozessgase (Ar/O<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) zum Einsatz, die bereits bei der Behandlung von Bucky Papers signifikante Unterschiede im Behandlungsergebnis gezeigt hatten (vgl. Abschnitte 4.1.5, 4.1.6 und 4.1.8).

### Flussverhältnisse bei Argon-Sauerstoff-Plasmen

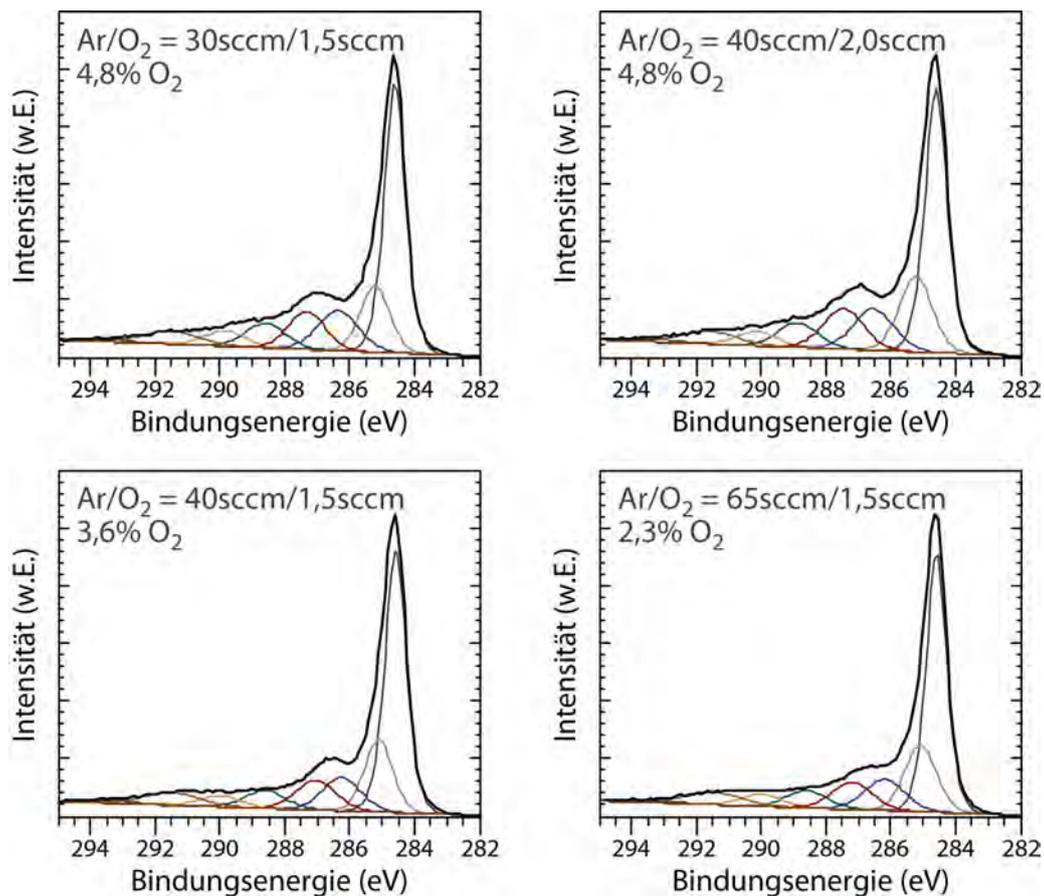
Ausgehend von dem zuvor zur Verbesserung der Simulation des asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktors erarbeiteten Flussverhältnis von 30 sccm Argon und 1,5 sccm Sauerstoff (vgl. Abschnitt 4.2.1.3), bei dem eine gute Fluidisierung ohne nennenswerte Materialverluste durch Austragung aus dem Reaktor in die Absaugleitung bzw. die Pumpe erreicht werden konnte, wurden weitere Flussverhältnisse untersucht, indem v.a. die Flussrate des Argons weiter erhöht wurde. Die Ergebnisse der an den entsprechenden Proben durchgeführten ESCA/XPS-Untersuchung sind in Tabelle 4-15 dargestellt.

**Tabelle 4-15: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) bei unterschiedlichen Flussverhältnissen im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor. Leistung und Behandlungsdauer lagen jeweils bei 20 W bzw. 5 min**

Behandlungsparameter	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
(unbehandelt)	99,6	0,4
Ar/O <sub>2</sub> =30sccm/1,5sccm (4,8% O <sub>2</sub> )	86,8	12,8
Ar/O <sub>2</sub> =40sccm/2,0sccm (4,8% O <sub>2</sub> )	87,3	12,2
Ar/O <sub>2</sub> =40sccm/1,5sccm (3,6% O <sub>2</sub> )	93,1	6,4
Ar/O <sub>2</sub> =65sccm/1,5sccm (2,3% O <sub>2</sub> )	91,6	7,6

Der Elementanalyse mittels ESCA/XPS zufolge wird mit dem ursprünglich ermittelten Parametersatz (Ar/O<sub>2</sub> = 30 sccm / 1,5 sccm, vgl. auch Abschnitt 4.2.1.3) der höchste Sauerstoffgesamtgehalt erreicht. Dieser erreicht mit knapp 13 at% annähernd den auf Bucky Papers bei vergleichbarer Behandlung (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, 20 W, 5 Minuten) erzielten Wert von ca. 14 at% (vgl. Abschnitt 4.1.5.3), was die verbesserte Fluidisierung annähernd aller Partikelgrößenfraktionen bestätigt, welche bereits das Ergebnis der Strömungssimulationen war (vgl. Abschnitt 4.2.1.3).

Bei einer Steigerung der Flussraten auf 40 sccm Argon, 2 sccm Sauerstoff, d.h. unter Beibehaltung der Sauerstoffkonzentration im Prozessgesamtgasfluss, nimmt der messbare Sauerstoffgesamtgehalt geringfügig ab, was auf die geringe Materialmenge zurückzuführen ist, die aufgrund des höheren Flusses in den oberen Filter getragen wurde. Diese wurde folglich in geringerem Maße funktionalisiert, jedoch zwangsläufig beim Belüften des Reaktors mit dem restlichen Material vereinigt und entnommen. Die zugehörigen Kohlenstoffdetailspektren zeigen bei dem höheren Gesamtfluss zudem höhere Intensitäten bei ca. 287 eV, die sich auf einen leicht höheren Anteil an Keto- und Aldehydgruppen zurückführen lassen (vgl. Abb. 4-30, rote Komponente des Spektrenfits).



**Abb. 4-30:** ESCA/XPS-C1s-Detailspektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei unterschiedlichen Flussraten, 20 W Leistung und 5 min Behandlungsdauer im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor

Eine Reduktion der Sauerstoffkonzentration im Prozessgas, entweder über eine geringere Sauerstoffflussrate (Ar = 40 sccm, O<sub>2</sub> = 1,5 sccm) oder eine höhere Argonflussrate (Ar = 65 sccm, O<sub>2</sub> = 1,5 sccm), hatte eine Abnahme des erzielbaren Sauerstoffgesamtgehalts von 12,8 at% auf Werte von 6,4 at% bzw. 7,6 at% zur Folge.

Da der Prozessgasgesamtfluss im Falle von 40 sccm Argon- und 1,5 sccm Sauerstofffluss im Vergleich zur Behandlung beim Ar/O<sub>2</sub>-Flussverhältnis von 40 sccm / 2,0 sccm annähernd gleich bleibt, ist die deutliche Abnahme von 12,2 at% auf 6,4 at% Sauerstoffgesamtgehalt hier nicht einer in den oberen Filter getragenen Materialmenge, sondern primär der veränderten Prozessgaszusammensetzung zuzuschreiben.

Die zusätzliche Auswertung der Kohlenstoffdetailspektren liefert Hinweise darauf, dass die veränderten Flussverhältnisse auch die Zusammensetzung der Oberflächenfunktionalitäten beeinflussen. So weist die bei 65 sccm Argon und 1,5 sccm Sauerstoff (2,3% Sauerstoffkonzentration im Prozessgas) behandelte Probe trotz des mit 7,6 at% höheren Sauerstoffgesamtgehalts im Vergleich zur Behandlung bei Ar/O<sub>2</sub> = 40 sccm/1,5 sccm eine weniger ausgeprägte Schulter, d.h. geringere Intensitäten im Bindungsenergiebereich 286–287,5 eV, auf,

während die Spektren bei Überlagerung ansonsten annähernd deckungsgleich verlaufen. Ähnliches konnte bei den Behandlungen an Bucky Papers für niedrige gegenüber höheren Drücken bei Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen (vgl. Kapitel 4.1.5.2, insbesondere Abb. 4-13) sowie noch ausgeprägter für Ar-H<sub>2</sub>O- gegenüber Ar/O<sub>2</sub>-Behandlungen (vgl. Kapitel 4.1.6, insbesondere Abb. 4-16) festgestellt werden. In beiden Fällen konnte den Proben mit weniger ausgeprägter Schulter im Bindungsenergiebereich 286–287,5 eV des Spektrums ein geringerer Anteil an Epoxy- und Ethergruppen zugunsten eines höheren Anteils an Alkoholgruppen zugeordnet werden. Demzufolge ist auch der beim Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 65 sccm/1,5 sccm behandelten Probe ein geringerer Anteil an Epoxy- und Ethergruppen zugunsten eines höheren Anteils an Alkoholgruppen zuzuweisen.

### **Zeit- und Leistungsvariation bei Argon-Wasser-Plasmen**

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse mit Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen an Bucky Papers wurden auch entsprechende Versuche hinsichtlich der Pulvermodifizierung durchgeführt. Für eine zur Ar/O<sub>2</sub>-Behandlung vergleichbar gute Fluidisierung war hierfür ein Gasfluss von 35 sccm erforderlich. Der Prozessdruck resultierte dadurch zu ca. 220 µbar.

**Tabelle 4-16: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) unter Variation der Behandlungsdauer im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor**

Behandlungsparameter	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
(unbehandelt)	99,4	0,5
ArH <sub>2</sub> O, 20 W, 1 min	94,3	5,5
ArH <sub>2</sub> O, 20 W, 5 min	90,6	9,1
ArH <sub>2</sub> O, 20 W, 10 min	91,3	8,5

Aus den in Tabelle 4-16 dargestellten Ergebnissen der ESCA/XPS-Auswertung der Zeitvariation ist zu entnehmen, dass der Sauerstoffgesamtgehalt nach 1 Minuten Behandlungsdauer lediglich 5,5 at% aufweist, während Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen an Bucky Papers schon nach nur 10 Sekunden mit ca. 9 at% höhere Gehalte haben (vgl. Abschnitt 4.1.5.3). Dies liegt in den vergleichsweise schonenden, d.h. weniger ätzenden, Bedingungen des Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmas begründet, die schon bei der Behandlung von Bucky Papers festgestellt wurden und schon dort zu etwas geringeren Sauerstoffgesamtgehalten führten (vgl. Abschnitt 4.1.6). Während der Sauerstoffgehalt bei der 5-minütigen Behandlung auf knapp über 9 at% steigt, nimmt er bei längeren Behandlungsdauern wieder leicht ab. Da beim verwendeten konvexen Fließbettreaktorkonzept annähernd alle Partikelgrößenfraktionen umgewälzt und gleichmäßig behandelt

werden sowie die gewählten Parameter eine Materialaustragung in den oberen Filter verhindern, kann diese Abnahme im Sauerstoffgesamtgehalt auf einen zunehmenden Materialabbau in Form von CO bzw. CO<sub>2</sub> zurückgeführt werden. Das eingesetzte Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma ist demzufolge zwar schonender als ein Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, gleichwohl nimmt den Ergebnissen zufolge mit zunehmender Behandlungsdauer vermutlich aufgrund des Verlustes stärker funktionalisierter „Bruchstücke“ der obersten Schicht die durchschnittliche Funktionalisierungsdichte bei längerer Behandlung ab. Den zugehörigen Kohlenstoffdetailspektren waren aufgrund des nach Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmabehandlung typischerweise unauffälligen Verlaufs keine weiteren Informationen zu entnehmen.

Da mit zunehmender Leistung angesichts des bereits erwähnten vergleichsweise schonenden Charakters des Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmas zunächst ein Leistungsoptimum mit gesteigerter Generierung sauerstofffunktioneller Gruppen denkbar ist, bevor auch hier der destruktive Charakter überwiegt, wurde bei einer konstanten Behandlungsdauer von 5 Minuten die Leistung im Bereich 10–80 W variiert. Die Ergebnisse der hierzu durchgeführten ESCA/XPS-Untersuchungen sind in nachfolgender Tabelle 4-17 dargestellt.

**Tabelle 4-17: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) unter Variation der Leistung im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor**

Behandlungsparameter	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
(unbehandelt)	99,4	0,5
ArH <sub>2</sub> O, 10 W, 5 min	95,2	4,3
ArH <sub>2</sub> O, 20 W, 5 min	90,6	9,1
ArH <sub>2</sub> O, 40 W, 5 min	88,0	11,4
ArH <sub>2</sub> O, 50 W, 5 min	91,7	8,0
ArH <sub>2</sub> O, 80 W, 5 min	91,2	7,7

Die ermittelten Sauerstoffgesamtgehalte bestätigen oben genannte Vermutung und weisen eine Steigerung bis zum höchsten gemessenen Wert von 11,4 at% bei einer Leistung von 40 W aus. Schon für 50 W fällt der Sauerstoffgesamtgehalt mit 8 at% unter den mit nur 20 W erzielten Wert. Eine weitere Leistungssteigerung auf 80 W hat eine weitere Abnahme zur Folge. Diese Ergebnisse korrelieren zudem mit den experimentellen Beobachtungen, da hier für die Behandlungen bei 50 W und 80 W erneut ein deutliches Glühen derjenigen CNTs zu erkennen war, die sich im Bereich der unteren (mit Hochfrequenz beaufschlagten) Elektrode an der Reaktorwand niedergeschlagen hatten (vgl. auch Abschnitt 4.2.2.1). Auch im Falle der

Leistungsvariation lieferten die entsprechenden Kohlenstoffdetailspektren aufgrund ihres Spektrenverlaufs keine weiteren Informationen.

### **Leistungsvariation bei Ammoniak-Plasmen**

Ebenso wie die Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen gehören auch die Ammoniak-Plasmen in die Kategorie der schonenden Plasmen, v.a. aufgrund der im Vergleich zu Sauerstoffverbindungen weniger aggressiven nicht-ätzenden Stickstoffverbindungen, die als Fraktionierungsprodukte entstehen. Bei den Ammoniak-Plasmen konnte daher eine Leistungsvariation im Bereich 10–40 W durchgeführt werden, ohne eine Schädigung des Materials in Kauf nehmen zu müssen. Der für eine vergleichbar gute Fluidisierung erforderliche Ammoniak-Gasfluss ergab sich zu 25 sccm, was in einem Prozessdruck von ca. 70  $\mu$ bar resultierte. Die Ergebnisse der im Zusammenhang mit den Versuchen durchgeführten ESCA/XPS-Untersuchungen sind in nachfolgender Tabelle 4-18 dargestellt.

**Tabelle 4-18: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach NH<sub>3</sub>-Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) unter Variation der Leistung im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor**

Behandlungsparameter	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>	N <sub>gesamt</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)		
(unbehandelt)	99,4	0,5	0,1
NH <sub>3</sub> , 10 W, 5 min	96,9	1,0	2,1
NH <sub>3</sub> , 20 W, 5 min	95,4	1,2	3,4
NH <sub>3</sub> , 40 W, 5 min	93,6	1,8	4,5

Wie erwartet, zeigen die ESCA/XPS-Analysen auch für die NH<sub>3</sub>-Behandlungen eine Zunahme des Stickstoffgehalts mit zunehmender eingespeister Leistung. Wenngleich das Maximum aus der hier durchgeführten Leistungsvariation noch nicht ersichtlich ist, wurde auf eine weitere Leistungssteigerung verzichtet. Dies einerseits aus dem Grund, dass mit zunehmender Leistung eine stärkere Fraktionierung des Prozessgases zu erwarten ist und somit eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit für NH<sub>2</sub>-Gruppen zu Gunsten anderer stickstofffunktioneller Gruppen wie Iminen oder Nitrilen. Andererseits wurde darauf verzichtet, weil mit zunehmender Leistung auch der Sauerstoffgesamtgehalt ansteigt. Grund hierfür ist vor allem die Oxidation der Aminofunktionalitäten an Luft, d.h. bei der Lagerung. Des Weiteren reagieren beim Belüften des Reaktors nach der Plasmabehandlung und bei der Aufbewahrung der Proben an Umgebungsluft plasma-generierte oberflächengebundene Radikale mit Luftsauerstoff oder Luftfeuchtigkeit. Weiterhin kann in geringem Maße Sauerstoff durch sauerstoffhaltige Verunreinigungen des Ammoniaks sowie durch geringe Mengen Restgas (Luft), das aufgrund der jedem

Vakuumsystem eigenen Leckrate im Reaktor vorhanden ist, für einen geringen Sauerstoffeinbau in die Probenoberfläche sorgen. Um die erstgenannten wesentlichen Einflüsse zu minimieren, wurden die hier diskutierten Proben unmittelbar nach der Plasmabehandlung analysiert. Ist eine Lagerung derartig funktionalisierter Proben nötig, so sollte diese unter Schutzatmosphäre wie Argon erfolgen, um ein Maximum an Funktionalitäten für die anschließenden Prozesse zu gewährleisten.

#### 4.2.2.3 Untersuchungen zur Variation von Materialmenge und -typ

Zur Evaluierung des Einsatzbereiches v.a. der konvexen Fließbettreaktoren wurden Tests mit unterschiedlicher vorgelegter Materialmenge sowie mit anderen Kohlenstoffmaterialien durchgeführt.

Während bei den Behandlungen für anschließende Analysezwecke vornehmlich geringe Materialmengen von ca. 0,3 g Future Carbon MWNT-Materials pro Versuch zum Einsatz kamen, wurden insbesondere bei den für die anschließende Dispersions- oder Compositeherstellung durchgeführten Behandlungen bis zu ca. 1,5 g pro Versuch verwendet, ohne dass Einschränkungen bzgl. der Fluidisierung, Zünden des Plasmas oder dessen Stabilität festgestellt werden konnten. Auch zeigte sich im Sauerstoffgesamtgehalt kein Einfluss auf die Ausrüstungsqualität.

Dies bestätigte sich auch in Versuchen, bei denen zwischen ca. 0,5 g und ca. 1,8 g MWNT-Material „Fullatube™“ von NanoCompound eingesetzt wurde (vgl. Tabelle 4-19).

**Tabelle 4-19: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (Ar = 30 sccm, O<sub>2</sub> = 1,5 sccm) von MWNT-Pulver (NanoCompound Fullatubes™, as received) unter Variation von Leistung und Behandlungsdauer im symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor**

Behandlungsparameter	Eingesetzte Materialmenge (g)	C <sub>gesamt</sub>	O <sub>gesamt</sub>
		Elementzusammensetzung (at%)	
(unbehandelt)	-	97,8	2,2
Ar/O <sub>2</sub> , <b>5 W, 15 min</b>	1,81	92,3	7,6
Ar/O <sub>2</sub> , <b>10 W, 15 min</b>	1,82	91,1	8,9
Ar/O <sub>2</sub> , <b>20 W, 5 min</b>	0,50	91,4	8,1
Ar/O <sub>2</sub> , <b>20 W, 15 min</b>	1,55	89,4	10,7
Ar/O <sub>2</sub> , <b>30 W, 5 min</b>	1,43	91,8	8,3
Ar/O <sub>2</sub> , <b>100 W, 1 min</b>	1,82	93,7	6,3
Ar/O <sub>2</sub> , <b>100 W, 5 min</b>	1,80	91,6	8,4
Ar/O <sub>2</sub> , <b>100 W, 15 min</b>	1,83	89,5	9,7

So ergab sich dort für die Behandlung von 0,5 g Material bei 20 W gegenüber der von 1,43 g Material bei 30 W die für diese Leistungssteigerung erwartete geringe Zunahme im Sauerstoffgesamtgehalt – unabhängig von der nahezu dreifachen Materialmenge. Aus dem Vergleich der in Tabelle 4-19 dargestellten Ergebnisse mit denen in Abschnitt 4.2.1.3, Tabelle 4-13 bzw. Abschnitt 4.2.2.2, Tabelle 4-15 ist ersichtlich, dass die mit dem Fullatube™-Material erzielten Funktionalisierungsergebnisse mit 8,1 at% Sauerstoffgesamtgehalt im Falle einer 5-minütigen Behandlung bei 20 W Leistung sowie maximal erreichten 10,7 at% Sauerstoffgesamtgehalt von den am FutureCarbon-Material schon bei der 5-minütigen Behandlung bei 20 W erzielten ca. 13 at% Sauerstoffgesamtgehalt abweichen. Dies bestätigt den bereits in Abschnitt 4.1.1.2 an Bucky Papers dargestellten Materialeinfluss auf die Behandlungsergebnisse.

Dennoch zeigen auch die Ergebnisse am Fullatube™-Material die zuvor am FutureCarbon-Material beobachteten Prinzipien hinsichtlich Zeit- und Leistungsabhängigkeit. So ist anhand der geringen Zunahme im Sauerstoffgesamtgehalt bei einer Verlängerung der Behandlungsdauer auf bis zu 15 Minuten auch hier die Existenz eines maximalen Funktionalisierungsgrads zu erkennen (vgl. auch Abschnitt 4.1.5.3). Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass sich das Prozessfenster offensichtlich materialbedingt beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Defektstellendichte verschieben kann.

Da aus strömungstechnischer Sicht v.a. auch die Fluidisierung, d.h. der dafür erforderliche Fluss, materialabhängig sein kann, wurde dieser Aspekt unter Verwendung weiterer CNT-Materialien und anderer pulverförmiger Kohlenstoffmaterialien untersucht.

Aus Tabelle 4-20 wird deutlich, dass die Flussparameter sowohl innerhalb eines Materialtyps (MWNTs) als auch bei unterschiedlichen Materialtypen, d.h. MWNTs im Vergleich zu Fullaron, Carbon Black oder Graphit, voneinander abweichen. Als Gründe hierfür sind die jeweilige Dichte sowie die Partikelgröße und deren Verteilung zu nennen. Da speziell die letzteren beiden Eigenschaften ggf. durch weitere Verarbeitungsschritte wie beispielsweise das Mahlen in Kugelmøhlen verändert werden können, sind die in der Tabelle aufgeführten Werte als Richtwerte für den „as received“-Zustand der Materialien zu verstehen. So bestand beispielsweise das in den Versuchen eingesetzte Baytubes 150HP-Material aus vergleichsweise großen Agglomeraten, die erst bei hohen Flüssen fluidisiert werden konnten. Abgesehen davon gab es auch weitere Materialunterschiede, wie beispielsweise beim NanoCompound Fullaron®-Material, bei dem ein starker Wandniederschlag festzustellen war. Dieser war hier v.a. elektrostatischer Aufladung zuzuschreiben, da das Material keine messbare Leitfähigkeit aufwies.

**Tabelle 4-20: Zur ausreichenden Fluidisierung im symmetrisch- u. asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor nötige Gesamtgasflussraten (Ar/O<sub>2</sub>) für unterschiedliche Materialien**

Material	Typ	Makroskopisches Erscheinungsbild	Gesamtflussrate (sccm)
FutureCarbon MWNTs purified	MWNTs	feinkörniges bis flockiges Pulver	31,5
Bayer Baytubes 150P	MWNTs	körniges, gut rieselfähiges Pulver	31,5
Bayer Baytubes 150HP	MWNTs	grobkörniges Pulver	50
NanoCompound Fullatubes™	MWNTs	feinkörniges Pulver	31,5
NanoCompound Fullaron®	Fulleren-ähnlich	sehr feines Pulver	31,5
AlfaAesar Carbon Black	amorpher Kohlenstoff	feines, leicht flockiges Pulver	41,5
AlfaAesar Graphite	Graphit	feines Pulver	50

Nach der Behandlung der verschiedenen Materialien im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei 20 W Leistung und 5 Minuten Behandlungsdauer sowie unter Verwendung der in Tabelle 4-20 aufgeführten Flussparameter ergab sich für alle Materialien erwartungsgemäß ein erhöhter Sauerstoffgesamtgehalt. Dieser lag beim FutureCarbon-Material bei ca. 13 at%, während er beim Baytubes 150P- bzw. 150HP-Material 11 at% bzw. 11,3 at% betrug. Der Sauerstoffgesamtgehalt des so behandelten Fullatube™-Materials lag bei 8,1 at%.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass sich mit den eingesetzten konvexen Fließbettreaktoren auch größere Mengen (untersucht wurden von ca. 0,3 g bis knapp über 1,8 g pro Batch) an CNT-Material fluidisieren und ohne Einschränkungen hinsichtlich der Ausrüstungsqualität behandeln lassen. Ferner konnte gezeigt werden, dass mittels Anpassung der Flussparameter auch Pulver anderer Kohlenstoffmodifikationen fluidisiert und modifiziert werden können. Bei gleicher Plasmaleistung und Behandlungsdauer war dabei eine Materialabhängigkeit der Funktionalisierungsdichte festzustellen. Aus den Ergebnissen zu den Versuchen am Fullatube™-Material ist jedoch zu entnehmen, dass sich die Unterschiede im Sauerstoffgesamtgehalt über eine Anpassung der Behandlungsparameter wie beispielsweise der Behandlungsdauer reduzieren lassen.

## 4.3 Weiterverarbeitung von plasmamodifiziertem Material und Anwendungsversuche

Zur Evaluierung der Anwendbarkeit plasmamodifizierter CNT-Materialien wurden orientierende Versuche mit potentiellen Weiterverarbeitungsprozessen durchgeführt, die v.a. in der Polymerindustrie zum Einsatz kommen. Dafür wurde die Weiterreaktion von Substanzen mit den plasma-generierten funktionellen Gruppen, die Herstellung tensidfreier Dispersionen in ausgewählten organischen Lösemitteln sowie die Verarbeitung modifizierter CNTs in Polymer-Composites nach unterschiedlichen Prozessen untersucht. Die dabei ermittelten Ergebnisse werden in nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

### 4.3.1 Nasschemische Weiterreaktionen an plasmamodifizierten Substraten

Nach einer Plasmamodifizierung im sauerstoffhaltigen Plasma, wie in den Abschnitten 4.1.3–4.1.7 beschrieben, liegt auf der Oberfläche der CNTs eine Mischung unterschiedlicher sauerstofffunktioneller Gruppen wie Alkohol-, Epoxy-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl- und Estergruppen vor. Unter diesen sind es besonders die Alkohol-, Keto- und Aldehyd- sowie Carboxylgruppen, die eine ausreichende Reaktivität für weitere Reaktionen besitzen. Allerdings weisen Carboxylgruppen einen acidischen pKs-Wert auf, der Weiterreaktionen wie bei der in-situ-Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid stören kann. Aus diesen Gründen werden für solche Folgereaktionen an funktionalisierten Oberflächen häufig Alkoholgruppen bevorzugt. Deshalb wurde mittels nasschemischen Funktionalisierungen versucht, auf den plasmamodifizierten Oberflächen von Bucky Papers die Konzentration an Alkoholgruppen weiter zu erhöhen und/oder Keto- und Aldehydgruppen bzw. Carboxylgruppen zu blockieren.

Dazu wurden Stücke eines Bucky Papers in einem Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma (16 sccm kombinierter Fluss, 120  $\mu$ bar Druck, 20 W Leistung, 5 Minuten Behandlungsdauer) behandelt, das hohe Anteile an Alkohol-, Keto- und Aldehyd- sowie Carboxylgruppen auf dem Bucky Paper generiert (vgl. Abschnitt 4.1.6) und somit die bestmöglichen Voraussetzungen für die Graftingversuche bot. An diesen Proben wurden anschließend folgende Funktionalisierungsexperimente durchgeführt, deren Reaktionsmechanismen in den Abschnitten 3.6.4 und 3.6.5 näher erläutert sind:

- Weiterreaktionen an Keto- und Aldehydgruppen
  - Reaktion mit linearem Ethanolamin (MEA) mittels reduktiver Aminierung mit NaCNBH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel (Variante 1)
  - Reaktion mit verzweigtem Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) mittels reduktiver Aminierung mit NaCNBH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel (Variante 2)

- Co-Reaktion unter Anwesenheit von MEA und TRIS (Variante 3)
- Weiterreaktionen an Carboxylgruppen
  - Reaktion mit MEA mittels EDC-aktivierter Aminierung (Variante 1)
  - Co-Reaktion unter Anwesenheit von MEA und TRIS (Variante 3)

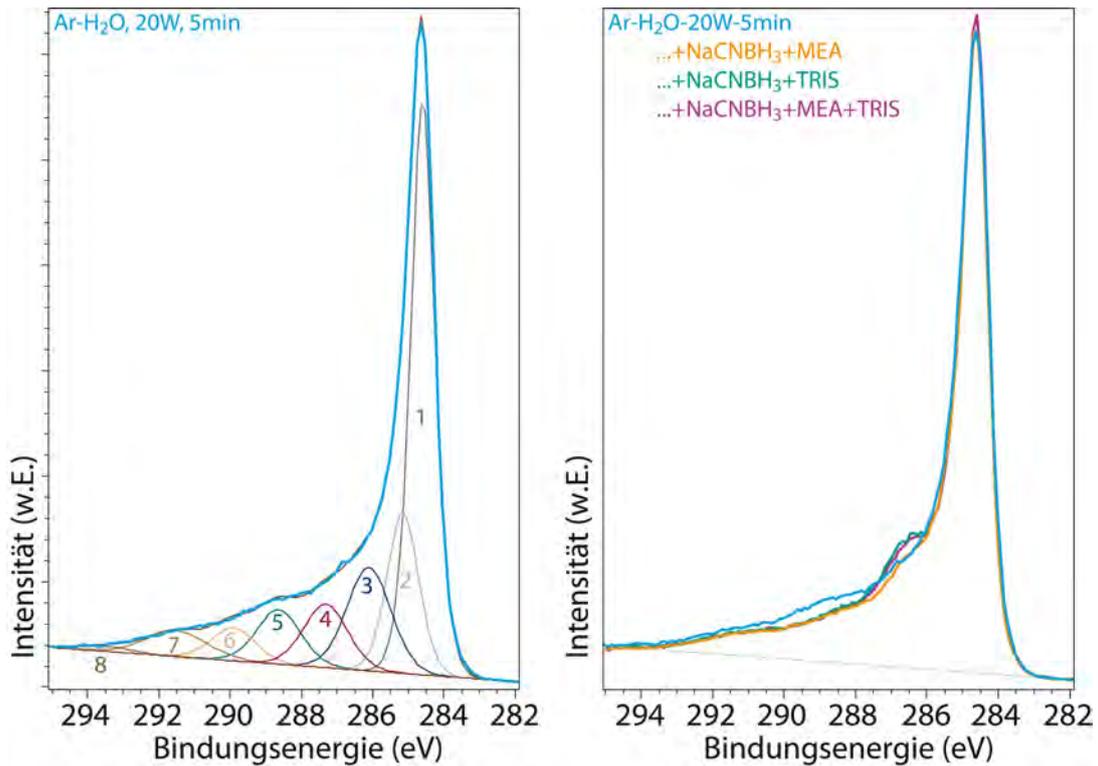
Die Kombination von MEA und TRIS wurde gewählt, um einen maximalen Alkoholgehalt zu erreichen. Dies zum einen durch die drei Alkoholgruppen pro angekoppeltem TRIS-Molekül, zum anderen aufgrund der Annahme, dass MEA-Moleküle ggf. noch an dazwischenliegende Oberflächenfunktionalitäten ankoppeln können, an welche aus sterischen Gründen kein TRIS-Molekül mehr gelangen kann.

Die Proben wurden dann einerseits direkt mittels ESCA/XPS charakterisiert, andererseits wurden zusätzlich die vorhandenen funktionellen Gruppen mittels Gasphasenderivatisierung mit TFAA (Alkoholgruppen), TFMPH (Keto- / Aldehydgruppen) bzw. TFE (Carboxylgruppen) umgesetzt und deren Konzentration über das Fluorsignal im ESCA/XPS ermittelt.

#### **4.3.1.1 Weiterreaktionen an Keto- und Aldehydgruppen**

Die Abb. 4-31 links zeigt das C1s-Spektrum des plasmabehandelten Bucky Papers. In Abb. 4-31 rechts ist die Überlagerung der Spektren nach der Plasmabehandlung sowie nach den drei vorgenannten Weiterreaktionen (Varianten 1–3) abgebildet. Um die Spektren vergleichen zu können, wurden sie intensitätsnormiert.

Aus dem Vergleich der Spektren ist erkennbar, dass die nach der Weiterreaktion aufgenommenen Spektren eine geringere Intensität für Bindungsenergien  $> 286,7$  eV aufweisen. Dies zeigt den relativen „Verlust“ an Keto- und Aldehydgruppen an, was ein Indiz für die erfolgreiche Ankopplung der Funktionalisierungsreagenzien ist. Bei Betrachtung des Bereichs bei ca. 286,3 eV, der den Alkoholgruppen zugeordnet werden kann, fällt jedoch auf, dass bei der MEA-Ankopplung (Variante 1) keine signifikante Peakverbreiterung oder Intensitätszunahme im Gegensatz zur TRIS-Ankopplung (Variante 2) bzw. der Kombination von MEA und TRIS (Variante 3) zu beobachten ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Ankopplung von TRIS drei Alkoholgruppen pro TRIS-Molekül eingeführt werden, während MEA nur eine Alkoholgruppe besitzt. Dies bestätigt auch der direkte Vergleich der Spektren nach TRIS- und nach MEA+TRIS-Ankopplung, aus dem sich für die TRIS-Variante die höchste Konzentration an detektierbaren Alkoholgruppen ergibt. Die kompetitive Reaktion von MEA und TRIS mit den Keto- bzw. Aldehydgruppen führt somit zu einer geringeren Ankopplung von TRIS-Molekülen an die Oberfläche und folglich zu einer geringeren Gesamtkonzentration an Alkoholgruppen.



**Abb. 4-31:** ESCA/XPS-C1s-Detailspektrum nach Plasmabehandlung im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma (120 µbar, 20 W, 5 min) inkl. Komponentenfit (links) sowie nach Weiterreaktion (rechts) mittels reduktiver Aminierung unter Einsatz von Ethanolamin (MEA), Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) oder der Kombination beider

Zur Ermittlung der für spätere Folgereaktionen tatsächlich zugänglichen Alkoholgruppen vor wie nach Kopplungsreaktion sowie zur Überprüfung der ESCA/XPS-Ergebnisse wurden Derivatisierungen mittels TFAA für Alkoholgruppen und TFMPH für Keto- und Aldehydgruppen durchgeführt und erneut ESCA/XPS-Untersuchungen vorgenommen. Die ermittelten Fluorgehalte sind in Tabelle 4-21 dargestellt.

**Tabelle 4-21:** Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Plasmabehandlung über 5 min im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma bei 120 µbar und 20 W, sowie nach anschließender Ankopplung von MEA, TRIS oder MEA+TRIS an Keto- und Aldehydgruppen mittels reduktiver Aminierung. Die Fluorgehalte sind jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe ermittelt

Behandlungsparameter	F <sub>TFAA</sub>	F <sub>TFMPH</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
Ar-H <sub>2</sub> O, 120 µbar, 20 W, 5 min	1,4	2,0
Ar-H <sub>2</sub> O, 120 µbar, 20 W, 5 min + NaCNBH <sub>3</sub> + MEA	2,1	1,3
Ar-H <sub>2</sub> O, 120 µbar, 20 W, 5 min + NaCNBH <sub>3</sub> + TRIS	1,3	1,2
Ar-H <sub>2</sub> O, 120 µbar, 20 W, 5 min + NaCNBH <sub>3</sub> + MEA+TRIS	1,1	1,3

Im Falle der MEA-Ankopplung ist interessant, dass, obwohl anhand der intensitätsnormierten Spektren keine Intensitätserhöhung im Bereich der Alkoholgruppen zu erkennen ist,

nach der TFAA-Derivatisierung ein höherer Gehalt zugänglicher Alkoholgruppen (2,1 at% F gegenüber vorab 1,4 at% F) und nach der TFMPH-Derivatisierung ein entsprechend verminderter Gehalt an Keto- bzw. Aldehydgruppen (1,3 at% F gegenüber vorab 2,0 at% F) festgestellt werden kann. Dies bestätigt somit eindeutig den erfolgreichen Reaktionsverlauf der MEA-Ankopplung.

Im Vergleich zur MEA-Funktionalisierung ist beim Ankoppeln von TRIS laut TFAA-Derivatisierung ein erheblich geringerer Anteil an Alkoholgruppen (1,3 at% F) nachweisbar. Dies kann damit erklärt werden, dass zwar TRIS-Moleküle auf die Oberfläche binden und mittels ESCA/XPS nachgewiesen werden konnten, diese jedoch aufgrund ihrer verzweigten Struktur und praktisch fehlender Spacergruppe sich entweder gegenseitig sterisch behindern oder sogar bereits zuvor vorhandene Alkoholgruppen an der Oberfläche der CNTs vom Zugang dieser Moleküle „abschatten“. Die TFMPH-Derivatisierung (1,2 at% F) hingegen ergibt einen ähnlich hohen Gehalt an verbleibenden Keto- und Aldehydgruppen wie bei der MEA-Reaktion.

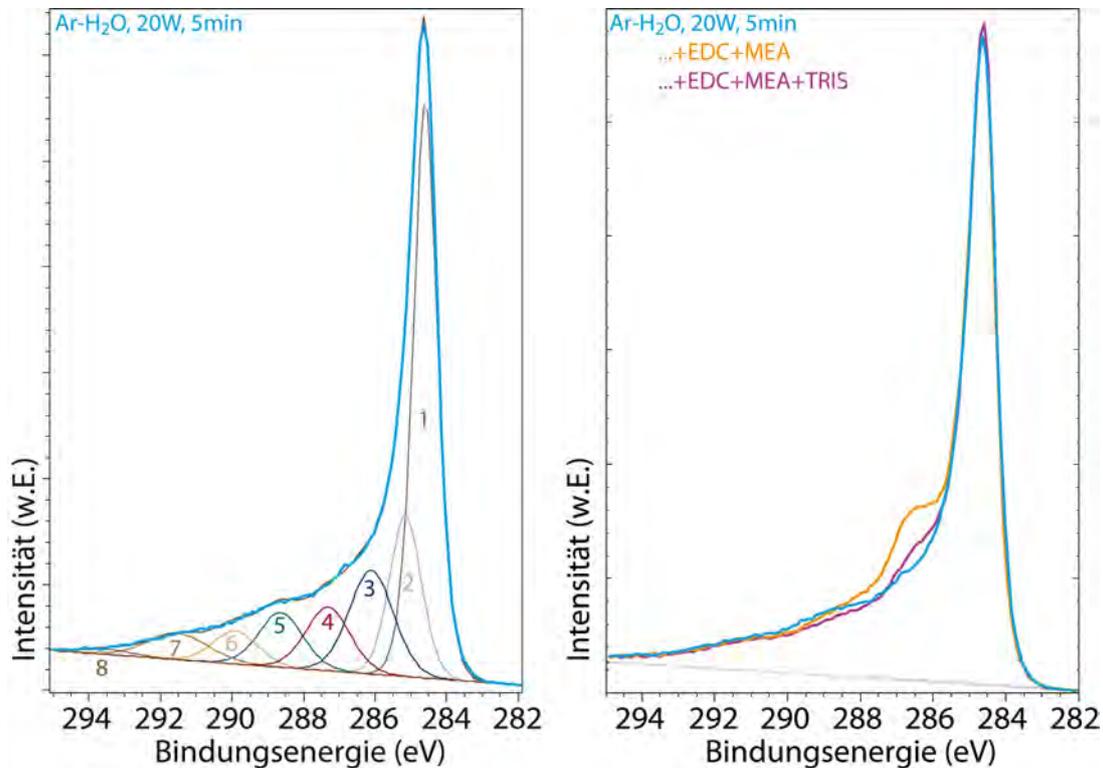
Die Ergebnisse der Proben, die mit der Mischung aus MEA und TRIS umgesetzt wurden, bestätigen die kompetitive Reaktion von MEA bzw. TRIS mit den Keto- bzw. Aldehydgruppen. So zeigt sich bei erneut vergleichbarem (Rest-) Gehalt an Keto- und Aldehydgruppen (1,3 at% F laut TFMPH-Derivatisierung) ein im Vergleich zur TRIS-Ankopplung noch geringerer Anteil zugänglicher Alkoholgruppen (1,1 at% F laut TFAA-Derivatisierung). Obwohl offenbar sowohl MEA- als auch TRIS-Moleküle an die Oberfläche gebunden haben, sind nicht mehr Keto- bzw. Aldehydgruppen umgesetzt worden. Die bereits diskutierte sterische Behinderung sowie die „Abschattung“ zuvor schon vorhandener Oberflächenfunktionalitäten verhindern auch hier die Zugänglichkeit und Umsetzung der Alkoholgruppen mit dem Derivatisierungsreagenz.

### 4.3.1.2 Weiterreaktionen an Carboxylgruppen

Bei den Weiterreaktionen an Carboxylgruppen wurde nach der in Abschnitt 3.6.5 beschriebenen Vorgehensweise und analog zu den Reaktionen an Keto- bzw. Aldehydgruppen verfahren. Abb. 4-32 links zeigt daher erneut das C1s-Spektrum des plasmabehandelten Bucky Papers, Abb. 4-32 rechts die Überlagerung der intensitätsnormierten Spektren nach Plasmabehandlung sowie nach den Kopplungsreaktionen mittels EDC-aktivierter Aminierung nach den Varianten 1 und 3.

Die Spektren beider Funktionalisierungsvarianten zeigen eine leichte Intensitätsabnahme im Bereich um ca. 289 eV, was die Ankopplung von MEA bzw. TRIS bestätigt. Die Veränderung im Spektrum ist jedoch gering, da sich die Bindungsenergie von der ursprünglichen Car-

boxylgruppe zur Säureamidgruppe nach Ankopplung nur geringfügig zu kleineren Bindungsenergien verschiebt und solch kleinere Veränderungen trotz der vorgenommenen Intensitätsnormierung schlecht zu erkennen sind.



**Abb. 4-32:** ESCA/XPS-C1s-Detailspektrum nach Plasmabehandlung im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma (120 µbar, 20 W, 5 min) inkl. Komponentenfit (links) sowie nach Weiterreaktion (rechts) mittels EDC-aktivierter Aminierung unter Einsatz von Ethanolamin (MEA) bzw. der Kombination von Ethanolamin (MEA) und Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS)

Obwohl beide Funktionalisierungsvarianten eine deutlich erkennbare Intensitätszunahme im Bereich der Alkoholgruppen (ca. 286,3 eV) zeigen, fällt auf, dass diese für das kombinierte MEA+TRIS-Ankopplung geringer ausfällt, obwohl durch die Anwesenheit von TRIS und seinen drei Alkoholgruppen das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit im Falle der Umsetzung mit TRIS, so dass hier nicht genügend Moleküle ankoppeln, um eine entsprechende Intensitätserhöhung zu bewirken, die angekoppelten TRIS-Moleküle durch ihren höheren Platzbedarf jedoch die Umsetzung mit MEA-Molekülen einschränken.

Zur weiteren Aufklärung wurden daher Derivatisierungen, hier mittels TFAA für Alkoholgruppen und TFE für Carboxylgruppen, durchgeführt. Die ermittelten Fluorgehalte sind in Tabelle 4-22 dargestellt.

Die TFAA-Derivatisierung zeigt nach dem MEA-Grafting mit unveränderten 1,4 at% F keinen Zuwachs an zugänglichen Alkoholgruppen, während die TFE-Derivatisierung eine Abnahme an zugänglichen Carboxylgruppen ergab (0,4 at% F gegenüber vorab 1,0 at% F) und

somit die erfolgreiche Ankopplung von MEA-Molekülen bestätigt. Offenbar ist die Zugänglichkeit der aus der Spektrenanalyse ersichtlichen Alkoholgruppen eingeschränkt. Dies kann an einer Behinderung der Zugänglichkeit der zuvor schon vorhandenen Alkoholgruppen an der Oberfläche des Bucky Papers durch geringe Abstände zwischen den angekoppelten MEA-Molekülen liegen.

Bei der kombinierten Ankopplung von MEA und TRIS zeigte sich nach der TFE-Derivatisierung eine zur reinen MEA-Funktionalisierung vergleichbare Abnahme der zugänglichen Carboxylgruppen (0,3 at% F gegenüber vorab 1,0 at% F), jedoch ergab die TFAA-Derivatisierung mit 1,0 at% F weniger zugängliche Alkoholgruppen als vor der Ankopplung (oder nach der MEA-Funktionalisierung). Die Derivatisierungsergebnisse bestätigen demnach nochmals die bereits anhand der Spektren ersichtliche erfolgreiche Ankopplung von MEA und TRIS an Carboxylgruppen. Aufgrund des reduzierten Anteils zugänglicher Alkoholgruppen ist jedoch auch hier, analog zu den Weiterreaktionen an Keto- und Aldehydgruppen, von sterischen Effekten sowie einer Abschattung bereits vor der Ankopplung an der Oberfläche vorhandener Alkoholgruppen auszugehen.

**Tabelle 4-22: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Plasmabehandlung über 5 min im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma bei 120 µbar und 20 W, sowie nach anschließendem Ankopplung von MEA bzw. MEA+TRIS auf Carboxylgruppen mittels EDC-aktivierter Aminierung. Die Fluorgehalte sind jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe ermittelt**

Behandlungsparameter	F <sub>TFAA</sub>	F <sub>TFE</sub>
	Elementzusammensetzung (at%)	
Ar-H <sub>2</sub> O, 120 µbar, 20 W, 5 min	1,4	1,0
Ar-H <sub>2</sub> O, 120 µbar, 20 W, 5 min + EDC + MEA	1,4	0,4
Ar-H <sub>2</sub> O, 120 µbar, 20 W, 5 min + EDC + MEA+TRIS	1,0	0,3

#### 4.3.1.3 Fehlerdiskussion und Zusammenfassung der Funktionalisierungsexperimente

Wie bei allen experimentellen Untersuchungen sind auch bei den Versuchen zur Weiterfunktionalisierung gewisse Fehlerquellen möglich. Allem voran steht, dass es sich dabei um einen mehrstufigen Prozess handelt, der mehrere manuelle Schritte umfasst. Zwar können alle aus einer Stammdispersion („stock-batch“-Verfahren) hergestellten Proben gemeinsam in nur einer Plasmabehandlung modifiziert werden, so dass die Proben zum Ende dieses Schrittes identisch sind, bei den Kopplungsreaktionen jedoch muss jede Probe getrennt gehandhabt werden. Dies liegt zum einen daran, dass mehrere Probenstückchen in einer gemeinsamen Lösung nicht gesichert voneinander unterschieden, eine Probenverwechslung also nicht mit

ausreichender Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Zum anderen könnten zwei oder mehr Stückchen miteinander in Kontakt kommen und aneinanderhaften, so dass die modifizierten Oberflächen nicht in ausreichendem Kontakt mit der Kopplungsreagenz stehen. Während die Pufferlösungen vorab in größeren Mengen für alle Proben gemeinsam hergestellt wurden, musste zu jedem Probenfläschchen einzeln  $\text{NaCNBH}_3$  bzw. EDC-HCl zugegeben werden, um Nebenreaktionen auszuschließen. Ebenso wurde jede Probe einzeln mit deionisiertem Wasser gespült. Obwohl die Proben bei ausreichenden Konzentrationen der Reagenzien und gleichermaßen sorgfältigem Spülen weiterhin annähernd gleich sein sollten, ist mit einer gewissen Streuung zu rechnen. Dazu addieren sich noch die Fehler, die der Derivatisierungsschritt mit sich bringt (siehe Abschnitt 4.1.2).

Hinsichtlich der Kopplungsmethoden allgemein lässt sich anhand der hier beschriebenen Experimente festhalten, dass mit den gewählten Reagenzien die Möglichkeit besteht, unerwünschte funktionelle Gruppen im Rahmen des chemischen Umsatzes zu blockieren und somit deren negativen Einfluss auf weitere Verarbeitungsschritte zu minimieren. Anhand des Spektrenverlaufs lässt sich ferner erkennen, dass die Vervielfältigung von Gruppen mit verzweigten Molekülen wie TRIS prinzipiell möglich ist, jedoch haben die Ergebnisse auch gezeigt, dass aufgrund der fehlenden Spacergruppe der Kopplungsreagenzien (MEA bzw. TRIS) sterische Effekte die Zugänglichkeit der angekoppelten oder gar der darunterliegenden zuvor schon vorhandenen Funktionalitäten beeinträchtigen.

### 4.3.2 Herstellung tensidfreier CNT-Dispersionen

Zur Verarbeitung (oberflächenmodifizierter) CNTs zu Polymercompositemembranen mittels Fällung ist die Dispergierung von CNTs in organischen Lösemitteln erforderlich. Ein Zusatz von Tensiden ist dabei häufig aufgrund ihres möglichen Einflusses auf den Fällungsprozess unerwünscht. Da die in den vorherigen Abschnitten diskutierten plasma-induzierten Oberflächenfunktionalitäten alle polaren Charakter haben, kamen entsprechend (aprotisch) polare organische Lösemittel als Dispersionsmittel zum Einsatz. Es wurden dabei jeweils 60 mg CNTs in 60 ml Dispersionsmittel gegeben und mittels Ultraschallsonotrode bei 48 W Leistung und 80 % duty-cycle für 30 Minuten dispergiert. Weil die Ultraschallbehandlung in praktisch jedem Dispersionsmittel und selbst mit unmodifizierten CNTs eine temporär tiefschwarze Dispersion ergibt, wurde die Stabilität der Dispersionen erst nach 15 Minuten Zentrifugation bei 4500 RCF bestimmt. Der erhaltene Überstand der zentrifugierten Dispersionen wurde anhand einer

Graustufenskala bewertet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4-23 sowohl für FutureCarbon Material (MWNTs purified) als auch für Baytubes 150P-Material dargestellt.

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass mit NMP und NEP stabile Dispersionen von beiden noch unmodifizierten Materialien hergestellt werden können. Dies wurde zumindest für NMP mittlerweile mehrfach publiziert [158, 179]. Als Grund für die Dispergiereigenschaften von NMP und NEP ist die Strukturähnlichkeit zu den CNTs zu sehen, da diese Substanzen als  $\gamma$ -Lactame ebenfalls ein delokalisiertes  $\pi$ -System aufweisen, das mit dem der CNTs in ähnlicher Weise wechselwirken kann, wie es beim Polymer-wrapping (vgl. nicht-kovalente Funktionalisierung in Abschnitt 2.4.1) ausgenutzt wird. Als weiterer Grund wird in der Literatur die Ähnlichkeit der Oberflächenenergien von Dispersionsmittel und disperser Phase (CNTs) diskutiert [158]. Die Plasmamodifizierung kann für NMP somit nur marginale Verbesserungen bewirken.

**Tabelle 4-23: Graustufenbewertung von Dispersionen aus je 60 mg CNTs (FutureCarbon CNT-MW purified bzw. Baytubes 150P) auf 60 ml Dispersionsmittel nach jeweils 30 min Ultraschalleinwirkung und 15 min Zentrifugation bei 4500 RCF**

Dispersionsmittel	Future Carbon MWNTs purified	Baytubes 150P	Future Carbon MWNTs purified	Baytubes 150P	Future Carbon MWNTs purified	Baytubes 150P	Future Carbon MWNTs purified	Baytubes 150P
	unbehandelt		Ar/O <sub>2</sub> -20W-5min		Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> -20W-5min		Ar-H <sub>2</sub> O-20W-5min	
	Graustufenwert der Dispersion (%)							
NMP	100	100	100	100	100	100	100	100
NEP	100	100	90	100	90-100	100	100	100
DMF	10	90	0	100	100	100	30	100
THF	0	<30	0	0	<10	50	40	60

Betrachtet man in Tabelle 4-23 die Ergebnisse für die Dispersionsmittel DMF und THF, fällt ein deutlicher Unterschied zwischen dem Baytubes 150P- und dem FutureCarbon-Material auf. Demnach unterscheidet sich deren Oberflächenchemie schon im unbehandelten Zustand merklich. Im behandelten Zustand sind zusätzliche Unterschiede in den Graustufenwerten in Abhängigkeit der drei eingesetzten Prozessgasgemischungen festzustellen. Da sowohl die Ar/O<sub>2</sub>- als auch die Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>- und Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmabehandlung die Hydrophilie erhöhen, sind die abweichenden Dispergierergebnisse auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Oberflächenfunktionalitäten zurückzuführen. Dies wurde in den Abschnitten 4.1.5 bis 4.1.7 für Bucky Papers bereits dargestellt.

Festzuhalten ist, dass die Graustufenauswertungen der Dispersionen Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>- bzw. Ar-H<sub>2</sub>O-plasmabehandelten FutureCarbon-Materials in DMF bzw. FutureCarbon- und Baytubes-

Materials in THF eine erhebliche Verbesserung der Dispergierbarkeit aufgrund der Plasmamodifizierung und der dadurch generierten polaren Oberflächenfunktionalitäten belegen.

Da der Effekt der Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Plasmabehandlung im Falle des FutureCarbon-Materials in DMF besonders signifikant war, wurde hier eine Variation der Leistung (10, 20, 50 W) durchgeführt. Eine 10 W-Plasmabehandlung erzielte dabei noch keine Verbesserung der Dispergierbarkeit, während mit einer Behandlung bei 20 W eine gute Dispergierbarkeit erreicht wurde. Eine weitere Leistungssteigerung auf 50 W zeigte hingegen bereits eine geringe Verschlechterung der Dispersionsgüte, was auf eine Zerstörung der CNTs hindeutet.

### **4.3.3 Erzeugung von CNT-Polymer-Composites**

Um zu bewerten, ob die Plasmamodifizierung der CNTs zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit zu CNT-Polymercomposites führt und diese anschließend verbesserte Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit oder mechanische Stabilität aufweisen, wurden in Kooperation mit unterschiedlichen Partnern verschiedene Matrixsysteme sowie Verarbeitungs- und Herstellungsverfahren in orientierenden Experimenten untersucht. Details zu den Vorgehensweisen sind in Abschnitt 3.9 und seinen Unterabschnitten erläutert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der mit den Composites in Zusammenhang stehenden Plasmamodifizierungen sowie der Untersuchungen an den Composites selbst diskutiert.

#### **4.3.3.1 CNT-Epoxidharz-Composites**

Epoxidharze (EP-Harze) werden industriell häufig eingesetzt und kommen v.a. als duroplastische Matrixwerkstoffe von hoher Festigkeit und Chemikalienresistenz in Verbindung mit Glas-, Kohle- oder Aramidfasern zum Einsatz. Da die Polymerisation von Epoxiden unter Ringöffnung aufgrund nucleophilen Angriffs erfolgen kann, besteht insbesondere bei Alkohol- oder Aminofunktionalitäten auf den CNTs die Möglichkeit starker Wechselwirkungen bzw. kovalenter Einbindung in die Polymermatrix während der Polymerisation. Aus diesem Grund wurde das Pulvermaterial (FutureCarbon MWNTs purified) im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor auf Basis der bisher gewonnenen Erkenntnisse mit drei unterschiedlichen Plasmabehandlungen und folgenden Zielsetzungen modifiziert:

- Aminofunktionalisierung  
Parameter: Ammoniak (NH<sub>3</sub>)-Plasma; NH<sub>3</sub>-Fluss=25 sccm, ca. 70 µbar Druck, 20 W Leistung, 5 Minuten Behandlungsdauer

- Sauerstofffunktionalisierung mit Schwerpunkt auf Keto- und Aldehyd- sowie Alkoholgruppen  
Parameter: Argon-Sauerstoff-Wasserstoff (Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)-Plasma; Ar-Fluss=30 sccm, O<sub>2</sub>-Fluss=0,9 sccm, H<sub>2</sub>-Fluss=0,9 sccm, ca. 210 µbar Druck, 20 W Leistung, 5 Minuten Behandlungsdauer
- Sauerstofffunktionalisierung mit Schwerpunkt auf Alkohol- und Carboxylgruppen  
Parameter: Argon-Wasser (Ar-H<sub>2</sub>O)-Plasma; Ar-H<sub>2</sub>O-Fluss=35 sccm, ca. 220 µbar Druck, 20 W Leistung, 5 Minuten Behandlungsdauer

Die so hergestellten CNT-Polymercomposites (jeweils mit 0,5 gew% CNTs) wurden mit dem reinen Polymer bzw. mit CNT-Polymercomposites verglichen, die mit unmodifiziertem oder nasschemisch carboxylfunktionalisiertem Material erzeugt wurden.

Bewertet wurden anschließend die Leitfähigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften. Tabelle 4-24 stellt die gemessenen Leitfähigkeiten zusammen, die aus Widerstandsmessungen zwischen den Stirnflächen der geschliffenen und polierten Probenkörper berechnet wurden.

**Tabelle 4-24: Leitfähigkeitswerte an reinem Epoxidharz sowie an CNT-Epoxidharz-Composites mit unmodifizierten sowie nasschemisch und plasmachemisch modifizierten CNTs**

Harzsystem	reines Polymer / unmod. CNTs / nasschem. COOH-funkt.	aminofunkt. (NH <sub>3</sub> )	C=O/C-OH-funkt. (Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	C-OH-/COOH-funkt. (Ar-H <sub>2</sub> O)
	Leitfähigkeit (S/m)			
Larit 135i	- < 10 <sup>-2</sup> < 10 <sup>-4</sup>	4,78±0,60×10 <sup>-2</sup>	4,49±0,36×10 <sup>-2</sup>	4,81±0,47×10 <sup>-2</sup>
LY 556	- < 1 < 10 <sup>-4</sup>	5,28±0,41×10 <sup>-1</sup>	5,05±0,63×10 <sup>-1</sup>	5,32±0,40×10 <sup>-1</sup>

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Leitfähigkeiten der CNT-gefüllten Systeme mit 10<sup>-4</sup>–1 S/m im Bereich von Halbleitern bzw. von Leitungswasser (ca. 5×10<sup>-2</sup> S/m) liegen, während das reine Polymer erwartungsgemäß keine messbare Leitfähigkeit aufweist. Weiterhin wird deutlich, dass im direkten Vergleich zwischen den Composites mit nasschemisch modifizierten und denen mit plasmamodifizierten CNTs letztere um 2-3 Größenordnungen höhere Leitfähigkeiten aufweisen. Auffällig sind dabei die tendenziell besseren Ergebnisse derjenigen CNTs, die im NH<sub>3</sub>- bzw. Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma modifiziert wurden. Dies kann zum einen in der hohen Matrixkompatibilität der Amino- bzw. Alkoholfunktionalitäten und infolgedessen ggf. besseren Dispersion begründet liegen. Zum anderen gelten stickstoffhaltige Plasmen ebenso als wenig substratschädigend im Sinne eines Ätzens, wie es die in Abschnitt 4.1.6 beschriebenen Ergeb-

nisse bereits für die Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen zeigten, so dass die CNT-Integrität weniger stark geschädigt und somit die Leitfähigkeit der CNTs bzw. ihrer Schichten in größerer Anzahl erhalten bleibt.

Die mechanischen Eigenschaften blieben von der Zugabe der CNTs weitgehend unbeeinflusst, wenngleich auch hier die Composites mit NH<sub>3</sub>- bzw. Ar-H<sub>2</sub>O-plasmamodifizierten CNTs geringfügige Verbesserungen gegenüber dem ungefüllten EP-Harz zeigten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch den Einsatz plasmamodifizierter CNTs eine Verbesserung der Leitfähigkeit damit erzeugter CNT-EP-Harzcomposites erzielt werden kann. Eine weitere Optimierung ist sicherlich auf Seiten der Plasmabehandlung als auch bei der Compositherstellung möglich. So wurde das Verhältnis von Harz zu Härter sowie die Verarbeitungsprozeduren von FutureCarbon über beinahe zwei Jahre auf unmodifizierte CNTs hin optimiert. Diese Parameter wurden für diese Versuche übernommen und können ggf. noch an die plasmamodifizierten CNTs angepasst werden.

#### **4.3.3.2 CNT-Polycarbonat-Composites**

Für die Versuche zur Erzeugung von CNT-Polycarbonat-Composites wurde ein anderer Ansatz gewählt. Hier wurde von den Bucky Papers (aus Nanocyl Thin MWNTs) ausgegangen. Pro Bucky Paper wurden dazu 200-240 ml einer wässrigen CNT-SDS-Dispersion mit einer Feststoffkonzentration von 0,5-0,67 mg<sub>CNTs</sub>/ml verwendet, um Bucky Papers mit einem Durchmesser von ca. 75 mm und einer Dicke von 30-40 µm zu erhalten. Die Bucky Papers wurden anschließend im Parallelplattenreaktor in einem Ar/O<sub>2</sub>-Plasma (Ar-Fluss=112,5 sccm, O<sub>2</sub>-Fluss=3,5 sccm, ca. 500 µbar Druck, 20 W Leistung) von jeder Seite für je 5 Minuten behandelt. Ziel war es, einen hohen Anteil an Estergruppen zu generieren und somit eine Kompatibilität zu den Estergruppen der Polycarbonat-Matrix herzustellen.

Die Oberfläche der so modifizierten Bucky Papers wurde im REM charakterisiert und mit einer innenliegenden Oberfläche, die durch Papierspaltung mittels beidseitig aufgebrachtem Tesafilm freigelegt wurde, verglichen. Abb. 4-33 stellt die beiden REM-Aufnahmen einander gegenüber.

Aus den Bildern ist deutlich ersichtlich, dass die Plasmabehandlung die Morphologie der Bucky Paper-Oberfläche signifikant verändert hat, während die innenliegende Oberfläche nahezu unmodifiziert blieb. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die plasmagenierten reaktiven Spezies nicht bis zur Mitte des Bucky Papers gelangen.

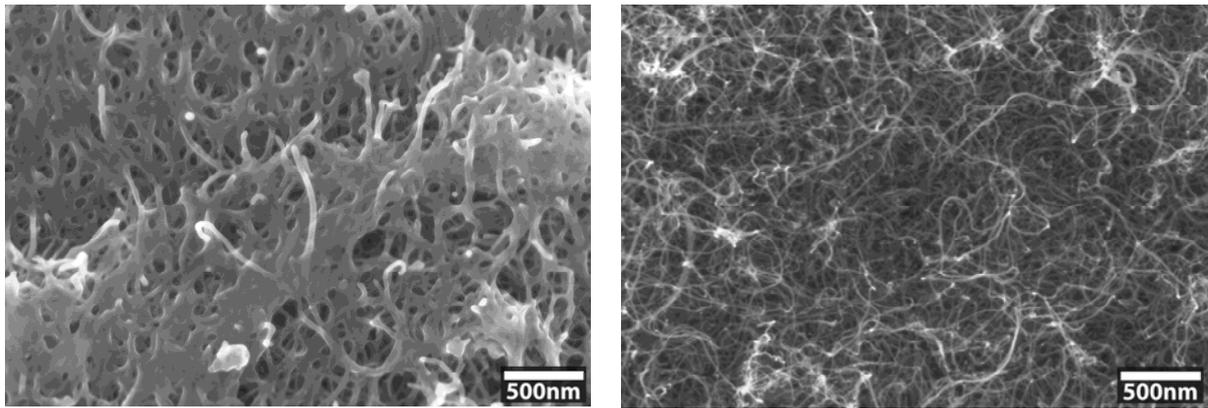


Abb. 4-33: REM-Aufnahmen von der Außenseite (links) und der Innenseite (rechts) eines plasmabehandelten (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, 500 µbar Druck, 20 W Leistung, Behandlungsdauer 2x 5 min) Bucky Papers

Die chemische Analyse mittels ESCA/XPS bestätigte eine stark veränderte Oberflächenchemie auf der Außenseite des Bucky Papers; die Ergebnisse der Messungen auf der Innenseite hingegen entsprachen denen üblicher unbehandelter Proben. So betrug der Sauerstoffgesamtgehalt auf der Außenseite 35 at%, während die Analyse der Innenseite einen Sauerstoffgehalt von 2 at% ergab. Das Kohlenstoffdetailspektrum wies eine entsprechende Zunahme bei Bindungsenergien sauerstofffunktioneller Gruppen auf (vgl. Abb. 4-34).

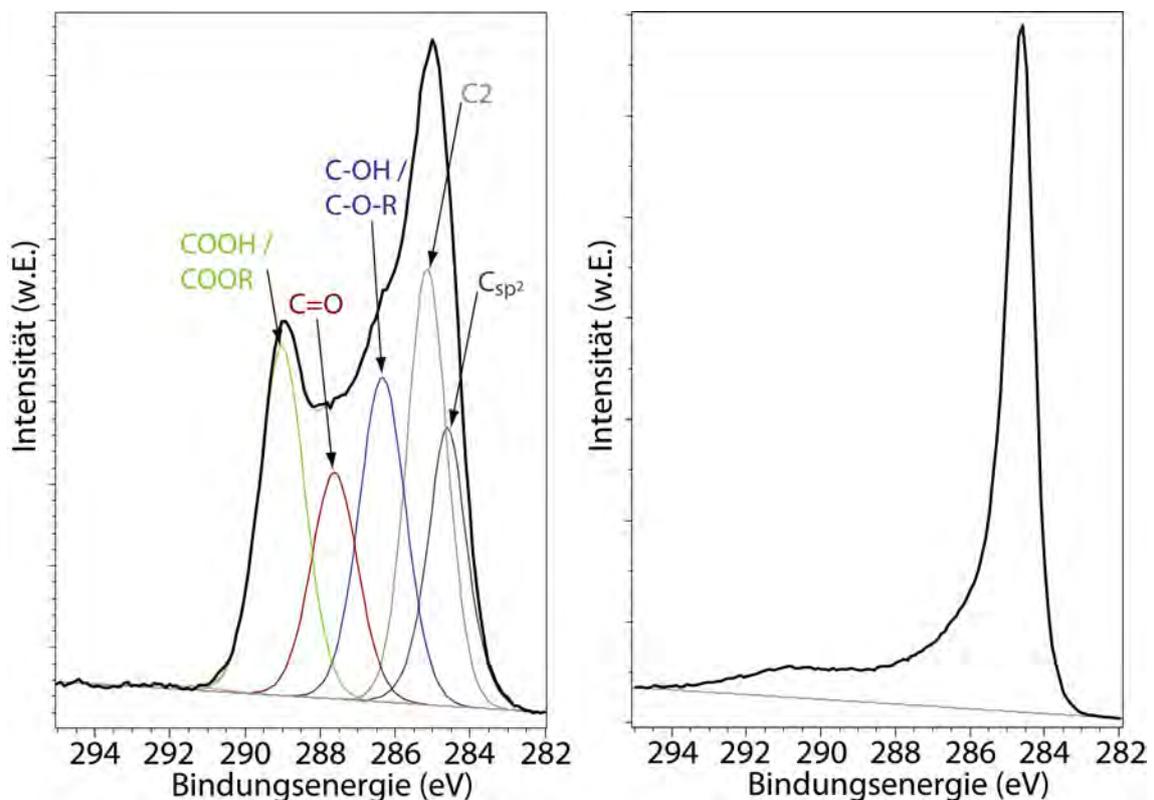


Abb. 4-34: Kohlenstoffdetailspektren aus der ESCA/XPS-Analyse eines plasmabehandelten (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, 500 µbar Druck, 20 W Leistung, Behandlungsdauer 2x5 min) Bucky Papers. Das linke Spektrum entstammt der Analyse der Außenseite und zeigt signifikante Veränderungen der Oberflächenchemie. Das rechte Spektrum wurde nach Spaltung der Probe von der Innenseite aufgenommen und spiegelt das einer unmodifizierten Probe wider

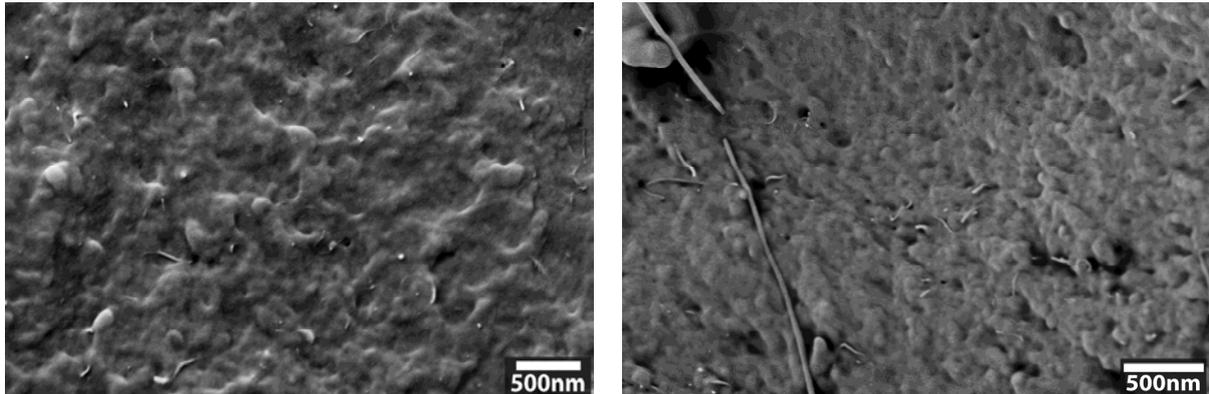
Neben einer starken Abnahme an  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff (284,6 eV Bindungsenergie) und der generellen Zunahme bei Bindungsenergien sauerstofffunktioneller Kohlenstoffbindungszustände zeigte das Spektrum der Außenseite einen deutlichen Peak bei ca. 289 eV, der üblicherweise Carboxyl- und Estergruppen zugeordnet wird. Das Fehlen von Shake-up-Peaks weist zudem auf eine signifikante Modifikation des Kohlenstoffgerüsts und eine mögliche Störung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge hin.

Zur weiteren Quantifizierung dieser Modifikation der CNT-Struktur wurden Raman-spektroskopische Analysen am unmodifizierten und am plasmabehandelten Bucky Paper durchgeführt (488 nm Ar-Kr Laser, 100x Objektiv mit Apertur=0,95). Hierbei wurde das Verhältnis der Intensitäten der D-Bande ( $1340\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Störungen der idealen Kristallstruktur) und G'-Bande ( $2701\text{ cm}^{-1}$ , unabhängig von Störungen und charakteristisch für den Anteil geordneter Strukturen) betrachtet. Im Falle der plasmamodifizierten Probe fiel das D/G'-Verhältnis mit 1,208 erwartungsgemäß höher aus als das der unmodifizierten Referenzprobe mit 1,118 und bestätigte somit die Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse.

Unmodifizierte und plasmamodifizierte Bucky Papers wurden anschließend am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden nach der in Abschnitt 3.9.2 beschriebenen Vorgehensweise mittels Schmelzeextrusion zu CNT-Polycarbonat (PC)-Composites (mit 0,25 / 0,5 / 0,75 / 1,0 Gew.-% CNTs) verarbeitet.

Lichtmikroskopische Untersuchungen an  $20\text{ }\mu\text{m}$  dicken Dünnschnitten dieser CNT-PC-Composites mit 0,5 gew% CNTs zeigten eine bessere, wenn auch nicht perfekte Dispersion im Falle der plasmamodifizierten CNTs im Vergleich zu den unmodifizierten CNTs. Eine automatisierte Bildauswertung eines Ausschnittes von ca.  $2,3\text{ mm}^2$  (anhand von je 6 Aufnahmen) zur Ermittlung des Anteils an Agglomeraten mit Durchmessern  $> 1\text{ }\mu\text{m}$  bestätigte mit 0,75 Flächen-% für die plasmamodifizierten und 1,28 Flächen-% für die unbehandelten CNTs eine bessere Dispergierbarkeit für erstere, vermutlich aufgrund möglicher Wechselwirkungen zwischen den Estergruppen des Polycarbonats (PC) und den sauerstoffhaltigen Gruppen (insbesondere der Estergruppen) der plasmamodifizierten CNTs. REM-Aufnahmen entsprechender Kryobrüche wiesen zudem auf eine verbesserte CNT-Matrix-Haftung der modifizierten CNTs hin, da nur kürzere Segmente besser eingebetteter und anhaftender CNTs in der Bruchfläche zu erkennen sind. Die Aufnahmen an den Composites mit unmodifizierten CNTs zeigten hingegen einige recht lange CNTs, die zufällig verteilt in der Bruchfläche lagen und nur eine schlechte Anhaftung zur Matrix aufwiesen. Ferner war der optische Eindruck der beiden Pro-

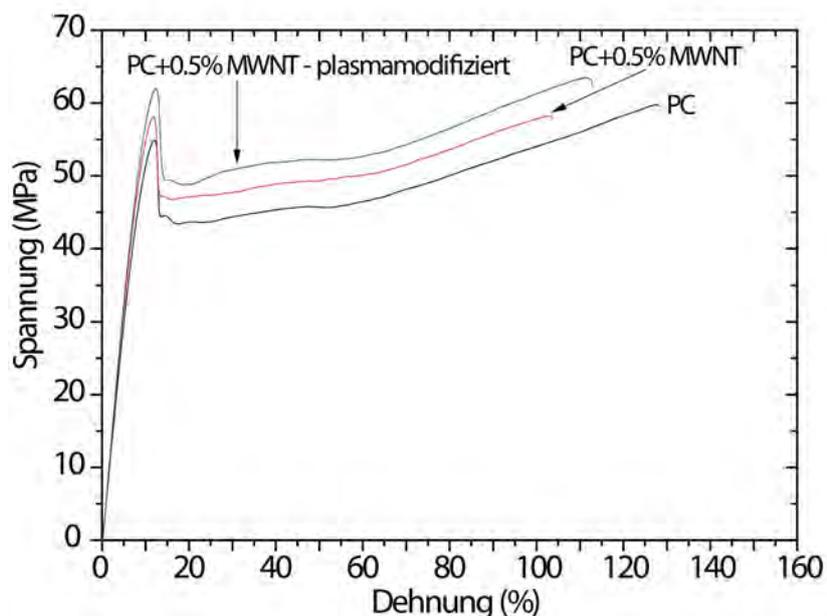
ben unterschiedlich, da die Bruchflächen im Falle der modifizierten CNTs eine höhere Oberflächenrauigkeit zeigte. Abb. 4-35 zeigt die REM-Aufnahmen der Kryobrüche.



**Abb. 4-35: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Kryobrüchen der CNT-Polycarbonat-Composites mit 0,5 gew% plasmabehandelter (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, 500 µbar Druck, 20 W Leistung, Behandlungsdauer 2x 5 min) CNTs (links) bzw. unmodifizierter CNTs (rechts) [180]**

Vier-Punkt-Widerstandsmessungen ergaben sowohl bei den Composites mit modifizierten als auch bei jenen mit unmodifizierten CNTs erst ab 0,5 gew% eine Leitfähigkeit. Diese lag in beiden Fällen mit  $1 \times 10^{-1}$  S/m im leitfähigen Bereich ( $> 10^{-2}$  S/m). Auch bei den höheren CNT-Konzentrationen waren die Leitfähigkeitswerte mit beiden Materialien annähernd identisch.

Zur Feststellung der mechanischen Eigenschaften der Composites wurden Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgenommen, die in Abb. 4-36 dargestellt sind.



**Abb. 4-36: Spannungs-Dehnungsdiagramm von reinem PC (schwarz) sowie von PC-Composites mit 0,5% unmodifizierten (rot) bzw. plasmamodifizierten (blau) CNTs [180]**

Die aus je 10 Messungen gemittelten Spannungs-Dehnungskurven an reinem PC und PC-Composites mit je 0,5 gew% unmodifizierten bzw. modifizierten CNTs weisen alle ein ähnliches Fließverhalten auf. Der E-Modul nimmt mit dem Einbringen von CNTs geringfügig zu, ebenso zeigen die Composites höhere Werte für die obere und untere Streckgrenze, wobei die auf dem plasmamodifizierten Material basierenden Composites jeweils um etwa 4 MPa höhere Werte aufwiesen. Ferner war für diese auch eine um etwa 5 MPa höhere Bruchspannung zu verzeichnen als im unmodifizierten Fall. Grund für diese Zunahme in den mechanischen Kennwerten ist die verbesserte Phasenadhäsion und Dispersion im Falle der modifizierten CNTs, die sich vor allem auch in einer höheren Bruchdehnung bemerkbar macht, welche üblicherweise, d.h. bei Zugabe unmodifizierter CNTs v.a. in Konzentrationen oberhalb der Perkolationsschwelle signifikant abnimmt [181, 182]. Die verbesserten Eigenschaften blieben auch bei höheren CNT-Konzentrationen erhalten.

Bei den beobachteten und gemessenen Effekten ist jedoch zu berücksichtigen, dass aufgrund der Eindringtiefe des Plasmas trotz der beidseitigen Behandlung vermutlich nur etwa 50-66 % des Volumens des Bucky Papers modifiziert wurden. Es ist daher zu erwarten, dass im Falle der Verarbeitung ausschließlich modifizierter CNTs die Effekte noch ausgeprägter sind.

### 4.3.3.3 CNT-Polyamid-6-Composites

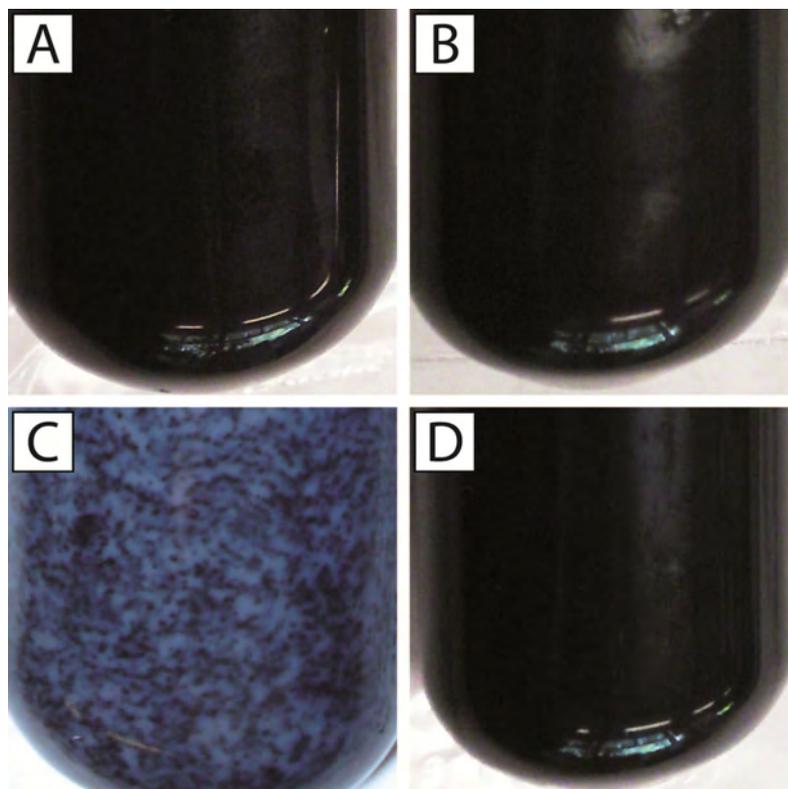
Auch zur Herstellung von CNT-Polyamid-6-Composites wurden Bucky Papers eingesetzt. Diese wurden aus FutureCarbon-Material (MWNTs purified) mit einem Durchmesser von 140 nm und einer Dicke von ca. 15  $\mu\text{m}$  hergestellt. Es wurden drei unterschiedliche Behandlungen gewählt:

- Generierung einer hohen Anzahl von *dangling bonds* sowie Epoxy- Ether- und Estergruppen  
Parameter: Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei hohem Druck; Ar-Fluss=45,1 sccm, O<sub>2</sub>-Fluss=0,9 sccm, 970  $\mu\text{bar}$  Druck (vgl. Abschnitte 4.1.5.1, 4.1.5.2 und 4.1.5.3)
- Generierung eines hohen Anteils an Alkoholgruppen und Carboxylgruppen  
Parameter: Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma bei niedrigem Druck; Ar-H<sub>2</sub>O-Fluss=16 sccm, 120  $\mu\text{bar}$  Druck (vgl. Abschnitt 4.1.6)
- Generierung von Aminogruppen  
Parameter: NH<sub>3</sub>-Plasma; NH<sub>3</sub>-Fluss=25 sccm, ca. 60  $\mu\text{bar}$  Druck (vgl. Abschnitt 4.1.8)

In allen Fällen wurden die Proben beidseitig für je 5 Minuten bei 20 W Leistung behandelt, so dass aufgrund der geringen Dicke der Bucky Papers von einer Behandlung des gesamten Volumens ausgegangen werden konnte.

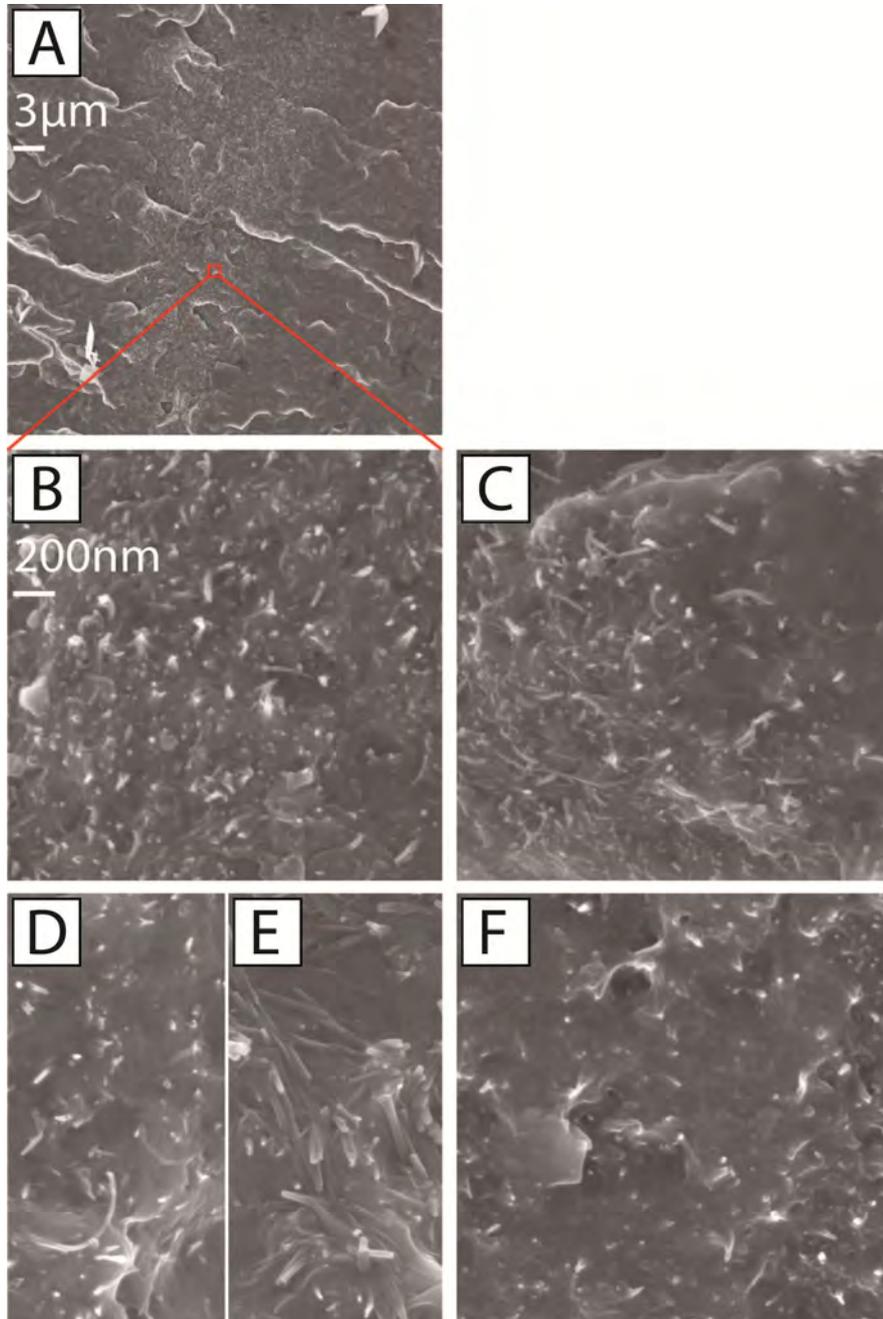
Während im Falle des Ar/O<sub>2</sub>-Plasma vor allem die oberflächengebundenen Radikale eine Möglichkeit zur Wechselwirkung bieten sollten, können die bei der Ar-H<sub>2</sub>O-Behandlung generierten Alkoholgruppen mit dem im Polymersystem enthaltenen Isocyanat reagieren. Die Aminofunktionalisierung wurde ausgewählt, da Aminogruppen nicht nur mit dem Isocyanat reagieren, sondern auch an der Polymerisationsreaktion selbst teilhaben können. Das  $\epsilon$ -Caprolactam eignete sich im flüssigen Zustand, und zwar ab Temperaturen von 80°C, gut zur Dispersion der CNTs; vermutlich aufgrund seiner Strukturähnlichkeit zum  $\gamma$ -Lactam NMP.

Die eingesetzte Konzentration von ca. 0,33 gew% CNTs ergab makroskopisch homogen schwarze Composites mit unbehandelten wie auch behandelten CNTs, jedoch mit einer einzigen Ausnahme: die Ar-H<sub>2</sub>O-plasmabehandelten CNTs hatten ein schwarz-grau geflecktes Composite zur Folge wie die Fotografien in Abb. 4-37 zeigen. Der Grund hierfür ist vermutlich der vergleichsweise hohe Anteil an Carboxylgruppen auf den CNTs, die prozessbedingt beim Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma neben den Alkoholgruppen stark begünstigt werden (vgl. Abschnitt 4.1.6). Diese stören jedoch aufgrund ihres pKs-Wertes, d.h. ihres acidischen Charakters, die Polymerisation lokal, so dass offenbar eine gewisse Entmischung stattfindet.



**Abb. 4-37: CNT-PA6-Composites mit 0,33 gew% unbehauelter (A), Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehauelter (B), Ar-H<sub>2</sub>O-plasmabehauelter (C) oder NH<sub>3</sub>-plasmabehauelter (D) CNTs**

Um weitere Erkenntnisse über die Dispersion der CNTs im Polyamid zu erhalten, wurden REM-Aufnahmen an Kryobrüchen dieser Proben angefertigt (vgl. Abb. 4-38). Den Aufnahmen zu Folge konnte mit den eingesetzten Verarbeitungsparametern noch keine perfekte Dispersion der CNTs in der Matrix erreicht werden.



**Abb. 4-38:** REM-Aufnahmen an Kryobrüchen der CNT-PA6-Composites mit unbehandelten (A, B), Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehandelten (C), Ar-H<sub>2</sub>O-plasmabehandelten (D, E) und NH<sub>3</sub>-plasmabehandelten (F) CNTs. Der Massstab der Aufnahmen (C)-(F) entspricht dem der Aufnahme (B)

Im Falle der Verwendung unbehandelter, Ar/O<sub>2</sub>- oder Ar-H<sub>2</sub>O-plasmabehandelter CNTs sind jeweils aus den Bruchflächen herausstehende CNTs zu erkennen (vgl. Abb. 4-38B/C/D), in letzterem Falle sind sogar CNTs ohne merkliche Phasenadhäsion erkennbar (vgl. Abb. 4-38E),

was nochmals den schon o.g. Einfluss der Carboxylgruppen verdeutlicht. Im Falle der Verarbeitung  $\text{NH}_3$ -plasmabehandelter CNTs dagegen ist auffällig, dass kaum CNTs aus den Bruchflächen herausstehen (vgl. Abb. 4-38F). Dies ist ein Indiz für eine besonders gute Phasenadhäsion, da offenbar ein gemeinsames Materialversagen von Matrix und CNTs stattfindet. Diese liegt vermutlich in der hohen Kompatibilität der im  $\text{NH}_3$ -Plasma erzeugten Aminogruppen mit dem Polymerisationsmechanismus begründet und könnte deutliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften mit sich bringen.

Aufgrund der durch die Anwesenheit der CNTs gesteigerten Viskosität, welche durch die schnelle Reaktion, in der die CNTs möglicherweise als Kristallisationskeime fungieren, rasch anstieg, wiesen die hergestellten CNT-Polyamid-Proben Lunker (Kavitäten) durch eingeschlossene Luftbläschen auf, so dass keine mechanische Prüfung (beispielsweise mittels dynamisch mechanisch thermischer Analyse – DMTA) vorgenommen werden konnte. Analog hergestellte Proben reinen Polyamids waren jedoch frei von Lunkern. Dies ist ein häufiges Problem in Gußverfahren wie dem vorliegenden (Gußpolyamid) und kann nur durch aufwendige Optimierung des verwendeten Polymersystems, d.h. der Gehalte an Aktivator und Katalysator, sowie der Misch- und Verarbeitungsmethode behoben werden.

Leitfähigkeitsmessungen an den Composites ergaben erwartungsgemäß noch keine messbare Leitfähigkeit. Über diese ist bei CNT-Polyamid-Composites bisher erst ab Konzentrationen  $> 1\text{--}2 \text{ gew}\%$  berichtet worden [183].

### **4.3.3.4 Zusammenfassende Bewertung der Compoundierungsversuche**

In den Compoundierungsversuchen konnte gezeigt werden, dass die Werkstoffeigenschaften von CNT-Polymercomposites mittels Plasma-Oberflächenmodifizierung sowohl gegenüber unmodifiziertem als auch zum Teil gegenüber nasschemisch modifiziertem Material verbessert werden konnten. Entsprechende Tendenzen waren sowohl für die Leitfähigkeit als auch für die mechanischen Eigenschaften erkennbar. Die hier dargestellten Ergebnissen machen bereits deutlich, dass v.a. eine schonende Plasmamodifizierung (beispielsweise mittels  $\text{Ar-H}_2\text{O}$ - oder  $\text{NH}_3$ -Plasma) aufgrund des weitgehenden Erhalts der CNT-Integrität die Dispersion begünstigen und Eigenschaften in das Composite einführen (Leitfähigkeit) oder verbessern (mechanische Eigenschaften) kann. Voraussetzung hierfür ist eine entsprechende Kompatibilität der plasmagenerierten funktionellen Gruppen mit der Matrix bzw. dem Reaktionsmechanismus. Dennoch machen die hier vorgestellten Ergebnisse mit ihren bisher relativ geringfügigen Verbesserungen deutlich, dass eine weiterführende Optimierung der Dispersion der (mo-

difizierten) CNTs in Dispersionsmittel allgemein und in polymeren Matrices im Besonderen der entscheidende Faktor bei der wirkungsvollen Eigenschaftskombination von CNTs und Matrix ist.

Die angesprochene Kompatibilität von Oberflächenfunktionalitäten und Matrix bzw. Reaktionsmechanismus konnte in allen verwendeten Polymersystemen erreicht werden. Im Falle der Epoxidharze liegt diese in Alkohol- bzw. Aminogruppen und erklärt so die für die Ar-H<sub>2</sub>O- bzw. NH<sub>3</sub>-Plasmabehandlung festgestellten höheren Leitfähigkeiten und Tendenzen zu besseren mechanischen Eigenschaften. Gleiches gilt beim Polycarbonat für die im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma generierten Estergruppen. Im Falle der aktivierten anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam bestätigte sich dies v.a. für die im NH<sub>3</sub>-Plasma generierten Aminogruppen. Da Aminogruppen jedoch, wie bereits in Abschnitt 4.2.2.2 erwähnt, aufgrund ihrer Oxidationsneigung nicht lange beständig sind, eignet sich eine NH<sub>3</sub>-Plasmabehandlung eher im Fall einer direkten Verarbeitung. Die im Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma generierten Alkoholgruppen haben zwar ebenfalls potentiell eine hohe Kompatibilität zum Reaktionsmechanismus, jedoch überwog bei dieser Behandlung offenbar der störende Effekt der in gleichem Zug generierten Carboxylgruppen. Durch eine nach die Plasmabehandlung geschaltete nasschemischen Weiterreaktion (vgl. Abschnitt 4.3.1.2) könnte jedoch der Gehalt an störenden Carboxylgruppen reduziert und so eine geeignete Ausrüstung mit deutlich höherer Lagerfähigkeit erreicht werden.

Hier sind ebenso weiterführende Versuche wie beispielsweise hinsichtlich der Optimierung des Prozesses zur Vermeidung von Lunkern und Verbesserung der Dispersion notwendig. Erst dann kann auch eine Strukturaufklärung am Composite stattfinden und durch den Vergleich mit konventionellen Additiven der Einfluss der (modifizierten) CNTs auf die Kristallinität teilkristalliner Polymere bestimmt werden. Durch den Vergleich von Proben von jeweils gleicher Kristallinität mit (a) Additiv, (b) unmodifizierten CNTs und (c) plasmamodifizierten CNTs, könnten die mechanischen Eigenschaften so (a) einem kristallinitätsbedingten Anteil, (b) einem geometriebedingten Anteil (aufgrund des Aspektverhältnisses der CNTs) sowie (c) einem zusätzlich zu (b) wirkenden Anteil aufgrund der durch veränderte Oberflächenchemie bewerkstelligten Faser-Matrix-Haftung zugeordnet werden.



# 5

## Zusammenfassung und Ausblick

---

### 5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich Prozesse entwickelt werden, um Carbon Nanotubes mittels technischer Niederdruckplasmen mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalitäten auszurüsten. Die dabei erarbeiteten wesentlichen Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden.

#### (1) Grundlegende Erkenntnisse zur Plasmamodifizierung von CNT-Materialien

- Der Einfluss des Bucky Paper-Herstellungsverfahrens auf deren Elementzusammensetzung an der Oberfläche lässt sich über die Verwendung von Stammdispersionen weitgehend ausschließen.
- Bucky Papers aus (MWNT-) Materialien verschiedener Hersteller können unterschiedliche Elementzusammensetzungen, v.a. bezüglich des Sauerstoffgesamtgehalts, aufweisen. Diese sind auf unterschiedliche Herstellungs- und/oder Aufreinigungsverfahren (Materialqualitäten) zurückzuführen.
- Diese Materialunterschiede haben eine geringfügig unterschiedliche Suszeptibilität hinsichtlich der Plasmabehandlung und dementsprechend leicht variierende Behandlungsergebnisse zur Folge.
- Die nach der Plasmamodifizierung bei ESCA/XPS-Untersuchungen unterschiedlicher Materialtypen (SWNTs gegenüber MWNTs) festzustellenden signifikanten Unterschiede konnten auf den unterschiedlichen molekularen Aufbau (SWNTs einwandig, MWNTs mehrwandig) und die verwendete Messmethode (ESCA/XPS) zurückgeführt werden.

## (2) Steuerung der Benetzbarkeit mittels Plasmamodifizierung

- Die Benetzbarkeit von Bucky Papers mit Wasser kann durch Behandlung in sauerstoffhaltigen Plasmen signifikant verbessert und über den Parameter Behandlungsdauer von ursprünglich ca. 130° Wasserkontaktwinkel bis zu spontaner Benetzung eingestellt werden.
- Mittels Fluor-Plasmapolymerbeschichtung können superhydrophobe Eigenschaften erreicht werden.
- Die erzielten Benetzungsveränderungen haben über einen Monat hinweg ausreichende Alterungs- und Medienbeständigkeit (gegenüber gängigen Lösemitteln).

## (3) Gezielte plasmachemische Generierung bestimmter funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der CNTs

Hinsichtlich der gezielten Generierung funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der CNTs standen aufgrund ihrer hohen Eignung für weiterführende chemische Reaktionen sauerstofffunktionelle Gruppen wie Alkohol- und Carboxylgruppen sowie Aminogruppen im Fokus der Arbeit. Mittels sauerstoffhaltigen Prozessgasmischungen konnten unterschiedliche Verteilungen sauerstofffunktioneller Gruppen wie Alkohol-, Epoxy-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl- und Estergruppen erzielt werden. Im Einzelnen sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

- Mit Behandlungen in reinen Sauerstoffplasmen und Behandlungsdauern von 10 Minuten lassen sich bevorzugt Keto- und Aldehydgruppen generieren.
- Bei Behandlungen in Ar/O<sub>2</sub>-Plasmen ist
  - mit abnehmendem Druck (hier minimal 260 µbar) eine anteilmäßige Zunahme der Alkoholgruppen zu verzeichnen.
  - mit zunehmendem Druck (hier maximal 970 µbar) eine anteilmäßige Zunahme an Epoxy- und Estergruppen sowie eine signifikant höhere und mit zunehmender Behandlungsdauer steigende Anzahl an *dangling bonds* festzustellen. Dies konnte auf die zunehmende Generierung von Ozon und dessen Reaktion mit den CNTs (Criegee-Mechanismus) zurückgeführt werden.
- Behandlungen in Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmen
  - ermöglichen eine mit abnehmendem Druck (hier minimal 120 µbar) in zunehmendem Maße bevorzugte Generierung von Alkohol- und Carboxylgruppen auf um 50% bis 500% höhere Werte als bei entsprechender Behandlung im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma.

- erreichen geringfügig geringere Sauerstoffgesamtgehalte, jedoch ohne messbare Generierung von *dangling bonds* und unter Erhalt der CNT-Integrität.
- *Dangling bonds* werden durch die Beimischung von Wasserstoff oder Wasserdampf zum Prozessgas (hier untersucht: Ar/O<sub>2</sub>, Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> und Ar-H<sub>2</sub>O) in geringerem Maße generiert und/oder effektiv abgesättigt.
- Mit Ammoniak-Plasmen konnten erfolgreich Aminofunktionalitäten an der Oberfläche von Bucky Papers und bis zu einer Tiefe von ca. 7 µm generiert werden.

#### **(4) Entwicklung von Methoden zum spezifischen Nachweis plasmagenerierter funktioneller Gruppen**

Zur Identifizierung und Quantifizierung der unterschiedlichen Gruppen wurde

- eine **neue Methode zum semi-quantitativen Nachweis** sauerstofffunktioneller Gruppen entwickelt und etabliert.
  - Diese Methode kombiniert erstmals unterschiedliche spezifische Gasphasenderivatisierungsmethoden und anschließende ESCA/XPS-Auswertung mit einer direkten Integration der so ermittelten Daten in Differenzspektren.
  - Sie liefert damit semi-quantitative Werte und Anhaltspunkte für die Zusammensetzung derivatisierbarer und nicht-derivatisierbarer sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf Kohlenstoffsubstraten, insbesondere auf CNTs.
  - Die dabei eingesetzten Derivatisierungsmethoden basieren auf der spezifischen Reaktion von TFAA mit Alkohol-, TFMPH mit Keto- und Aldehyd- bzw. TFE mit Carboxylgruppen.
  - Zur Durchführung der Derivatisierungen wurde ein beheizbarer Derivatisierungsreaktor, bei dem für alle Teile mit Medienkontakt hoch-beständige Materialien verwendet wurden, entworfen und gebaut.
  - Mit Hilfe dieser Quantifizierungstechnik konnte das Verständnis über die Mechanismen bei der Plasmafunktionalisierung von CNTs erheblich verbessert werden.
- mittels Fluoreszenzmarkierung mit Fluoresceinisothiocyanat die erfolgreiche Aminofunktionalisierung nachgewiesen und die Eindringtiefe der reaktiven Spezies des Ammoniakplasmas in Bucky Papers mittels Papierspaltung bestimmt. Derartig funktionalisierte CNT-Membranen eignen sich damit als Adsorptionsmembranen.

## (5) Reaktorentwicklung und Parameterübertragung zur Plasmamodifizierung von CNT-Pulvermaterialien

Zur Plasmamodifizierung von CNT-Pulvermaterialien wurden mehrere Reaktorgeometrien untersucht bzw. entwickelt:

- Im horizontalen Rohrreaktor und der Behandlung im Überstrom konnte keine ausreichend homogene Behandlung erreicht werden.
- Der vertikale zylindrische Fließbettreaktor zeigte eine deutlich homogenere Behandlung, jedoch übertrafen die Behandlungsergebnisse nicht die bereits in der Literatur an ähnlicher Geometrie erzielten Werte.
- Mittels Abgleich von **Strömungssimulation** und experimentellen Untersuchungen wurden **zwei konvexe Fließbettreaktorgeometrien entwickelt** (symmetrisch-konvex und asymmetrisch-konvex).
  - Beide konvexen Geometrien sorgen über einen deutlichen Geschwindigkeitsgradienten und sich ausbildender Wirbel für eine verbesserte Umwälzung der CNTs sowie eine höhere Verweilzeit dieser in der Plasmazone.
  - In der asymmetrisch-konvexen Geometrie wird durch eine Aufweitung der Strömungslinien die Verteilung der CNTs weiter begünstigt.
  - Mit den konvexen Fließbettreaktoren konnten erstmals mit einem industrierelevanten, in den Herstellungsprozess potentiell integrierbaren Reaktorkonzept vergleichbar hohe Funktionalisierungsdichten wie bei den Bucky Papers erzielt werden; und zwar bei gleichzeitiger Gewährleistung einer homogenen Behandlung.
  - Das Konzept des Fließbettreaktors als solches ist aus der chemischen Industrie bekannt, so dass bestehende Skalierungsregeln lediglich durch eine Skalierung des Plasmaprozesses ergänzt werden müssen.
- Die bei der Bucky Paper-Modifizierung erarbeiteten Prozessparameter wurden auf die Pulvermodifizierung übertragen und für diese optimiert.
  - Der zur Fluidisierung der CNTs nötige Prozessgasgesamtfluss und der Prozessdruck ergeben sich aus der eingesetzten Prozessgaszusammensetzung sowie dem verwendeten Material – genauer gesagt seiner Dichte und Partikelgrößenverteilung. Da eine Austragung des Materials verhindert werden muss, ist das Prozessfenster diesbezüglich sehr schmal.
  - Verbleibende Parameter sind die Behandlungsdauer sowie die Leistung.

- Längere Behandlungsdauern führen zunächst zu einer Steigerung der Funktionalisierungsdichte, bei längeren Zeiten jedoch aufgrund zunehmender Störung der Integrität der CNTs (Ätzen sauerstoffhaltiger Plasmen) wieder zu einer Abnahme.
- Gleiches ist für eine Steigerung der Leistung festzustellen. Aufgrund der schonenderen Verhältnisse im Ar-H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>-Plasma konnte dort die Leistung jedoch bis auf 40 W erhöht werden, während beim Ar/O<sub>2</sub>-Plasma 20 W das Optimum darstellten.
- Orientierende Versuche v.a. mit verschiedenen MWNT-Materialien bestätigten erneut die bereits erwähnte materialabhängige maximale Funktionalisierungsdichte und zeigten eine materialabhängige geringfügige Verschiebung des Prozessfensters. Die oben dargestellten Parameterabhängigkeiten zeigten sich jedoch materialunabhängig.

## **(6) Anwendung bzw. Weiterverarbeitung plasmamodifizierter CNT-Materialien in**

- a) Kopplungsreaktionen** aus der Biochemie, die erfolgreich auf plasmamodifiziertes CNT-Material angewandt wurden.
  - Über die reduktive Aminierung von Keto- und Aldehydgruppen bzw. die EDC-aktivierte Aminierung von Carboxylgruppen können diese im Rahmen des jeweiligen chemischen Umsatzes geblockt und zum Teil der Anteil zugänglicher Alkoholgruppen an der Oberfläche erhöht werden.
  - Die Steigerung der Homogenität der Oberflächenausrüstung beispielsweise hinsichtlich Alkoholgruppen kann über entsprechende (hetero-) bifunktionale Graftingsubstanzen erfolgen.
  - Mehrwertige (verzweigte) Graftingsubstanzen können dabei den Funktionalisierungsgrad weiter steigern.
  - In den durchgeführten Untersuchungen erwies sich die Zugänglichkeit der grafted Gruppen häufig als eingeschränkt. Abhilfe könnte hier eine Graftingsubstanz mit Spacergruppe sein.
- b) tensidfreien Dispersionen**, die mit unbehandeltem sowie unterschiedlich plasmamodifiziertem CNT-Material in verschiedenen polaren organischen Lösemitteln (als Dispersionsmittel) folgende Erkenntnisse lieferten:

- Die Güte der Dispersion kann auf ggf. vorhandene Strukturähnlichkeiten zwischen CNTs (disperse Phase) und Dispersionsmittel sowie auf die Oberflächenchemie, d.h. die Zusammensetzung der Oberflächenfunktionalitäten, zurückgeführt werden.
  - NMP und NEP konnten generell als geeignetes Dispersionsmittel identifiziert werden.
  - Für Dispersionen in DMF verbesserte insbesondere bei FutureCarbon-Material eine Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>- bzw. Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmabehandlung die Güte der Dispersion signifikant.
  - Mittels Ar-H<sub>2</sub>O-Plasma behandeltes FutureCarbon- oder Baytubes-Material konnte besser in THF dispergiert werden als das jeweilige unbehandelte oder Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehandelte Material.
- c) Polymercomposites**, die mittels Schmelzeextrusion bzw. in-situ-Polymerisation erzeugt wurden.
- Ar-H<sub>2</sub>O- und NH<sub>3</sub>-plasmabehandeltes Material zeigte aufgrund der Kompatibilität der so erzeugten Oberflächenfunktionalitäten mit dem Reaktionsmechanismus der Polymerisation verbesserte Leitfähigkeiten in Epoxidharzen bei zusätzlich geringfügig verbesserten mechanischen Eigenschaften.
  - Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehandeltes Material zeigte aufgrund der Kompatibilität der so erzeugten Estergruppen bei Schmelzeextrusion in Polycarbonat eine verbesserte Dispergierung und bessere mechanische Eigenschaften.
  - Bei der CNT-PA6-Composite-Erzeugung mittels in-situ-Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:
    - NH<sub>3</sub>-plasmabehandeltes Material ermöglicht aufgrund der Kompatibilität der Aminofunktionalisierung mit dem eingesetzten Aktivator (Diisocyanat) und der Propagationsreaktion selbst eine hohe Phasenadhäsion der CNTs zur Matrix.
    - Die mittels Ar-H<sub>2</sub>O-Plasmabehandlung generierten Carboxylgruppen stören hingegen die Polymerisation erheblich. Die Kompatibilität der in gleichem Zuge generierten Alkoholgruppen zum Aktivator könnte in Zukunft über eine Reduzierung des Einflusses der Carboxylgruppen mittels Graftings (s.o.) ausgenutzt werden und für eine bessere Phasenadhäsion der CNTs zur Matrix sorgen. Ar-H<sub>2</sub>O-

---

plasmabehandeltes Material hätte zudem den Vorteil einer längeren Lagerfähigkeit gegenüber der oxidationsanfälligen Aminofunktionalisierung.

Zusammenfassend ermöglichen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit die detaillierte semi-quantitative Analyse mit sauerstoffhaltigen Plasmen modifizierter CNT-Proben sowie, je nach Materialgeometrie und gewünschter Funktionalisierung, die Auswahl des geeigneten Reaktortyps und Prozessparametersatzes. Was das Ziel der bevorzugten Generierung von Alkohol-, Carboxyl- oder Aminogruppen auf CNTs betrifft, konnten hierfür geeignete Prozesse entwickelt werden. In den Anwendungsversuchen konnte gezeigt werden, dass über die gezielte Plasmafunktionalisierung von CNTs die Kompatibilität zu Dispersionsmitteln und insbesondere zu polymeren Matrices erhöht werden kann. Im letzteren Fall wurden so Verbesserungen in der Leitfähigkeit des Composites, der Phasenadhäsion und der mechanischen Eigenschaften erzielt.

## 5.2 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Plasmaprozessparameter und Prozesse sind gemäß obigen Ausführungen geeignet, um CNT-Material in unterschiedlichen Formen (Flachsubstrat oder Pulver) gezielt mit unterschiedlichen sauerstofffunktionellen Oberflächengruppen zu funktionalisieren. So kann in Zukunft, je nach gewünschter Anwendung, die Kompatibilität des CNT-Materials mit dem Verarbeitungsmedium oder im Falle von Adsorptionsmembranen mit einem Adsorptiv mittels einer gezielten Plasmamodifizierung erhöht werden. Die erarbeiteten Nachweisverfahren können dabei zur weiteren Optimierung der Prozesse und zur Kontrolle der Ausrüstungsqualität eingesetzt werden. Geeignete Derivatisierungsreagenzien vorausgesetzt, können diese Verfahren auch auf die Quantifizierung weiterer Oberflächenfunktionalitäten wie beispielsweise stickstofffunktionelle Gruppen erweitert werden.

Hinsichtlich der Prozessintegration stellen die konvexen Fließbettgeometrien ein aussichtsreiches Plasmareaktorkonzept dar, welches nicht nur auf industrielle Maßstäbe skaliert, sondern auch direkt mit einem zur CNT-Herstellung genutzten Fließbettreaktor kombiniert werden könnte. Da bei einer Skalierung des Plasmaprozesses die Leistungsdichte und die Elektronendichteverteilung konstant bleiben müssen, ist erstgenannter Wert aus eingespeister Leistung und Reaktorvolumen zu berechnen und letztgenannter am bestehenden Prozess zu ermitteln. Die Prozessparameter für den skalierten Prozess sind dann entsprechend anzupas-

sen. Bei der Integration in den Herstellungsprozess wären weiterhin Vorrichtungen zur automatischen Beschickung des Plasma-Fliessbettreaktors und Entnahme des modifizierten Materials zu ergänzen. Erste Möglichkeiten sind in der Literatur [56] bereits beschrieben und könnten auch in diesem Fall geeignet sein.

Die bisher noch eher geringen Verbesserungen der Eigenschaften der CNT-Polymer-Composites gegenüber dem reinen Matrixmaterial machen deutlich, dass die homogene Dispersion des Füll- oder Verstärkungsstoffes im Falle von Nano-Composites einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Composites hat. Dies schließt bei CNTs auch das Aufbrechen von Agglomeraten und die Stabilisierung der vereinzelt CNTs mit ein, da nur so auch ihr hohes Aspektverhältnis ausgenutzt werden kann. Obwohl die hier vorgestellten Funktionalisierungen die Dispergierbarkeit nachweislich fördern und darüber hinaus auch für eine Faser-Matrix-Haftung sorgen können, sind für eine wirkungsvolle Eigenschaftskombination von CNTs und Matrix weiterführende Optimierungen der Dispersion von modifizierten CNTs in Dispersionsmitteln oder polymeren Matrices entscheidend. Auf diese Weise können die Eigenschaften der CNTs und ihrer Modifizierungen schließlich wesentlich stärker zum Tragen kommen und neuartige multifunktionale Hochleistungspolymercomposites erzielt werden. Dies muss allerdings einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

# 6 Anhang

## 6.1 Auflistung von in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für Carbon Nanotube-Substrate

In näherer Ausführung und Ergänzung zu den bereits in Abschnitt 2.4.2 in Tabelle 2-2 aufgeführten Plasmaverfahren an Carbon Nanotubes gibt die nachfolgende Tabelle 6-1 einen erweiterten Überblick über die Literatur auf diesem Gebiet und nennt die wichtigsten Plasmaparameter und Ergebnisse.

**Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend)**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Material / Probe	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
Ar	DC CVD-Reaktor	DC-Plasma-Sputtering, 300–500V DC-Bias, 20–65sccm Ar, 0.666–1.33mbar	aligned MWNTs (tip-growth)	Endkappenöffnung; Ar schneller als H <sub>2</sub> , aber größere „Zerstörung“	AuBuchon [95]
Ar	Eigenbau, ICP (siehe Felten [116])	13.56MHz, 15W, 0.133mbar, 60s	MWNTs (Merco, 30-40% CNT-Gehalt)	Verbesserte Verteilung von Nanopartikeln	Felten [114]
Ar	Denton Magnetron Sputtering Anlage	RF-Plasma, 100W, 2.66×10 <sup>-3</sup> mbar, 600/1200s	MWNTs	Stärkeres Ätzen der CNTs als mit N <sub>2</sub> , Verschlechterung der Feldemissionseigenschaften	Gohel [96]
Ar	Parallelplatten Reaktor	13.56MHz, 50W, 20sccm Ar, 0.133mbar, 3min [99] bzw. 5min [98]	MWNTs (Industrial Techn. Research Institute, Taiwan)	Plasmaaktivierung mit anschließendem Grafting von GMA-IDA-Polymer & Nutzung als Templat für CdS-Nanokristalle [99] bzw. Grafting von Maleinsäureanhydrid & Einbettung in Epoxidharz [98]	Tseng [98, 99]

**Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend)**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Material / Probe	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
Ar	Technics 800-II Series Reactive Ion Etching System	13.56MHz, 200W, 25sccm, 5min (+30min post-treatment an Luft)	SWNTs (Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd, China; HCl/HNO <sub>3</sub> -Aufreinigung & Verarbeitung zu Bucky Paper)	Vinylimidazol-Grafting nach Plasmaaktivierung und Reaktion mit Luft	Yan [100, 101]
Ne/Xe	(keine Angabe, CCP)	250–300V DC-Puls-Plasma (10% duty cycle), 85wt% Ne 15wt% Xe, 13.3mbar	SWNTs (HiPCO)	Verbesserung der Stabilität bei Feldemission	Kim [97]
H <sub>2</sub>	(keine Angabe)	500V DC-Bias, 2mA, 35sccm H <sub>2</sub> , 0.666mbar, 300–600s	MWNTs	Plasmaätzen der Kohlenstoffschicht über Katalysatorpartikel in Endkappe	AuBuchon [102]
H <sub>2</sub>	DC CVD-Reaktor	DC-Plasma-Sputtering, 500V DC-Bias, 2mA, 35–70sccm H <sub>2</sub> , 0.666–1.33mbar, 45–60min	aligned MWNTs (tip-growth)	Endkappenöffnung. H <sub>2</sub> schonender aber langsamer als Ar	AuBuchon [95]
H <sub>2</sub>	Parallelplattenreaktor (Eigenbau, CCP)	13.56MHz, 200–300W, 10sccm, 1.5mbar, 0–2400s	MWNTs (Shenzhen Nanotech Port Co.)	Verbesserung der Feldemissionseigenschaften (höhere Rauigkeit, mehr Defekte, „Onions“)	Feng [104]
H <sub>2</sub>	(kein Angabe, ICP)	27.12MHz, 200W, 7×10 <sup>-1</sup> mbar, 5×60s	SWNTs (MER Corp.) auf 100mm <sup>2</sup> Al-Substrat	Endkappenöffnung bzw. Ätzen metallischer SWNTs	Hassanien [103]
H <sub>2</sub>	McCarroll Kavität	2.45GHz, 100W FWD (1W REV), Druckgradient von 6.67×10 <sup>-1</sup> bis 1.33×10 <sup>-3</sup> mbar, 30/90/300s	SWNTs (HiPCO Rice Univ.) auf CaF <sub>2</sub> -Substrat	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	Khare [109]
H <sub>2</sub>	McCarroll Kavität	2.45GHz, 70W FWD (48W REV), Druckgradient von 6.67×10 <sup>-1</sup> bis 1.33×10 <sup>-3</sup> mbar	SWNTs (HiPCO Rice Univ.) auf CaF <sub>2</sub> -Substrat	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	Khare [108]
H <sub>2</sub>	(keine Angabe, CCP)	13.6MHz, 200–300W, 10sccm H <sub>2</sub> , 1.5mbar [106] bzw. 2mbar [105], 10–40min, (60–150°C [105])	MWNTs (HNO <sub>3</sub> -Aufreinigung, Verarbeitung zu Paste)	Erhöhung des Anteils sp <sup>3</sup> -hybridisierten Kohlenstoffs, Anätzen der Oberfläche, Erzeugung von „lumps“ & „onions“; evtl. COO-Funktionalitäten via post treatment	Yu [105, 106]

**Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend)**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Material / Probe	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
H <sub>2</sub>	(keine Angabe)	RF, 30W, 1.33mbar, 180s	SWNTs	CH <sub>x</sub> (Leitfähigkeitsabnahme aufgrund Behandlung)	Zhang [107]
Ar/O <sub>2</sub>	ATMOS-System (Plasmat)	200W, 5000sccm (99% Ar, 1% O <sub>2</sub> ), 60s	MWNTs (Iljin Nano Tech Co., H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> -Aufreinigung)	Verarbeitung zu Epoxidharzkomposit, Verbesserung der mech. Eigenschaften v.a. bei plasmabeh. Material	Kim [110]
Ar/O <sub>2</sub> , Ar/CO <sub>2</sub>	Fließbett	27.12MHz, 250W, 20mbar, 150–1800s	MWNTs Pyrograf <sup>TM</sup> III (Appl. Sci. Inc.)	C–O, C=O(C–O–C), COO(C) (max. 5 at% O)	Bubert [56]
Ar/O <sub>2</sub> , Ar/CO <sub>2</sub>	Rütteltisch	27.12MHz, 80–150W, 0.1–40mbar, 300–3600s	MWNTs Pyrograf <sup>TM</sup> III (Appl. Sci. Inc.)	C–O, C=O(C–O–C), COO(C) (max. 14.5 at% O)	Bubert [56]
O <sub>2</sub>	(keine Angabe)	400W, 900s	MWNTs (Vacuum Metallurgical Co. Ltd., raw)	Amorpher Kohlenstoff (Zerstörung der CNTs)	Ago [118]
O <sub>2</sub>	Eigenbau, ICP (siehe Felten [116])	13.56MHz, 15W, 0.133mbar, 60s	MWNTs (Aufrocknung einer MWNT-Ethanol-Suspension auf Kohlenstofffilm auf Cu-Gitter)	Verbesserung der Haftung von Gold bzw. Nickel auf den CNTs	Bittencourt [113]
O <sub>2</sub>	Plasma Finish Model V15-G	13.56MHz, 120–180W, 100sccm O <sub>2</sub> , 0.6mbar, <1080s	MWNTs	Verbesserung der Benetzungseigenschaften	Chirila [112]
O <sub>2</sub>	Plasma Finish Model V15-G	MW-Plasma, 80–120W, 80sccm O <sub>2</sub> , 0.4mbar, 60–420s	MWNTs	Verbesserung der Benetzungseigenschaften	Chirila [112]
O <sub>2</sub>	Eigenbau, ICP	13.56MHz, 10–80W, 6.66×10 <sup>-2</sup> – 7.99×10 <sup>-1</sup> mbar, 15–1200s	MWNTs (Nanocyl, 60% purity) auf Tesafilm	C–O, C=O(C–O–C), COO(C)	Felten [116]
O <sub>2</sub>	Eigenbau, ICP (siehe Felten [116])	13.56MHz, 15W, 0.133mbar, 60s	MWNTs	Verbesserung der Haftung und Verteilung von Goldnanopartikeln auf der CNT-Oberfläche	Felten [115]
O <sub>2</sub>	Eigenbau, ICP (siehe Felten [116])	13.56MHz, 15W, 0.133mbar, 60s	MWNTs (Mercorp, 30-40% CNT-Gehalt)	C–O, C–O–C, verbesserte Haftung & Verteilung von Au-/Ag-/Ni-Nanopartikeln	Felten [114]
O <sub>2</sub>	(keine Angabe, ICP)	200W+100W Bias, 50sccm O <sub>2</sub>	Film vermutlich aus MWNTs	Plasmaätzen (Ätzrate 4nm/s)	Lu [119]
O <sub>2</sub>	Fließbett	RF-Plasma, 420s	MWNTs auf VGCFs (Vapor Grown Carbon Fibers)	Verbesserung der Abscheidung/Haftung von Palladium auf dem Substrat	Xia [117]

**Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend)**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Material / Probe	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
O <sub>2</sub>	ICP-Trommelreaktor (Eigenbau aus PMMA)	13.56MHz, 100–250W, 200V Bias, 80sccm O <sub>2</sub> , 0.1mbar, 60–300s	MWNTs (Organic Chemical Ltd. Co., China)	C=O, COO (max. 16.6 at% O)	Xu [184]
Luft	DBD Reaktor System (Arco-tec VB-A4)	Dielektrisch behinderte Entladung, 500W, 3–20kV, 25–50kHz	MWNTs (über DMF-Suspension als Film/eingetrockneter Tropfen)	Sauerstofffunktionelle Gruppen (< 23at% O)	Okpalugo [111]
CH <sub>3</sub> CHO	Eigenbau (basierend auf [121])	200kHz, 20W, 0.4mbar, 300s	aligned MWNTs (transferiert auf Tesafilm)	Amino-Dextran-FITC-Grafting auf erzeugte CHO-Gruppen	Chen [137]
H <sub>2</sub> O	(keine Angabe)	(keine Angabe)	aligned MWNTs (eingebettet in PS-Matrix, die nach Behandlung aufgelöst wird)	COOH (anschließend Grafting)	Chopra [120]
H <sub>2</sub> O	Eigenbau (siehe [121])	250kHz, 30W, 8.26×10 <sup>-1</sup> mbar, 1800s	aligned MWNTs (in PS-Matrix [122])	Endkappenöffnung & -funktionalisierung mit COO	Majumder [122] & Huang [123]
H <sub>2</sub> O [125] + O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> / Ar [124]	Unterwasser-mikroplasma (Eigenbau)	40kV, 15Hz, 100sccm (nur [124]), 60min	MWNTs [125] (Shenzhen Nanotech Port Co., China) sowie SWNTs [124, 125] (Sigma Aldrich Inc., USA)	C–OH, Durchblubbern von Gas erhöht die Ausbeute	Imasaka [124, 125]
Ar/N <sub>2</sub>	Surfaguide MW-Plasma (Eigenbau)	MW-Plasma (Afterglow), 400W, 1700sccm Ar + 50sccm N <sub>2</sub> , 120min	MWNTs	Polymergrafting nach Funktionalisierung (Auswertung bzgl. Aminen CNH <sub>x</sub> , Nitrilen C≡N, Amiden CNR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> und Oximen C=N–OH)	Ruelle [126]
N <sub>2</sub>	PECVD-Reaktor	RF-Plasma, 100–200W, 2.66×10 <sup>-6</sup> mbar	aligned MWNTs	Stickstoff-Dotierung (<13.7at% N) & Erzeugung von Radikalstellen, Reaktion dieser mit Luftsauerstoff (<21.7at% O)	Abbas [127]
N <sub>2</sub>	PECVD-Reaktor	MW-Plasma, 3100W, 50sccm N <sub>2</sub> , 900–1800s	MWNTs	Stickstoff-Dotierung von CNTs (Analyse mittels XPS, EELS & FTIR)	Chan [128]
N <sub>2</sub>	Eigenbau, ICP	13.56MHz, 1000W, -150 bis -20V DC-Bias, 1.33×10 <sup>-3</sup> mbar	MWNTs (bamboo-structure)	Endkappenöffnung ab 70eV Ionenbombardement	Cho [129]

**Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend)**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Material / Probe	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
N <sub>2</sub>	Eigenbau, CCP	13.56MHz, 200–300W, 10sccm, 1.5mbar, 0–2400s	MWNTs (Shenzhen Nanotech Port Co.)	Verbesserung der Feldemissionseigenschaften (höhere Rauigkeit, mehr Defekte, „Onions“)	Feng [104]
N <sub>2</sub>	Denton Magnetron Sputtering Anlage	RF-Plasma, 100W, 2.66×10 <sup>-3</sup> mbar, 600/1200s	MWNTs	Ätzen der CNTs, Dotierung mit Stickstoff, Verbesserung der Feldemissionseigenschaften	Gohel [96]
N <sub>2</sub>	McCarroll Kavität	2.45GHz, 100W, Druckgradient von 3.33×10 <sup>-1</sup> bis 1.33×10 <sup>-3</sup> mbar, 5/15/30/45/60/240 min	SWNTs	CN, N–H, H–N–H	Khare [130]
NH <sub>3</sub>	Eigenbau, ICP	13.56MHz, 10–80W, 6.66×10 <sup>-2</sup> – 7.99×10 <sup>-1</sup> mbar, 15–1200s	MWNTs (Nanocyl, 60% purity) auf Tesafilm	Auswertung hinsichtlich Aminen CNH <sub>x</sub> , Iminen C=N–R, Nitrilen C≡N, Amiden CNR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> und Imiden)	Felten [116]
NH <sub>3</sub>	Eigenbau, ICP (siehe Felten [116])	13.56MHz, 15W, 0.133mbar, 60s	MWNTs (Mercorp, 30-40% CNT-Gehalt)	Amine CNH <sub>x</sub> , unregelmäßige aktive Stellen für Entstehung von Gold-Clustern	Felten [114]
NH <sub>3</sub>	Eigenbau, CCP	13.56MHz, 200–300W, 10sccm, 1.5mbar, 0–2400s	MWNTs (Shenzhen Nanotech Port Co.)	Verbesserung der Feldemissionseigenschaften (höhere Rauigkeit, mehr Defekte, „Onions“)	Feng [104]
NH <sub>3</sub>	(keine Angabe, ICP)	RF, 25–100W	SWNTs (HiPCO Rice Univ.) auf CaF <sub>2</sub> -Substrat → „bucky film“	Nitrile C≡N und Amine CNH <sub>x</sub>	Khare [131]
NH <sub>3</sub>	McCarroll Kavität	2.45GHz, 100W, Druckgradient von 2.4×10 <sup>-1</sup> bis 1.33×10 <sup>-5</sup> mbar, 20/40/210min	SWNTs (HiPCO Rice Univ.) auf CaF <sub>2</sub> -Substrat → „bucky film“	Amine CNH <sub>x</sub>	Khare [131]
NH <sub>3</sub>	vermutlich DBD Reaktor System (Arco-tec VB-A4), siehe [111]	Dielektrisch behinderte Entladung	MWNTs (Sun Nanotech Co. Ltd., China)	C=O, C–O–C (11.5at% O) sowie pyridin- (5.5at% N) bzw. graphitähnliche Strukturen	Roy [132]

**Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend)**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Material / Probe	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	(keine Angabe)	MW-Plasma, 30W, 1sccm H <sub>2</sub> , 2.66mbar	SWNTs (Organic Chemistry Engineering Technology Center, China)	Beschichtung mit polaren stickstoff-funktionellen Gruppen	Wu [133]
NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Eigenbau (Kolben mit Magnetrührstab)	13.56MHz, 30W, 0.266mbar, 1800s	SWNTs (HiPCO, CNI)	vermutet: NH <sub>2</sub> , NH, H, N* (→ n-Halbleiter)	Utegulov [60]
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Eigenbau (siehe [121])	200kHz, 20W, 0.4mbar, 60s	aligned MWNTs (transferiert auf Tesafilm)	Grafting periodat-oxidierter Dextran-FITC-Ketten auf erzeugte NH <sub>2</sub> -Gruppen	Chen [137]
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N (Pyrral)	Eigenbau (vermutlich gleich [60])	13.56MHz, 15W, 0.3mbar, 0.3g Pulver	MWNTs (Pyrograf III PR-24-PS/PR24-HT, Appl. Sci. Inc.)	Plasmapolymerfilm	Shi [134]
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	Eigenbau, ICP	21MHz, 50–75W, 7sccm Ar + 1.2sccm C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , 0.213mbar, 60–90s	SWNTs	CF <sub>x</sub> Fluorpolymer, das mittels elektrischem Puls-Ätzen anschließend teilweise wieder entfernt wurde	Esplandiu [38]
CF <sub>4</sub>	Eigenbau, ICP	13.56MHz, 10–80W, 6.66×10 <sup>-2</sup> – 7.99×10 <sup>-1</sup> mbar, 15–1200s	MWNTs (Nanocyl, 60% purity) auf Tesafilm	CF <sub>x</sub> (Fluorpolymer oder halbionische u. kovalente CF-Funktionalisierung)	Felten [116]
CF <sub>4</sub>	Eigenbau, ICP (siehe Felten [116])	13.56MHz, 15W, 0.133mbar, 60s	MWNTs (Mercorp, 30-40% CNT-Gehalt)	CF <sub>x</sub> Fluorpolymer, verbesserte Verteilung von Nanopartikeln	Felten [114]
CF <sub>4</sub>	Eigenbau, CCP (AC-Hochspannungstrafo aus Neonröhre)	20kHz, 20W, 0.333mbar, 300s	MWNTs (Iljin Nano Tech, 95wt% purity)	CF <sub>x</sub> Fluorpolymer für Superhydrophobie	Hong [185, 186]
CF <sub>4</sub>	Vacutech reactive ion etcher	-400V–0V DC-Bias, 40sccm CF <sub>4</sub> , 60s	SWNTs (HiPCO CNI, als Bucky Paper)	CF <sub>x</sub> -Funktionalisierung (halbionische u. kovalente CF-Bindung sowie CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> für CF <sub>4</sub> )	Plank [187]
CF <sub>4</sub>	Vacutech reactive ion etcher	-300V DC-Bias, 20/40sccm, 1.5×10 <sup>-3</sup> / 1.96×10 <sup>-3</sup> mbar, 30/60/120s	SWNTs (HiPCO CNI, als Bucky Paper)	CF <sub>x</sub> -Funktionalisierung (halbionische u. kovalente CF-Bindung sowie CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> )	Plank [188]
CF <sub>4</sub>	(keine Angabe)	30V DC-Bias, 40sccm, 10/20/40/60s	SWNTs (HiPCO CNI)	1,2-Diaminoethan-Grafting nach CF <sub>x</sub> -Funktionalisierung (halbionische u. kovalente CF-Bindung)	Plank [189]

**Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend)**

Prozessgas	Reaktor-geometrie	Behandlungsparameter	Material / Probe	Funktionalisierung / Ergebnisse	Referenz
CF <sub>4</sub>	(keine Angabe)	13.56MHz, -200V Bias, 21sccm CF <sub>4</sub> , 1.33×10 <sup>-2</sup> mbar	SWNTs (CarboLex Inc., 50-70%C)	CF <sub>x</sub> , anschließendes Grafting mit aliphatischen Aminen	Valentini [190]
SF <sub>6</sub>	Vacutec reactive ion etcher	-400V–0V DC-Bias, 20sccm (SF <sub>6</sub> ), 60s	SWNTs (HiPCO CNI, als Bucky Paper)	CF <sub>x</sub> -Funktionalisierung (kovalente CF-Bindung sowie CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> für SF <sub>6</sub> )	Plank [187]
HMDSO	Eigenbau	13.56MHz, 30W, 0.266mbar, 1800s	SWNTs (HiPCO, CNI)	vermutet: Si–CH <sub>3</sub> (→ p-Halbleiter)	Utetulov [60]
Styrol	Eigenbau, ICP (siehe Felten [116])	13.56MHz, 15W, 0.133mbar, 60s	MWNTs (Mercoorp, 30-40% CNT-Gehalt)	PS-Plasmapolymer	Felten [114]

## 6.2 Arbeitsvorschriften – Standard Operating Procedures

In Ergänzung zu den Ausführungen in Abschnitt 3.6 sind in den folgenden Unterabschnitten detaillierte Arbeitsanweisungen für die einzelnen Derivatisierungs- und Propfungsreaktionen aufgeführt. Durch ihre schrittweise Abarbeitung können Fehler bei der Durchführung vermieden und reproduzierbare Ergebnisse gewährleistet werden.

### 6.2.1 Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid

#### Geräte, Materialien und Reagenzien

##### Geräte

- Vakuumrezipient (Rundboden-Kolben bzw. Kühlfalle mit NS45/40)
- Reservoir für Derivatisierungsreagenz (Rundboden-Messkolben mit NS29/32)
- Probenhalter
- Kühlfalle mit Flüssigstickstoff(LN<sub>2</sub>)-Dewargefäß
- Zweites kleines Dewargefäß oder Styroporbecher
- 2 Liftboys für kl. Dewargefäß/Styroporbecher bzw. Vakuumrezipienten
- Druckmessgerät (beispielsweise Konvektionspirani)
- Vakuumpumpe (beispielsweise 2-stufige Drehschieberpumpe, 4m<sup>3</sup>/h)
- Vakuumtrockenschrank
- Pipettierhilfe

### **Materialien**

- 1 Einmal-Pipettierspitze
- Korkring

### **Reagenzien / Chemikalien**

- Trifluoressigsäureanhydrid (CAS: 407-25-0)
- Nicht-fluoriertes Schliiffett mit möglichst geringem Dampfdruck, z.B. Apiezon T
- Argon (gasförmig)
- Flüssigstickstoff
- Vollentsalztes Wasser
- Hexan oder Heptan (techn.)
- Isopropanol (techn.)

### **Persönliche Schutzausrüstung**

- Laborkittel
- Schutzbrille
- Einmalhandschuhe
- Thermohandschuhe (Wärmeschutz)

### **Durchführung**

Die Ansätze sind jederzeit skalierbar. Pro Milliliter Reaktorvolumen werden 0,667 µl Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) benötigt.

### **Vorgehensweise**

1. Reinigung von Reservoir, Rezipient Probenhalter inkl. Schrauben und Reaktor (Edelstahlrohr mit angeschweißten Hülsenschliffen) durch Vorreinigung mit vollentsalztem Wasser im Ultraschallbad (15min), anschließendem Reinigung mit Isopropanol im Ultraschallbad (15min) und abschließender Abspülen mit Hexan oder Heptan.
2. Trocknung der Bauteile aus Punkt 1 im Vakuumtrockenschrank bei ca. 80°C und Unterdruck für mindestens 5h. Danach Bauteile mit Thermohandschuhen entnehmen und etwa bis auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
3. Reservoir mit Argongas befüllen (1 min) und abdecken bzw. verschließen (in vertikaler Position transportieren!).
4. Materialien und Reagenzien im Abzug beim Derivatisierungsreaktor vorbereiten. Proben in Probenhalter einhängen bzw. befestigen und Reaktor bis auf Rezipienten und Reservoir zusammensetzen.

5. Überprüfen, ob alle Ventile geschlossen sind. Beide Dewargefäße mit Flüssigstickstoff füllen, Kühlfalle in größeres Dewargefäß eintauchen, das kleinere gefüllte Dewargefäß/Styroporbecher bereithalten.
6. Drehschieberpumpe anschalten. Druckmessgerät anschalten.
7. Hülsenschliffe für Reservoir und Rezipient mit Schliff fett ein fetten. Bei hoher Viskosität kann durch leichtes Erhitzen mittels Heißluftpistole eine gleichmäßigere Verteilung erreicht werden.
8. Rezipienten (mit Proben in Probenhalter) montieren, mit Schliffklammer fixieren, Korkring unterlegen und mit Liftboy sichern.
9. Geeignete Menge Derivatisierungsreagenz (Trifluoressigsäureanhydrid) mit Pipettierhilfe in Reservoir füllen
10. Reservoir montieren, mit Schliffklammer fixieren und mittels Liftboy kleines Dewargefäß / Styroporbecher soweit unter das Reservoir fahren, dass die unteren 15mm im Flüssigstickstoff eingetaucht sind. Warten bis das Derivatisierungsreagenz ausgefroren ist (mind. 15min, LN<sub>2</sub>-Füllstand regelmäßig kontrollieren!).
11. Pumpenventil öffnen (Hebel umlegen). Absperrventile zum Rezipienten und zum Reservoir nacheinander langsam öffnen. Evakuieren, bis Druckanzeige unter  $1 \times 10^{-2}$  mbar gefallen ist.
12. Pumpenventil und Absperrventil zum Druckmessgerät schließen. Absperrventile zwischen Rezipient und Reservoir bleiben offen! Pumpe abstellen, kleines Dewargefäß/Styroporbecher entfernen.
13. Aufbau über Nacht (ca. 12h) an Raumtemperatur stehen lassen.
14. Nach Ablauf der Reaktion Dewar an Kühlfalle wieder mit Flüssigstickstoff füllen und Pumpe wieder einschalten.
15. Pumpenventil und Absperrventile öffnen. Reservoir und Rezipient mindestens 1h bei einem Druck  $< 1 \times 10^{-2}$  mbar evakuieren, um physisorbierte Moleküle zu entfernen.
16. Anschließend Pumpenventil schließen und Reaktor über langsames Öffnen des Belüftungsventils wieder auf Atmosphärendruck bringen.
17. Probenhalter aus Rezipient entnehmen und Proben abgedeckt zur ESCA/XPS-Analyse geben.
18. Bauteile nach Punkten 1 und 2 reinigen und trocknen sowie anschließend wieder zusammensetzen.

## 6.2.2 Derivatisierung mit Trifluormethylphenylhydrazin

### Geräte, Materialien und Reagenzien

#### Geräte

Die erforderlichen Geräte entsprechen denen in Abschnitt 6.2.1, jedoch wird keine Pipettierhilfe benötigt. Dafür ist zusätzlich eine Temperierung in Form eines Wasser- oder Ölbad, welches Rezipient, Reservoir sowie die sie verbindenden Verrohrungen und Ventile einschließt, oder aber in Form eines mittels Heizpatrone und -körper sowie geeigneter Luftumwälzung temperierten Reaktorgehäuses.

#### Materialien

- Analysenwaage
- Spatel
- 2 Korkringe

#### Reagenzien / Chemikalien

- 4-Trifluoromethylphenylhydrazin (CAS: 368-90-1)
- Nicht-fluoriertes Schliiffett mit möglichst geringem Dampfdruck, z.B. Apiezon T
- Argon (gasförmig)
- Flüssigstickstoff
- Vollentsalztes Wasser
- Hexan oder Heptan (techn.)
- Isopropanol (techn.)

#### Persönliche Schutzausrüstung

- Laborkittel
- Schutzbrille
- Einmalhandschuhe
- Thermohandschuhe (Wärmeschutz)

#### Durchführung

Die Ansätze sind jederzeit skalierbar. Pro Milliliter Reaktorvolumen wird 1 mg Trifluormethylphenylhydrazin (TFMPH) benötigt.

#### Vorgehensweise

1. Reinigung von Reservoir, Rezipient Probenhalter inkl. Schrauben und Reaktor (Edelstahlrohr mit angeschweißten Hülsenschliffen) durch Vorreinigung mit vollentsalz-

- tem Wasser im Ultraschallbad (15min), anschließendem Reinigung mit Isopropanol im Ultraschallbad (15min) und abschließender Abspülen mit Hexan oder Heptan.
2. Trocknung der Bauteile aus Punkt 1 im Vakuumtrockenschrank bei ca. 80°C und Unterdruck für mindestens 5h. Danach Bauteile mit Thermohandschuhen entnehmen und etwa bis auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
  3. Reservoir mit Argongas befüllen (1 min) und abdecken bzw. verschließen (in vertikaler Position transportieren!).
  4. Materialien und Reagenzien im Abzug beim Derivatisierungsreaktor vorbereiten. Proben in Probenhalter einhängen bzw. befestigen und Reaktor bis auf Rezipienten und Reservoir zusammensetzen.
  5. Überprüfen, ob alle Ventile geschlossen sind. Beide Dewargefäße mit Flüssigstickstoff füllen, Kühlfalle in größeres Dewargefäß eintauchen, das kleinere gefüllte Dewargefäß/Styroporbecher bereithalten.
  6. Drehschieberpumpe anschalten. Druckmessgerät anschalten.
  7. Hülsenschliffe für Reservoir und Rezipient mit Schliff fett einfetten. Bei hoher Viskosität kann durch leichtes Erhitzen mittels Heißluftpistole eine gleichmäßigere Verteilung erreicht werden.
  8. Rezipienten (mit Proben in Probenhalter) montieren, mit Schliffklammer fixieren, Korkring unterlegen und mit Liftboy sichern.
  9. Geeignete Menge Derivatisierungsreagenz (Trifluormethylphenylhydrazin) mit Spatel entweder direkt in das Reservoir abwiegen (in Korkring auf Laborwaage stehend) oder unter Verwendung von Wägebepapier mit anschließender Überführung in das Reservoir.
  10. Reservoir montieren, mit Schliffklammer fixieren und mittels Liftboy kleines Dewargefäß / Styroporbecher soweit unter das Reservoir fahren, dass die unteren 15mm im Flüssigstickstoff eingetaucht sind. Warten bis das Derivatisierungsreagenz ausgefroren ist (mind. 15min, LN<sub>2</sub>-Füllstand regelmäßig kontrollieren!).
  11. Pumpenventil öffnen (Hebel umlegen). Absperrventile zum Rezipienten und zum Reservoir nacheinander langsam öffnen. Evakuieren, bis Druckanzeige unter  $1 \times 10^{-2}$  mbar gefallen ist.
  12. Pumpenventil und Absperrventil zum Druckmessgerät schließen. Absperrventile zwischen Rezipient und Reservoir bleiben offen! Pumpe abstellen, kleines Dewargefäß/Styroporbecher entfernen.

13. Reservoir, Rezipient und alle sie verbindenden Teile auf 80°C temperieren.
14. Aufbau über Nacht (ca. 12h) bei 80°C stehen lassen (Aufbau muss gesichert sein, so dass keine Gefahr z.B. bei Fehlfunktion der Temperierung entstehen kann!).
15. Nach Ablauf der Reaktion, Absperrventil am Reservoir schließen und Reservoir vorsichtig (mit Thermohandschuhen) demontieren, darin ggf. enthaltene Reste entsorgen. Dewar an Kühlfalle wieder mit Flüssigstickstoff füllen und Pumpe wieder einschalten.
16. Pumpenventil und Absperrventile (bis auf das am Reservoir) öffnen. Rezipient und Verrohrung mindestens 1h bei einem Druck  $<1 \times 10^{-2}$  mbar evakuieren, um physisorbierte Moleküle zu entfernen.
17. Anschließend Pumpenventil schließen und Reaktor über langsames Öffnen des Belüftungsventils wieder auf Atmosphärendruck bringen.
18. Probenhalter aus Rezipient entnehmen und Proben abgedeckt zur ESCA/XPS-Analyse geben.
19. Bauteile nach Punkten 1 und 2 reinigen und trocknen sowie anschließend wieder zusammensetzen.

### **6.2.3 Derivatisierung mit Trifluorethanol**

#### **Geräte, Materialien und Reagenzien**

##### **Geräte**

Die erforderlichen Geräte entsprechen denen in Abschnitt 6.2.1.

##### **Materialien**

- 3 Einmal-Pipettierspitzen
- Korkring

##### **Reagenzien / Chemikalien**

- Trifluorethanol (CAS: 75-89-8)
- Pyridin (CAS: 110-86-1)
- Di-tert-Butylcarbodiimid (CAS: 691-24-7)
- Nicht-fluoriertes Schliff Fett mit möglichst geringem Dampfdruck, z.B. Apiezon T
- Argon (gasförmig)
- Flüssigstickstoff
- Vollentsalztes Wasser
- Hexan oder Heptan (techn.)

- Isopropanol (techn.)

**Persönliche Schutzausrüstung**

- Laborkittel
- Schutzbrille
- Einmalhandschuhe
- Thermohandschuhe (Wärmeschutz)

**Durchführung**

Die Ansätze sind jederzeit skalierbar. Pro Milliliter Reaktorvolumen werden 0,14 µl Trifluorethanol (TFE), 0,062 µl Pyridin sowie 0,05 µl Di-tert-Butylcarbodiimid benötigt.

**Vorgehensweise**

Die Vorgehensweise ist analog zu der in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen. Lediglich bei Punkt 9 sind geeignete Mengen der drei erforderlichen Substanzen unter jeweiliger Verwendung einer neuen Pipettierspitze einzufüllen.

## 6.2.4 Weiterreaktion von Keto- und Aldehydgruppen mittels reduktiver Aminierung

**Geräte, Materialien und Reagenzien****Geräte**

- 10 ml Schnappdeckelgläser
- Taumel-Rollenmischer
- Trockenschrank
- Keramikpinzette
- Pipettierhilfe

**Materialien**

- 3 Einmal-Pipettierspitzen

**Reagenzien / Chemikalien**

- 0,1 M Tris Puffer (CAS-Nr. 77-86-1), pH 8
- 0,1 M Ethanolamin(CAS-Nr. 141-43-5)-Lösung in 0,1 Natriumphosphat(CAS-Nr. 7601-54-9)-Pufferlösung
- 0,1 M Ethanolamin(CAS-Nr. 141-43-5)-Lösung in 0,1 M Tris Puffer (CAS-Nr. 77-86-1), pH 8,0

- 5 M Natriumcyanoborhydrid (CAS-Nr. 25895-60-7) in 1 M Natronlauge (CAS-Nr. 1310-73-2)
- Isopropanol p.a. (CAS-Nr. 67-63-0)
- Deionisiertes Wasser

### ***Persönliche Schutzausrüstung***

- Laborkittel
- Schutzbrille
- Säureschutzhandschuhe

### ***Durchführung***

Die Ansätze sind jederzeit skalierbar. Voraussetzung ist jedoch, dass die Probe in ausreichendem Maße von der Puffer-/Aminlösung umgeben ist. Es empfiehlt sich, höchstens 1-10 mg Probenmaterial pro Milliliter Lösung einzusetzen, d.h. bei einem Buckypaper mit 4,5 mg ergeben sich 5 ml.

### ***Vorgehensweise***

1. Probe und beispielsweise 5 ml 0,1 M Tris-Puffer in geeigneten Glasbehälter geben. Alternativ zu Tris kann eine 0,1 M Ethanolamin-Lösung in 0,1 M Natriumphosphat-Pufferlösung oder auch eine 0,1 M Ethanolamin-Lösung in 0,1 M Tris Puffer verwendet werden. Alle Lösungen sollten auf pH 8,0 eingestellt sein.
2. Im Abzug 10 µl 5 M Natriumcyanoborhydrid in 1 M Natronlauge pro ml der im ersten Schritt vorbereiteten Lösung zugeben. Anschließend Glasbehälter mit Schnappdeckel verschließen.
3. Für mindestens 15 Minuten bei Raumtemperatur auf dem Taumel-Rollenmischer im geschlossenen Abzug reagieren lassen.
4. Die Probe mit einer Pinzette aus dem Reaktionsgemisch entnehmen und mit deionisiertem Wasser vorsichtig abspülen. Abfälle entsprechend entsorgen (Cyanidabfälle). Probe im Trockenschrank trocknen.

## **6.2.5 Weiterreaktion von Carboxylgruppen mittels EDC-aktivierter Aminierung**

### **Geräte, Materialien und Reagenzien**

#### ***Geräte***

- 10 ml Schnappdeckelgläser
- Taumel-Rollenmischer

- Trockenschrank
- Keramikpinzette
- Pipette
- Pipettierhilfe

### **Materialien**

- Einmal-Pipettierspitzen

### **Reagenzien / Chemikalien**

- 0,1 M Ethanolamin-Lösung in 0,1 M MES Puffer, pH 4,7
- 0,1 M Tris-Lösung in 0,1 M MES Puffer, pH 4,7
- 0,1 M Tris-0,1 M-Ethanolamin-Lösung in 0,1 M MES Puffer, pH 4,7
- 1-Ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimid-Hydrochlorid (EDC-HCl) (CAS-Nr. 25952-53-8)
- Deionisiertes Wasser

### **Persönliche Schutzausrüstung**

- Laborkittel
- Schutzbrille
- Säureschutzhandschuhe

### **Durchführung**

Die Ansätze sind jederzeit skalierbar. Voraussetzung ist jedoch, dass die Probe in ausreichendem Maße von der Puffer-/Aminlösung umgeben ist. Es empfiehlt sich, höchstens 1-10 mg Probenmaterial pro Milliliter Lösung einzusetzen, d.h. bei einem Buckypaper mit 4,5 mg ergeben sich 5 ml.

Sollen mehrere Proben auf mit den gleichen Substanzen gepopft werden, empfiehlt es sich für eine bessere Reproduzierbarkeit, kurz vor Durchführung bereits die in nachfolgender Vorgehensweise unter Schritt 2 erwähnten 10 mg EDC-HCl pro Milliliter der einzusetzenden Gesamtlösung zuzugeben und zu vermischen.

### **Vorgehensweise**

1. Probe und beispielsweise 5ml 0,1 M Ethanolamin-Lösung in 0,1 M MES Puffer bei pH 4,7 in geeigneten Glasbehälter geben. Alternativ können 0,1 M Tris-Lösung in 0,1 M MES Puffer bei pH 4,7 oder 0,1 M Tris-0,1 M-Ethanolamin-Lösung in 0,1 M MES Puffer bei pH 4,7 verwendet werden.

2. Sofern nicht bereits vorab vorbereitet, 10 mg EDC-HCl pro ml der im ersten Schritt vorbereiteten Lösung zugeben. Anschließend Glasbehälter mit Schnappdeckel verschließen.
3. Für 2-4h bei Raumtemperatur auf dem Taumel-Rollenmischer im Abzug reagieren lassen.
4. Die Probe mit einer Pinzette aus dem Reaktionsgemisch entnehmen und mit deionisiertem Wasser gründlich und vorsichtig abspülen. Probe bei Bedarf im Trockenschrank trocknen lassen.

# 7 Verzeichnisse

---

## 7.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Außergewöhnliche Eigenschaften von Carbon Nanotubes (nach [1]) .....	20
Abb. 1-2: Schema zur Struktur der Arbeit .....	23
Abb. 2-1: Herleitung der Struktur von Carbon Nanotubes (nach [18]) .....	28
Abb. 2-2: Prinzip der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) .....	33
Abb. 2-3: Übersichtsspektrum einer verschmutzten Glasoberfläche (links) und chemische Verschiebung des C1s-Rumpfniveaus am Beispiel eines Detailspektrums von Polyethylenterephthalat (rechts) [Messdaten des Fraunhofer IGB] .....	34
Abb. 2-4: Wechselwirkungen an der Probenoberfläche durch auftreffende Elektronen .....	34
Abb. 2-5: Termschema der Energiezustände bei Raman- bzw. Rayleigh-Streuungen. Die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts (grün) kann bei der Raman-Streuung zum langwelligen (Stokes-Raman-Streuung, rot) oder kurzwelligen Spektralbereich (anti-Stokes-Raman-Streuung, blau) verschoben sein. $E_0$ , $S_0$ : elektronischer bzw. Schwingungsgrundzustand; $E_1$ , $S_1$ : 1. elektronischer- bzw. schwingungsangeregter Zustand; V: virtuelles Niveau .....	36
Abb. 2-6: Raman-Spektren unterschiedlicher CNT-Materialien und charakteristische Banden [22] .....	36
Abb. 2-7: Skizze zur Benetzungstheorie nach Young [51] .....	38
Abb. 2-8: Flächenblitz in Oklahoma 1978 (links) [53] und Polarlicht in Alaska (rechts) [54] .....	39
Abb. 2-9: Schematischer Aufbau eines Radiofrequenz-Niederdruckplasmareaktors und Charakteristika eines so erzeugbaren Plasmas .....	40

---

Abb. 2-10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Varianten der nasschemischen kovalenten Funktionalisierung von CNTs nach einer Carboxyl-Vorfunktionalisierung (nach [94]) .....	49
Abb. 2-11: Plasmareaktoren mit McCarroll Kavität von Khare et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [109, 130], Copyright 2002 American Institute of Physics bzw. Copyright 2005 American Chemical Society).....	55
Abb. 2-12: Reaktorkonzept mit Magnetrührstab (A) von Utegulov et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [60], Copyright 2005 American Institute of Physics) und Rütteltisch-Plasmareaktor (B) von Bubert et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [56], Copyright 2003 Elsevier) .....	56
Abb. 2-13: Trommelreaktor (A) von Brüser et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [55], Copyright 2004 Elsevier) und Fließbettreaktor (B) von Bubert et al. (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [56], Copyright 2003 Elsevier).....	57
Abb. 2-14: Fließbettreaktor von Park und Kim zur Behandlung von Polyethylen-Pulver (mit Genehmigung reproduziert und übersetzt aus [59], Copyright 1994 Springer Science + Business Media) .....	57
Abb. 2-15: Kohlenstoffdetailspektrum (C1s) aus ESCA/XPS-Untersuchung einer unbehandelten (schwarz) und einer plasmabehandelten (rot) CNT-Probe dargestellt mit einer exemplarischen Fitroutine der behandelten Probe mit acht Komponenten und linearem Untergrund.....	60
Abb. 3-1: Schritte in der Herstellung von Bucky Papers.....	65
Abb. 3-2: Parallelplattenreaktor zur Flachsubstratbehandlung, Foto (links) und schematisch (rechts).....	66
Abb. 3-3: Skizze des horizontalen Rohrreaktors .....	68
Abb. 3-4: Foto (links) und Skizze (rechts) des vertikalen zylindrischen Fließbettreaktors .....	69
Abb. 3-5: Foto (links) und Skizze (rechts) des symmetrisch-konvexen Fließbettreaktors mit Kennzeichnung seiner Charakteristika wie Prozessgaseinlass (1), erstem Strömungseinstellungsabschnitt (2), O-Ring-Dichtung zum ersten gläsernen Teilabschnitt des Verwirbelungs- und Plasmabehandlungsraums (3), zweitem gläsernen Teilabschnitt des Verwirbelungs- und Plasmabehandlungsraums mit Querschnittserweiterung (4), Querschnittsverjüngung (5), O-Ring-Dichtung (6) zum Gasabsaugungsabschnitt (7), Gasauslass (8), geerdeter (9) und RF-beaufschlagter (10) Elektrode und weiterer O-Ring-Dichtung (11).....	70

---

---

Abb. 3-6: Foto (links) und Skizze (rechts) des asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktors.....	71
Abb. 3-7: Kohlenstoffdetail-(C1s-)Spektrum einer unbehandelten CNT-Probe mit Komponentenfit.....	74
Abb. 3-8: Fotografie des verwendeten Raman/AFM-Meßsystems .....	75
Abb. 3-9: Schematische Darstellung des eingesetzten Derivatisierungsreaktors.....	76
Abb. 3-10: Schema zur Vorgehensweise bei den Derivatisierungen, der damit verbundenen ESCA/XPS-Analyse sowie der Erstellung aus Auswertung der Differenzspektren.....	77
Abb. 3-11: Reaktionsmechanismus bei der TFAA-Derivatisierung (nach [142]).....	79
Abb. 3-12: Reaktionsmechanismus bei der TFMPH-Derivatisierung (nach [142, 144]).....	79
Abb. 3-13: Reaktionsmechanismus bei der TFE-Derivatisierung (nach [142]).....	80
Abb. 3-14: Reaktionsmechanismus der reduktiven Aminierung mittels MEA/TRIS und NaCNBH <sub>3</sub> (nach [147]).....	81
Abb. 3-15: Reaktionsmechanismus der EDC-aktivierten Aminierung von Carboxylgruppen (nach [147]).....	82
Abb. 3-16: Vorgehensweise beim Amino-Nachweis mittels Fluoresceinisothiocyanat (FITC, links).....	83
Abb. 3-17: Vorgehensweise bei der CNT-Polyamid-6-Compositerstellung.....	86
Abb. 4-1: Struktur des Ergebnisteils mit Nennung der wesentlichen Abschnitte .....	88
Abb. 4-2: Raman-Übersichtsspektren an Nanocyl (schwarz), FutureCarbon raw (blau) und purified (rot) sowie Baytubes 150P-Material (grün) (Spektren wurden auf die G-Bande normiert).....	91
Abb. 4-3: Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff gemäß ESCA/XPS-Analyse an Bucky Papers aus MWNTs unterschiedlicher Hersteller (und Batches) vor (unbehandelt) und nach Plasmabehandlung (Ar/O <sub>2</sub> -20W-5min).....	92
Abb. 4-4: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse vor/nach Behandlung im Sauerstoffplasma (O <sub>2</sub> - Fluss = 42 sccm, 200 µbar Druck, 10 W Leistung).....	94
Abb. 4-5: ESR-Signal einer plasmabehandelten MWNT-Bucky Paper Probe (links) und zeitliche Abnahme der Spinzahl ermittelt durch eine Kinetikmessung (rechts) .....	96
Abb. 4-6: Änderung des Wasserkontaktwinkels und des Sauerstoffgesamtgehalts mit zunehmender Behandlungsdauer im Ar/O <sub>2</sub> -Plasma (450 µbar, 20 W).....	97
Abb. 4-7: Kontaktwinkelmessungen an einem fluorcarbon-plasmabeschichteten (A), einem unbehandelten (B) und einem (leicht) hydrophilierten (C) Bucky Paper.....	98

---

---

Abb. 4-8: Alterungsverhalten- bzw. Lösemittelstabilität einer Plasmabehandlung (Ar/O <sub>2</sub> -Plasma, 450 µbar, 20 W, 5 min) anhand des Sauerstoffgesamtgehalts .....	99
Abb. 4-9: ESCA/XPS-C1s-Detailspektren an Bucky Papers aus MWNT- (jeweils links) bzw. SWNT-Material (jeweils rechts) vor und nach Behandlung im Sauerstoffplasma (200 µbar, 10 W) für 10 s bzw. 10 min .....	105
Abb. 4-10: Reaktionen von Peroxi- und Alkoxiradikalen (nach [160]) .....	106
Abb. 4-11: ESCA/XPS-C1s-Detailspektren an Bucky Papers aus MPI/Sineurop-SWNT-Material nach jeweils 10 min Plasmabehandlung bei unterschiedlichem oxidativen Potential. Die graue gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich das Spektrum der entsprechenden unbehandelten Probe (intensitätsnormiert) .....	109
Abb. 4-12: Intensitäten der Emission bei 777,1 nm aufgenommen für Ar-, Ar/O <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -Plasmen bei 260 µbar (gefüllte schwarze Quadrate) bzw. 970 µbar (offene rote Quadrate) .....	112
Abb. 4-13: C1s-Kohlenstoffdetailspektren aus ESCA/XPS-Analyse an unbehandelter (grau) sowie bei 260 µbar (schwarz) bzw. 970 µbar (rot) für 10 s (durchgezogene Linien) bzw. 10 min (gepunktete Linien) behandelten Proben mit jeweils stärker ausgeprägter Schulter bei ca. 287 eV im Falle des höheren Drucks sowie einer für 10 min Behandlungsdauer generell breiteren Schulter aufgrund höheren Funktionalisierungsgrades .....	114
Abb. 4-14: Auftragung der Radikalzahl über der Behandlungsdauer im Ar/O <sub>2</sub> -Plasma bei 260 µbar (gefüllte schwarze Quadrate) bzw. 970 µbar (offene rote Quadrate) Prozessdruck, ermittelt aus ESR-Messungen .....	115
Abb. 4-15: ESCA/XPS-Spektren von Proben nach Ar/O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung bei 20 W und 260 µbar (obere Zeile) oder 970 µbar (untere Zeile) sowie 10 s (linke Spalte) bzw. 10 min (rechte Spalte) Behandlungsdauer. Die 8 Komponentenpositionen des Fits sind exemplarisch bezeichnet, die Insets zeigen entsprechende Differenzspektren mit den derivatisierbaren Anteilen an Alkohol- (hellblaue Fläche), Keto- und Aldehyd- (rote Fläche) und Carboxylgruppen (hellgrüne Fläche) .....	117
Abb. 4-16: ESCA/XPS-Spektren an Proben nach Behandlung im Ar/O <sub>2</sub> - bzw. Ar-H <sub>2</sub> O-Plasma bei 20 W und 970 µbar (A). (B-H) zeigen C1s Differenzspektren an Proben nach Behandlung unter Verwendung unterschiedlicher Prozessgasmischungen und -drücken und mit den derivatisierbaren Anteilen an Alkohol- (hellblaue Flächen), Keto- und Aldehyd- (rote Flächen) sowie Carboxylgruppen (hellgrüne Flächen) .....	122

---

---

Abb. 4-17: Ergebnisse der Raman-Analyse von Proben nach deren Behandlung bei 20 W Leistung, 970 $\mu$ bar Druck und 5 min Behandlungsdauer unter Verwendung unterschiedlicher Prozessgasmischungen. Gezeigt sind entsprechende D- und G-Bandenposition und D/G' Flächenverhältnisse gemessen mit zwei bzw. drei Lasern unterschiedlicher Wellenlänge (488 nm, 633 nm und 785 nm) im Vergleich zu einer unbehandelten Referenzprobe [176].....	124
Abb. 4-18: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen nach FITC-Markierung eines unbehandelten Bucky Papers (A) sowie eines $\text{NH}_3$ -plasmabehandelten Bucky Papers mit von (B) bis (E) zunehmender Tiefe bzw. zunehmenden Abstandes von der dem Plasma ausgesetzten Oberseite. Der Messbalken entspricht 20 $\mu$ m (A) bzw. 50 $\mu$ m (B-E) .....	129
Abb. 4-19: ESCA/XPS-Spektren an Nanocyl MWNTs Batch B-Pulvermaterial vor und nach Behandlung im Sauerstoffplasma bei unterschiedlichen Leistungen bzw. Behandlungsdauer .....	131
Abb. 4-20: ESCA/XPS-Spektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im $\text{O}_2$ - (links) bzw. $\text{Ar/O}_2$ -Plasma (rechts) bei 20 W Leistung und 10 min Behandlungsdauer im vertikalen zylindrischen Fließbettreaktor .....	133
Abb. 4-21: Ergebnisse der Strömungssimulation am symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor. Die linke Hälfte des Reaktors zeigt den Verlauf der Strömungslinien, die rechte Hälfte das Geschwindigkeitsfeld.....	135
Abb. 4-22: Simulation der Gasströmung ohne Berücksichtigung von Partikeln (CNTs) bei jeweils 100 sccm Sauerstofffluss. Die jeweils linke Hälfte des Reaktors zeigt den Verlauf der Strömungslinien (runde Formen zeigen Wirbel an), die jeweils rechte Hälfte das Geschwindigkeitsfeld mit Werten zwischen minimal annähernd 0 m/s (blau) und maximal 4,1 m/s (rot).....	136
Abb. 4-23: Simulation der Gasströmung unter Berücksichtigung des Einflusses der CNTs bei jeweils experimentell ermitteltem nötigen Gasfluss und entsprechenden Drücken bzw. Ausströmgeschwindigkeiten. Die jeweils linke Hälfte des Reaktors zeigt den Verlauf der Strömungslinien (runde Formen zeigen Wirbel an), die jeweils rechte Hälfte das Geschwindigkeitsfeld mit Werten zwischen minimal annähernd 0 m/s (blau) und maximal 3,8 m/s (rot).....	138
Abb. 4-24: Simulation der Gasströmung unter Variation der Größe der isotropen Diffusion (Berücksichtigung der CNTs) und unter Verwendung experimentell ermittelter	

---

---

Randbedingungen (nötiger Gasfluss und resultierender Druck bzw. Ausströmgeschwindigkeit). Abgebildet sind jeweils der Verlauf der Strömungslinien (links) und das Geschwindigkeitsfeld (rechts).....	141
Abb. 4-25: Fotografie der sich im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor (links) bei den simulierten Randbedingungen ausbildenden „CNT-Wolke“ (Grenzbereich sichtbarer Agglomerate ist durch die weiße unterbrochene Linie angedeutet).....	142
Abb. 4-26: ESCA/XPS-Spektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im Ar/O <sub>2</sub> -Plasma (30 sccm/1,5 sccm) bei 20 W Leistung und 5 min Behandlungsdauer im symmetrisch-konvexen (links) bzw. asymmetrisch-konvexen (rechts) Fließbettreaktor.....	144
Abb. 4-27: ESCA/XPS-Spektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im Ar/O <sub>2</sub> -Plasma bei 20 W Leistung und 5/10/20 min Behandlungsdauer bzw. 50 W Leistung und 20 min Behandlungsdauer im zylindrischen Fließbettreaktor .....	145
Abb. 4-28: REM-Aufnahmen an vereinzelt SWNTs auf einem Wafer vor der Plasmabehandlung (A), sowie nach 30 s (B), 60 s (C) und 120 s (D) Einwirkungszeit eines Ar/O <sub>2</sub> -Plasmas bei 260 µbar Druck und 20W Leistung (mit Erlaubnis modifiziert aus [178]).....	147
Abb. 4-29: Raman-Übersichtsspektren einer SWNT-Probe vor Plasmaeinwirkung (schwarz) sowie nach 10 min im Ar/O <sub>2</sub> -Plasma bei 260 µbar Druck und 20 W Leistung (orange) im Vergleich zum Spektrum einer Carbon Black-Probe (grün). (mit Erlaubnis reproduziert aus [178]).....	148
Abb. 4-30: ESCA/XPS-C1s-Detailspektren an FutureCarbon MWNTs purified-Pulvermaterial nach Behandlung im Ar/O <sub>2</sub> -Plasma bei unterschiedlichen Flussraten, 20 W Leistung und 5 min Behandlungsdauer im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor .....	150
Abb. 4-31: ESCA/XPS-C1s-Detailspektrum nach Plasmabehandlung im Ar-H <sub>2</sub> O-Plasma (120 µbar, 20 W, 5 min) inkl. Komponentenfit (links) sowie nach Weiterreaktion (rechts) mittels reduktiver Aminierung unter Einsatz von Ethanolamin (MEA), Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) oder der Kombination beider.....	159
Abb. 4-32: ESCA/XPS-C1s-Detailspektrum nach Plasmabehandlung im Ar-H <sub>2</sub> O-Plasma (120 µbar, 20 W, 5 min) inkl. Komponentenfit (links) sowie nach Weiterreaktion (rechts) mittels EDC-aktivierter Aminierung unter Einsatz von Ethanolamin (MEA) bzw. der Kombination von Ethanolamin (MEA) und Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) ..	161

---

---

Abb. 4-33: REM-Aufnahmen von der Außenseite (links) und der Innenseite (rechts) eines plasmabehandelten (Ar/O <sub>2</sub> -Plasma, 500 µbar Druck, 20 W Leistung, Behandlungsdauer 2x 5 min) Bucky Papers.....	168
Abb. 4-34: Kohlenstoffdetailspektren aus der ESCA/XPS-Analyse eines plasmabehandelten (Ar/O <sub>2</sub> -Plasma, 500 µbar Druck, 20 W Leistung, Behandlungsdauer 2x5 min) Bucky Papers. Das linke Spektrum entstammt der Analyse der Außenseite und zeigt signifikante Veränderungen der Oberflächenchemie. Das rechte Spektrum wurde nach Spaltung der Probe von der Innenseite aufgenommen und spiegelt das einer unmodifizierten Probe wider .....	168
Abb. 4-35: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Kryobrüchen der CNT-Polycarbonat-Composites mit 0,5 gew% plasmabehandelter (Ar/O <sub>2</sub> -Plasma, 500 µbar Druck, 20 W Leistung, Behandlungsdauer 2x 5 min) CNTs (links) bzw. unmodifizierter CNTs (rechts) [180].....	170
Abb. 4-36: Spannungs-Dehnungsdiagramm von reinem PC (schwarz) sowie von PC-Composites mit 0,5% unmodifizierten (rot) bzw. plasmamodifizierten (blau) CNTs [180] .....	170
Abb. 4-37: CNT-PA6-Composites mit 0,33 gew% unbehandelte (A), Ar/O <sub>2</sub> -plasmabehandelte (B), Ar-H <sub>2</sub> O-plasmabehandelte (C) oder NH <sub>3</sub> -plasmabehandelte (D) CNTs .....	172
Abb. 4-38: REM-Aufnahmen an Kryobrüchen der CNT-PA6-Composites mit unbehandelten (A, B), Ar/O <sub>2</sub> -plasmabehandelten (C), Ar-H <sub>2</sub> O-plasmabehandelten (D, E) und NH <sub>3</sub> -plasmabehandelten (F) CNTs. Der Massstab der Aufnahmen (C)-(F) entspricht dem der Aufnahme (B) .....	173

## 7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Mittlere freie Weglänge bei unterschiedlichen Drücken .....	41
Tabelle 2-2: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Plasmamodifizierungen von CNTs .....	50
Tabelle 3-1: Weitere eingesetzte Löse- oder Dispersionsmittel, Hilfsstoffe und Materialien.....	64
Tabelle 3-2: Randbedingungen für die Komponenten beim Fitting von CNT-C1s-Spektren.....	73
Tabelle 4-1: Mittels ESCA/XPS-Analyse ermittelte Sauerstoffgesamtgehalte unterschiedlicher Bucky Papers. Sechs der Proben wurden im „single-batch“-Verfahren hergestellt, die anderen sechs im „stock-batch“-Verfahren .....	91
Tabelle 4-2: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse vor/nach Behandlung im Sauerstoffplasma in Abhängigkeit der Plasmaprozessparameter bei der Sauerstoff-Plasmabehandlung von Bucky Papers.....	104
Tabelle 4-3: Oxidatives Potential verschiedener Sauerstoffspezies (nach [161]) .....	107
Tabelle 4-4: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Plasmabehandlung bei unterschiedlichem oxidativen Potential .....	108
Tabelle 4-5: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Behandlung in einem Ar/O <sub>2</sub> -Plasma bei 20W. Gesamtgehalte wurden an den behandelten Proben ermittelt, die Fluorgehalte jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe. Die Anteile derivatisierbarer funktioneller Gruppen sind als Differenzen dargestellt, berechnet unter Berücksichtigung entsprechender unbehandelter, derivatisierter Referenzproben .....	116
Tabelle 4-6: Zusammensetzung der Komponenten des C1s-Fittings nach Auswertung der entsprechenden Differenzspektren unter Berücksichtigung der Derivatisierungsergebnisse, jeweils nach Behandlung im Ar/O <sub>2</sub> -Plasma bei 20 W Leistung .....	118
Tabelle 4-7: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Behandlung in einem Ar-H <sub>2</sub> O-Plasma bei 20W. Gesamtgehalte wurden an den behandelten Proben ermittelt, die Fluorgehalte jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe. Die Anteile derivatisierbarer funktioneller Gruppen sind als Differenzen dargestellt, berechnet unter Berücksichtigung entsprechender unbehandelter, derivatisierter Referenzproben .....	121
Tabelle 4-8: Zusammensetzung der Komponenten des C1s-Fittings nach Auswertung der entsprechenden Differenzspektren unter Berücksichtigung der	

---

Derivatisierungsergebnisse, jeweils nach 5 min-Behandlung im Ar-H <sub>2</sub> O-Plasma bei 20 W Leistung.....	123
Tabelle 4-9: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Behandlung in einem Ar/O <sub>2</sub> -, Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> -, Ar-H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> - bzw. Ar-H <sub>2</sub> O Plasma bei 970 µbar und 20W für 5 min. Gesamtgehalte wurden an den behandelten Proben ermittelt, die Fluorgehalte jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe. Die Anteile derivatisierbarer funktioneller Gruppen sind als Differenzen dargestellt, berechnet unter Berücksichtigung entsprechender unbehandelter, derivatisierter Referenzproben.....	126
Tabelle 4-10: Zusammensetzung der Komponenten des C1s-Fittings nach Auswertung der entsprechenden Differenzspektren unter Berücksichtigung der Derivatisierungsergebnisse, jeweils nach 5 min-Behandlung bei 20 W Leistung, 970 µbar Druck und unterschiedlicher Prozessgasmischung.....	127
Tabelle 4-11: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (Nanocyl MWNTs Batch B) im horizontalen Rohrreaktor.....	130
Tabelle 4-12: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach O <sub>2</sub> - bzw. Ar/O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) im vertikalen zylindrischen Rohrreaktor .....	132
Tabelle 4-13: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung (Ar = 30 sccm, O <sub>2</sub> = 1,5 sccm) von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) im symmetrisch- bzw. asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor im Vergleich zu einer Behandlung im vertikal-zylindrischen Fließbettreaktor bzw. unbehandeltem Material .....	143
Tabelle 4-14: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) im zylindrischen Fließbettreaktor.....	145
Tabelle 4-15: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O <sub>2</sub> -Plasmabehandlungen von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) bei unterschiedlichen Flussverhältnissen im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor. Leistung und Behandlungsdauer lagen jeweils bei 20 W bzw. 5 min.....	149
Tabelle 4-16: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar-H <sub>2</sub> O-Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) unter Variation der Behandlungsdauer im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor .....	151
Tabelle 4-17: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar-H <sub>2</sub> O-Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) unter Variation der Leistung im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor.....	152

---

---

Tabelle 4-18: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach NH <sub>3</sub> -Plasmabehandlung von MWNT-Pulver (FutureCarbon MWNTs purified) unter Variation der Leistung im asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor.....	153
Tabelle 4-19: Ergebnisse der ESCA/XPS-Analyse nach Ar/O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung (Ar = 30 sccm, O <sub>2</sub> = 1,5 sccm) von MWNT-Pulver (NanoCompound Fullatubes™, as received) unter Variation von Leistung und Behandlungsdauer im symmetrisch-konvexen Fließbettreaktor .....	154
Tabelle 4-20: Zur ausreichenden Fluidisierung im symmetrisch- u. asymmetrisch-konvexen Fließbettreaktor nötige Gesamtgasflussraten (Ar/O <sub>2</sub> ) für unterschiedliche Materialien .....	156
Tabelle 4-21: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Plasmabehandlung über 5 min im Ar-H <sub>2</sub> O-Plasma bei 120 µbar und 20 W, sowie nach anschließender Ankopplung von MEA, TRIS oder MEA+TRIS an Keto- und Aldehydgruppen mittels reduktiver Aminierung. Die Fluorgehalte sind jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe ermittelt.....	159
Tabelle 4-22: Elementzusammensetzung von Bucky Papers nach Plasmabehandlung über 5 min im Ar-H <sub>2</sub> O-Plasma bei 120 µbar und 20 W, sowie nach anschließendem Ankopplung von MEA bzw. MEA+TRIS auf Carboxylgruppen mittels EDC-aktivierter Aminierung. Die Fluorgehalte sind jeweils an mit der im Index genannten Reagenz derivatisierten Probe ermittelt.....	162
Tabelle 4-23: Graustufenbewertung von Dispersionen aus je 60 mg CNTs (FutureCarbon CNT-MW purified bzw. Baytubes 150P) auf 60 ml Dispersionsmittel nach jeweils 30 min Ultraschalleinwirkung und 15 min Zentrifugation bei 4500 RCF .....	164
Tabelle 4-24: Leitfähigkeitswerte an reinem Epoxidharz sowie an CNT-Epoxidharz-Composites mit unmodifizierten sowie nasschemisch und plasmachemisch modifizierten CNTs..	166
Tabelle 6-1: Übersicht über in der Literatur beschriebenen Plasmaverfahren für CNT-Substrate sortiert nach Prozessgas bzw. Prozessgasmischung (Edelgas, Wasserstoff, sauerstoff-, wasser- oder stickstoffhaltig sowie polymerisierend) .....	185

---

### 7.3 Literaturverzeichnis

1. Vohrer, U., N.P. Zschoerper, and V. Katzenmaier, *Carbon Nanotubes - Materials for the 21st Century?* NanoS, 2007. **3**: p. 9-13.
2. Reibold, M., et al., *Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*. Nature, 2006. **444**: p. 286.
3. Iijima, S., *Helical Microtubulus of Graphitic Carbon*. Nature, 1991. **354**: p. 56-58.
4. Monthieux, M. and V.L. Kuznetsov, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* Carbon, 2006. **44**(9): p. 1621-1623.
5. Radushkevich, L.V. and V.M. Lukyanovich, *O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte*. Zurn Fisis Chim, 1952. **26**: p. 88-95.
6. Bacon, R., *Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers*. Journal of Applied Physics, 1960. **31**(2): p. 283-290.
7. Oberlin, A., M. Endo, and T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, 1976. **32**(3): p. 335-349.
8. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**: p. 162-163.
9. Krätschmer, W., et al., *Solid C60: a new form of carbon*. Nature, 1990. **347**: p. 354-358.
10. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**: p. 603-605.
11. Bethune, D.S., et al., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature, 1993. **363**: p. 605-607.
12. Meyyappan, M., ed. *Carbon Nanotubes - Science and Applications*. 2005, CRC Press. 289.
13. Collins, P.G. and P. Avouris, *Elektronik, atomar neu gestrickt*. Spektrum der Wissenschaft, 2001(Spezial 2): p. 48-55.
14. Kiselev, N.A., et al., *SEM and HREM study of the internal structure of nanotube rich carbon arc cathodic deposits*. Carbon, 1999. **37**(7): p. 1093-1103.
15. Thess, A., et al., *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. 1996. **273**(5274): p. 483-487.
16. Ramirez, A.P., *Carbon Nanotubes for Science and Technology*. Bell Labs Technical Journal, 2005. **10**(3): p. 171-185.
17. Bronikowski, M.J., et al., *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2001. **19**(4): p. 1800-1805.
18. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and R. Saito, *Physics Of Carbon Nanotubes*. Carbon, 1995. **33**(7): p. 883-891.
19. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications*. Science, 2002. **297**: p. 787-792.
20. Gooding, J.J., *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(15): p. 3049-3060.
21. Louie, S.G., *Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes*, in *Topics in Applied Physics : Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application*. 2001. p. 113.
22. Vohrer, U. and N. Zschoerper, *Kohlenstoff-Nanoröhren - Phönix aus der Asche*. Vakuum in Forschung und Praxis, 2007. **2**.
23. Frank, S., et al., *Carbon Nanotube Quantum Resistors*. Science, 1998. **280**(5370): p. 1744-1746.

- 
24. Liang, W., et al., *Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide*. Nature, 2001. **411**(6838): p. 665-669.
  25. Wei, B.Q., R. Vajtai, and P.M. Ajayan, *Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(8): p. 1172-1174.
  26. Kwo, J.L., et al., *Field emission characteristics of carbon nanotube emitters synthesized by arc discharge*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2001. **19**(1): p. 23-26.
  27. Lee, N.S., et al., *Application of carbon nanotubes to field emission displays*. Diamond and Related Materials, 2001. **10**(2): p. 265-270.
  28. Martel, R., et al., *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(17): p. 2447-2449.
  29. Bachtold, A., et al., *Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors*. Science, 2001. **294**(5545): p. 1317-1320.
  30. Hone, J., et al., *Quantized Phonon Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Science, 2000. **289**(5485): p. 1730-1733.
  31. Yi, W., et al., *Linear specific heat of carbon nanotubes*. Physical Review B, 1999. **59**(14): p. R9015.
  32. Kim, P., et al., *Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes*. Physical Review Letters, 2001. **87**(21): p. 215502.
  33. Hone, J., et al., *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*. Physical Review B, 1999. **59**(4): p. R2514.
  34. Lu, J.P. and J. Han, *CARBON NANOTUBES AND NANOTUBE-BASED NANO DEVICES*. International Journal of High Speed Electronics and Systems (IJHSES), 1998. **9**(1): p. 101-123.
  35. Dietmann, H., *Einführung in die Elastizitäts- und Festigkeitslehre*. 3. Auflage ed. 1992, Stuttgart: Alfred Kröner Verlag.
  36. Davis, R.F., ed. *Diamond Films and Coatings*. 1993, William Andrew Publishing/Noyes.
  37. Lee, J.Y., et al., *Fabrication of Supercapacitor Electrodes Using Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(34): p. 8812-8815.
  38. Esplandiu, M.J., et al., *Nanoelectrode Scanning Probes from Fluorocarbon-Coated Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Lett., 2004. **4**(10): p. 1873-1879.
  39. Shapiro, I.R., et al., *Influence of Elastic Deformation on Single-Wall Carbon Nanotube Atomic Force Microscopy Probe Resolution*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(36): p. 13613-13618.
  40. Solares, S.D., et al., *Mechanisms of Single-Walled Carbon Nanotube Probe-Sample Multistability in Tapping Mode AFM Imaging*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(23): p. 11493-11500.
  41. Woolley, T.A., et al., *Structural biology with carbon nanotube AFM probes*. Chemistry and Biology, 2000. **7**(11): p. R193-R204.
  42. Simmons, J.M., et al., *Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7113-7118.
  43. Baughman, R.H., et al., *Nanotube Actuators*. Science, 1999. **284**: p. 1340-1344.
  44. Vohrer, U., et al., *Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles*. Carbon, 2004. **42**(5-6): p. 1159-1164.
  45. Beyer, G., *Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers*. Fire and Materials, 2002. **26**(6): p. 291-293.
  46. Beyer, G., *Filler blend of carbon nanotubes and organoclays with improved char as a new flame retardant system for polymers and cable applications*. Fire and Materials, 2005. **29**(2): p. 61-69.
-

- 
47. Beyer, G., *Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006. **17**(4): p. 218-225.
  48. Szejner, G.A., I. Efremenko, and M. Sheintuch, *Carbon membranes for high temperature gas separations: Experiment and theory*. *AIChE Journal*, 2004. **50**(3): p. 596-610.
  49. Esawi, A.M.K. and M.M. Farag, *Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges*. *Materials & Design*, 2007. **28**(9): p. 2394-2401.
  50. Xie, X.-L., Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2005. **49**(4): p. 89-112.
  51. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805. **95**: p. 65-87.
  52. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
  53. NOAA, *cloud-surface lightning in Norman, Oklahma 1978*. 1978, National Oceanic and Atmospheric Administration: Norman, Oklahma.
  54. Strang, J.S.A., *The Aurora Borealis*. 2005, United States Air Force: Eielson Air Force Base, Alaska.
  55. Brüser, V., et al., *Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas*. *Diamond and Related Materials*, 2004. **13**(4-8): p. 1177-1181.
  56. Bubert, H., et al., *Characterization of the uppermost layer of plasma-treated carbon nanotubes*. *Diamond and Related Materials*, 2003. **12**: p. 811-815.
  57. Inagaki, N., S. Tasaka, and H. Abe, *Surface modification of polyethylene powder using plasma reactor with fluidized bed*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992. **46**(4): p. 595-601.
  58. Loh, I.-H., R.E. Cohen, and R.F. Baddour, *Plasma surface modification of polymer powders with application to thermal energy storage*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986. **31**(3): p. 901-910.
  59. Park, S.H. and S.D. Kim, *Plasma surface treatment of HDPE powder in a fluidized bed reactor*. *Polymer Bulletin*, 1994. **33**(2): p. 249.
  60. Utegulov, Z.N., et al., *Functionalization of single-walled carbon nanotubes using isotropic plasma treatment: Resonant Raman spectroscopy study*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**: p. 104324.
  61. Hirsch, A. and O. Vostrowsky, *Functionalization of Carbon Nanotubes*, in *Functional Molecular Nanostructures*. 2005. p. 193-237.
  62. Sinnott, S.B., *Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2002. **2**: p. 113-123.
  63. Hirsch, A., *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. **41**(11): p. 1853-1859.
  64. Bahr, J.L., et al., *Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?* *Chemical Communications*, 2001(2): p. 193-194.
  65. Niyogi, S., et al., *Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Acc. Chem. Res.*, 2002. **35**(12): p. 1105-1113.
  66. Abraham, J., *Functionalization of Carbon Nanotubes*, in *Naturwissenschaftliche Fakultäten*. 2005, Friedrich-Alexander-Universität: Erlangen-Nürnberg. p. 247.
  67. Smith, B.W., et al., *Reproducible synthesis of C60@SWNT in 90% yields*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Materials Research Society*, 2002. **706**.
  68. Smith, B.W. and D.E. Luzzi, *Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis*. *Chemical Physics Letters*, 2000. **321**(1-2): p. 169-174.
-

- 
69. Smith, B.W., M. Monthieux, and D.E. Luzzi, *Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials*. Chemical Physics Letters, 1999. **315**(1-2): p. 31-36.
  70. Okazaki, T., et al., *Real Time Reaction Dynamics in Carbon Nanotubes*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**(39): p. 9673-9674.
  71. Krstic, V., et al., *Langmuir-Blodgett Films of Matrix-Diluted Single-Walled Carbon Nanotubes*. Chem. Mater., 1998. **10**(9): p. 2338-2340.
  72. Duesberg, G.S., et al., *Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography*. Chemical Communications, 1998: p. 435-436.
  73. Bandow, S., et al., *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(44): p. 8839-8842.
  74. Lou, X., et al., *Synthesis of Pyrene-Containing Polymers and Noncovalent Sidewall Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes*. Chem. Mater., 2004. **16**(21): p. 4005-4011.
  75. Panhuis, M.i.h., et al., *Selective Interaction in a Polymer-Single-Wall Carbon Nanotube Composite*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(2): p. 478-482.
  76. Hou, Q.F., et al., *The surface fractal investigation on carbon nanotubes modified by the adsorption of poly(acrylic acid)*. Surface and Coatings Technology, 2005. **190**(2-3): p. 394-399.
  77. Guo, Z., P.J. Sadler, and S.C. Tsang, *Immobilization and Visualization of DNA and Proteins on Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, 1998. **10**(9): p. 701-703.
  78. Balavoine, F., et al., *Helical Crystallization of Proteins on Carbon Nanotubes: A First Step towards the Development of New Biosensors*. Angewandte Chemie International Edition, 1999. **38**(13-14): p. 1912-1915.
  79. Tsang, S.C., et al., *Immobilization of Platinated and Iodinated Oligonucleotides on Carbon Nanotubes*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1997. **36**(20): p. 2198-2200.
  80. Price, B.K., J.L. Hudson, and J.M. Tour, *Green Chemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ionic Liquids*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(42): p. 14867-14870.
  81. Fang, H.T., et al., *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation*. Chem. Mater., 2004. **16**(26): p. 5744-5750.
  82. Sumanasekera, G.U., et al., *Electrochemical Oxidation of Single Wall Carbon Nanotube Bundles in Sulfuric Acid*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(21): p. 4292-4297.
  83. Ovejero, G., et al., *Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**(7): p. 2206-2212.
  84. Kim, B. and W.M. Sigmund, *Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle Composites*. Langmuir, 2004. **20**(19): p. 8239-8242.
  85. Lian, Y., et al., *Nondestructive and High-Recovery-Yield Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(26): p. 8848-8854.
  86. Gromov, A., et al., *Covalent amino-functionalisation of single-wall carbon nanotubes*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(32): p. 3334-3339.
  87. Wang, J., et al., *Effect of amino-functionalization of multi-walled carbon nanotubes on the dispersion with epoxy resin matrix*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(1): p. 97-104.
  88. Ramanathan, T., et al., *Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems*. Chem. Mater., 2005. **17**(6): p. 1290-1295.
  89. Gao, H., et al., *Spontaneous Insertion of DNA Oligonucleotides into Carbon Nanotubes*. Nano Letters, 2003. **3**(4): p. 471-473.
-

- 
90. Dwyer, C., et al., *DNA-functionalized single-walled carbon nanotubes*. *Nanotechnology*, 2002. **13**: p. 601-604.
  91. Velasco-Santos, C., et al., *Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane*. *Nanotechnology*, 2002. **13**(4): p. 495-498.
  92. Qin, S., et al., *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting to and Grafting from Methods*. *Macromolecules*, 2004. **37**(3): p. 752-757.
  93. Mickelson, E.T., et al., *Fluorination of single-wall carbon nanotubes*. *Chemical Physics Letters*, 1998. **296**(1-2): p. 188-194.
  94. Banerjee, S., T. Hemraj-Benny, and S.S. Wong, *Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Advanced Materials*, 2005. **17**(1): p. 17-29.
  95. AuBuchon, J.F., et al., *Opening of aligned carbon nanotube ends via room-temperature sputter etching process*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**(12): p. 124310-5.
  96. Gohel, A., et al., *Field emission properties of N<sub>2</sub> and Ar plasma-treated multi-wall carbon nanotubes*. *Carbon*, 2005. **43**(12): p. 2530-2535.
  97. Kim, W.S., et al., *Improved emission stability of single-walled carbon nanotube field emitters by plasma treatment*. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(16): p. 163112.
  98. Tseng, C.H., C.C. Wang, and C.Y. Chen, *Functionalizing Carbon Nanotubes by Plasma Modification for the Preparation of Covalent-Integrated Epoxy Composites*. *Chem. Mater.*, 2007. **19**(2): p. 308-315.
  99. Tseng, C.-H., C.-C. Wang, and C.-Y. Chen, *Modification of multi-walled carbon nanotubes by plasma treatment and further use as templates for growth of CdS nanocrystals*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(22): p. 5602-5612.
  100. Yan, Y.H., et al., *Functionalization of carbon nanotubes by argon plasma-assisted ultraviolet grafting*. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(21): p. 213101.
  101. Yan, Y.H., et al., *Systematic studies of covalent functionalization of carbon nanotubes via argon plasma-assisted UV grafting*. *Nanotechnology*, 2007. **18**: p. 1-7.
  102. AuBuchon, J.F., L.H. Chen, and S. Jin, *Control of Carbon Capping for Regrowth of Aligned Carbon Nanotubes*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(13): p. 6044-6048.
  103. Hassanien, A., et al., *Selective etching of metallic single-wall carbon nanotubes with hydrogen plasma*. *Nanotechnology*, 2005. **16**(2): p. 278.
  104. Feng, T., et al., *Effects of plasma treatment on microstructure and electron field emission properties of screen-printed carbon nanotube films*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007. **36**(1): p. 28-33.
  105. Yu, K., et al., *Change of surface morphology and field emission property of carbon nanotube films treated using a hydrogen plasma*. *Applied Surface Science*, 2004. **225**(1-4): p. 380-388.
  106. Yu, K., et al., *Electronic properties and field emission of carbon nanotube films treated by hydrogen plasma*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003. **77**(6): p. 811-917.
  107. Zhang, G., et al., *Hydrogenation and Hydrocarbonation and Etching of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(18): p. 6026-6027.
  108. Khare, B.N., et al., *Functionalization of Carbon Nanotubes Using Atomic Hydrogen from a Glow Discharge*. *Nano Lett.*, 2002. **2**(1): p. 73-77.
  109. Khare, B.N., et al., *A glow-discharge approach for functionalization of carbon nanotubes*. *Applied Physics Letters*, 2002. **81**(27): p. 5237-5239.
  110. Kim, J.A., et al., *Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites*. *Carbon*, 2006. **44**(10): p. 1898-1905.
-

- 
111. Okpalugo, T.I.T., et al., *Oxidative functionalization of carbon nanotubes in atmospheric pressure filamentary dielectric barrier discharge (APDBD)*. Carbon, 2005. **43**(14): p. 2951-2959.
  112. Chirila, V., G. Marginean, and W. Brandl, *Effect of the oxygen plasma treatment parameters on the carbon nanotubes surface properties*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 548-551.
  113. Bittencourt, C., et al., *Metallic nanoparticles on plasma treated carbon nanotubes: Nano2hybrids*. Surface Science, 2007. **601**: p. 2800-2804.
  114. Felten, A., et al., *Nucleation of metal clusters on plasma treated multi wall carbon nanotubes*. Carbon, 2007. **45**(1): p. 110-116.
  115. Felten, A., C. Bittencourt, and J.J. Pireaux, *Gold clusters on oxygen plasma functionalized carbon nanotubes: XPS and TEM studies*. Nanotechnology, 2006. **17**: p. 1954-1959.
  116. Felten, A., et al., *Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, and CF<sub>4</sub> treatments*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(7): p. 074308.
  117. Xia, W., et al., *The synthesis of structured Pd/C hydrogenation catalysts by the chemical vapor deposition of Pd(allyl)Cp onto functionalized carbon nanotubes anchored to vapor grown carbon microfibers*. Catalysis Today, 2005. **102-103**: p. 34-39.
  118. Ago, H., et al., *Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(38): p. 8116-8121.
  119. Lu, S. and B. Panchapakesan, *Nanotube micro-optomechanical actuators*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(25): p. 253107-3.
  120. Chopra, N., M. Majumder, and B.J. Hinds, *Bifunctional Carbon Nanotubes by Sidewall Protection*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(5): p. 858-864.
  121. Griesser, H.J., *Small scale reactor for plasma processing of moving substrate web*. Vacuum, 1989. **39**(5): p. 485-488.
  122. Majumder, M., N. Chopra, and B.J. Hinds, *Effect of Tip Functionalization on Transport through Vertically Oriented Carbon Nanotube Membranes*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(25): p. 9062-9070.
  123. Huang, S. and L. Dai, *Plasma Etching for Purification and Controlled Opening of Aligned Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106**(14): p. 3543-3545.
  124. Imasaka, K., Y. Kato, and J. Suehiro, *Enhancement of microplasma-based water-solubilization of single-walled carbon nanotubes using gas bubbling in water*. Nanotechnology, 2007. **18**: p. 335602.
  125. Imasaka, K., et al., *Preparation of water-soluble carbon nanotubes using a pulsed streamer discharge in water*. Nanotechnology, 2006. **14**: p. 3421.
  126. Ruelle, B., et al., *Functionalization of carbon nanotubes by atomic nitrogen formed in a microwave plasma Ar + N<sub>2</sub> and subsequent poly(e-c.) grafting*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**: p. 157-159.
  127. Abbas, G., et al., *Substitutional nitrogen incorporation through rf glow discharge treatment and subsequent oxygen uptake on vertically aligned carbon nanotubes*. Phys. Rev. B., 2007. **75**: p. 195429.
  128. Chan, L.H., et al., *Resolution of the binding configuration in nitrogen-doped carbon nanotubes*. Physical Review B, 2004. **70**(12): p. 125408.
  129. Cho, J.-H. and G.-H. KIM, *Etching of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Energetic Plasma Ions*. Japanese Journal of Applied Physics, 2006. **45**(10B): p. 8317-8322.
  130. Khare, B., et al., *Functionalization of Carbon Nanotubes via Nitrogen Glow Discharge*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(49): p. 23466-23472.
  131. Khare, B.N., et al., *Functionalization of Carbon Nanotubes by Ammonia Glow-Discharge: Experiments and Modeling*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(24): p. 8166-8172.
-

- 
132. Roy, S.S., et al., *Temperature dependent evolution of the local electronic structure of atmospheric plasma treated carbon nanotubes: Near edge x-ray absorption fine structure study*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(5): p. 053703-4.
  133. Wu, Z., et al., *Microwave plasma treated carbon nanotubes and their electrochemical biosensing application*. Talanta, 2007. **72**(4): p. 1336-1341.
  134. Shi, D., et al., *Plasma deposition of Ultrathin polymer films on carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(27): p. 5216-5218.
  135. Rieß, K., *PLASMAMODIFIZIERUNG VON POLYETHYLEN*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät (Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)*. 2001, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg: Halle (Saale). p. 147.
  136. Wepasnick, K., et al., *Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010. **396**(3): p. 1003-1014.
  137. Chen, Q., et al., *Plasma Activation of Carbon Nanotubes for Chemical Modification*. J. Phys. Chem. B, 2001. **105**(3): p. 618-622.
  138. Shirley, D.A., *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Physical Review B, 1972. **5**(12): p. 4709.
  139. Tougaard, S. and P. Sigmund, *Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids*. Physical Review B, 1982. **25**(7): p. 4452.
  140. Shelimov, K.B., et al., *Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration*. Chemical Physics Letters, 1998. **282**(5): p. 429-434.
  141. Wang, Y.Q. and P.M.A. Sherwood, *Studies of Carbon Nanotubes and Fluorinated Nanotubes by X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. Chem. Mater., 2004. **16**(25): p. 5427-5436.
  142. Sabbatini, L. and P.G. Zamboni, eds. *Surface Characterization of Advanced Polymers*. 1993, VCH: Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo. 304.
  143. Dickie, R.A., et al., *Surface derivatization of hydroxyl functional acrylic copolymers for characterization by x-ray photoelectron spectroscopy*. Anal. Chem., 1982. **54**(12): p. 2045-2049.
  144. Gerenser, L.J., et al., *E.s.c.a. studies of corona-discharge-treated polyethylene surfaces by use of gas-phase derivatization*. Polymer, 1985. **26**(8): p. 1162-1166.
  145. Briggs, D., *XPS Studies of Polymer Surface Modifications and Adhesion Mechanisms*. The Journal of Adhesion, 1982. **13**(3): p. 287 - 301.
  146. Briggs, D. and C.R. Kendall, *Derivatization of discharge-treated LDPE: an extension of XPS analysis and a probe of specific interactions in adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1982. **2**(1): p. 13-17.
  147. Hermanson, G.T., *Bioconjugate Techniques*. 1996, London: Academic Press. 785.
  148. DACA Instruments, S.B.C., USA. *DACA MicroCompounder*. 2009; Available from: <http://www.daca.com/productsdaca/barrel.html>.
  149. Zschoerper, N.P., *Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Gußpolyamid bei der aktivierten anionischen Polymerisation*, in *Lehrstuhl für Werkstoffe der Metalle und Kunststoffe, Institut für Kunststoffkunde und Kunststoffprüfung*. 2004, Universität Stuttgart: Stuttgart. p. 75.
  150. Vohrer, U., et al., *Tailoring the Wettability of Carbon Nanotube Powders, Bucky Papers and Vertically Aligned Nanofibers by Plasma Assisted Functionalization*. AZojono - Journal of Nanotechnology online, 2007: p. 1-12.
  151. Vohrer, U., et al., *Plasma Modification of Carbon Nanotubes and Bucky Papers*. Plasma Processes and Polymers, 2007. **4**: p. S871-S877.
-

- 
152. Zschoerper, N.P., et al. *Assessment of the Nature and Stability of the Plasma-Functionalization of Carbon Nanotube Sheets*. in *NanoEurope 2007*. 2007. St. Gallen, Switzerland.
  153. Elkin, B., et al., *Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by plasma polymerization on smooth substrates*. *Surface and Coatings Technology*, 1999. **116-119**: p. 836-840.
  154. Hegemann, D., H. Brunner, and C. Oehr, *Improving the Adhesion of Siloxane-Based Plasma Coatings on Polymers with Defined Wetting Properties*. *Society of Vacuum Coaters* 505/856-7188, 2002. **505**: p. 174-178.
  155. Dresselhaus, M.S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. *Physics Reports*, 2005. **409**(2): p. 47-99.
  156. Katzenmaier, V., *Charakterisierung von funktionalisierten Carbon Nanotubes mittels Raman Spektroskopie*, in *Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Fakultät 4: Energie-, Verfahrens- und Biotechnik*. to be published, Universität Stuttgart: Stuttgart.
  157. Bhushan, B., *Handbook of Nanotechnology*. 2004: Springer.
  158. Bergin, S.D., et al., *Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(10): p. 1876-1881.
  159. Unger, W.E.S., *Surface Chemical Analysis of Plasma Polymer Films: How far shines the Light today?* *Vakuum in Forschung und Praxis*, 2008. **20**(4): p. 20-27.
  160. Hoppe, L., *Untersuchungen zur Chemie von Peroxyradikalen beim Abbau von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von NO<sub>x</sub>*, in *Fachbereich 9, Naturwissenschaften II*. 2000, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal: Wuppertal. p. 184.
  161. Chen, Q., et al., *The role of hydroxyl and atomic oxygen in multiwall carbon nanotube growth*. *Frontiers of Materials Science in China*, 2008. **2**(1): p. 20-25.
  162. Silva, F., et al., *Reactive ion etching of diamond using microwave assisted plasmas*. *Diamond and Related Materials*, 2003. **12**(3-7): p. 369-373.
  163. Madocks, J. and P. Marcus. *Production of Atomic Oxygen for Reactive Deposition or Plasma Treatment Processes*. in *AIMCAL 2003 Fall Technical Conference*. 2003.
  164. Pignolet, P., et al., *Ozone generation by point to plane corona discharge*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1990. **23**(8): p. 1069-1072.
  165. Devins, J.C., *Mechanism of Ozone Formation in the Silent Electric Discharge*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1956. **103**(8): p. 460-466.
  166. Horowitz, A., et al., *Ozone Generation in the 214-nm Photolysis of Oxygen at 25°C*. *Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**(17): p. 4956-4960.
  167. Byl, O., J. Liu, and J.T.J. T. Yates, *Etching of Carbon Nanotubes by Ozones - A Surface Area Study*. *Langmuir*, 2005. **21**: p. 4200-4204.
  168. Lu, X., Z. Chen, and P.v.R. Schleyer, *Are Stone-Wales Defect Sites Always More Reactive Than Perfect Sites in the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes?* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. **127**(1): p. 20-21.
  169. Yim, W.L. and Z.F. Liu, *A reexamination of the chemisorption and desorption of ozone on the exterior of a (5,5) single-walled carbon nanotube*. *Chemical Physics Letters*, 2004. **398**(4-6): p. 297-303.
  170. Lu, X., et al., *Can the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes Be Ozonized?* *J. Phys. Chem. B*, 2002. **106**(9): p. 2136-2139.
  171. Mawhinney, D.B., et al., *Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000. **122**(10): p. 2383-2384.
  172. Criegee, R., *Mechanism of Ozonolysis*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1975. **14**(11): p. 745-752.
-

- 
173. Heymann, D., et al., *C60O3, a Fullerene Ozonide: Synthesis and Dissociation to C60O and O2*. J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**(46): p. 11473-11479.
  174. Park, J.S., et al., *Development of small and efficient ozone generators using coronadischarge*. KORUS '01 Proceedings. The Fifth Russian-Korean International Symposium on Science and Technology, 2001., 2001. **1**: p. 282-284.
  175. Uhlig, P., M. Haacke, and G.J. Pietsch. *On the Impact of the Feed Gas Quality on the Efficiency of Ozone Generation*. in *14th Ozone World Congress*. 1999. Dearborn, Michigan (USA).
  176. Katzenmaier, V., et al., *Monitoring oxidative effects induced by plasma on Multi-Walled Carbon Nanotube Sheets by Raman Spectroscopy*. to be published.
  177. Müller, M. and C. Oehr, *Plasma aminofunctionalisation of PVDF microfiltration membranes: comparison of the in plasma modifications with a grafting method using ESCA and an amino-selective fluorescent probe*. Surface and Coatings Technology, 1999. **116-119**: p. 802-807.
  178. Alber, N., *Raman-Spektroskopie und AFM-Untersuchungen an vereinzelt einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen vor und nach Plasmabehandlungen*, in *Life Science, Pharmatechnik*. 2009, Hochschule Albstadt-Sigmaringen: Albstadt-Sigmaringen. p. 104.
  179. Giordani, S., et al., *Fabrication of stable dispersions containing up to 70% individual carbon nanotubes in a common organic solvent*. physica status solidi (b), 2006. **243**(13): p. 3058-3062.
  180. Pötschke, P., et al., *Plasma Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube Bucky Papers and the Effect on Properties of Melt-Mixed Composites with Polycarbonate*. Macromolecular Rapid Communications, 2009. **30**(21): p. 1828-1833.
  181. Pötschke, P., et al., *Melt Mixing as Method to Disperse Carbon Nanotubes into Thermoplastic Polymers*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2005. **13**(1 supp 1): p. 211 - 224.
  182. Du, J.-H., J. Bai, and H.-M. Cheng, *The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites*. eXPRESS Polymer Letters, 2007. **1**(5): p. 253-273.
  183. Pötschke, P., et al., *A Novel Strategy to Incorporate Carbon Nanotubes into Thermoplastic Matrices*. Macromolecular Rapid Communications, 2008. **29**(3): p. 244-251.
  184. Xu, T., et al., *Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O2 plasma*. Applied Surface Science, 2007. **253**(22): p. 8945-8951.
  185. Hong, Y.C. and H.S. Uhm, *Superhydrophobicity of a material made from multiwalled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2006. **88**: p. 244101.
  186. Hong, Y.C., D.H. Shin, and H.S. Uhm, *Super-hydrophobicity of multi-walled carbon nanotubes treated by a glow discharge*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(9-11): p. 5025-5029.
  187. Plank, N.O.V. and R. Cheung, *Functionalisation of carbon nanotubes for molecular electronics*. Microelectronic Engineering, 2004. **73-74**: p. 578-582.
  188. Plank, N.O.V., L. Jiang, and R. Cheung, *Fluorination of carbon nanotubes in CF<sub>4</sub> plasma*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(12): p. 2426.
  189. Plank, N.O.V., et al., *Electronic Properties of n-Type Carbon Nanotubes Prepared by CF<sub>4</sub> Plasma Fluorination and Amino Functionalization*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(47): p. 22096-22101.
  190. Valentini, L., et al., *Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF<sub>4</sub> plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines*. Chemical Physics Letters, 2005. **403**(4-6): p. 385-389.
-



## Lebenslauf

### Peer Nicolas Zschoerper

geboren am 10.04.1980 in Stuttgart

#### Akademische Ausbildung

---

- 01/2006 – 09/2010 Promotion am Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik (IGVT) der Universität Stuttgart in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik.  
Thema: „Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes mittels technischer Niederdruckplasmen“
- 10/1999 – 12/2005 Studium der Verfahrenstechnik (Abschluss: Dipl.-Ing.) an der Universität Stuttgart. Vertiefungsrichtungen: Biomedizinische Verfahrenstechnik und Kunststoffkunde
- 09/2004 – 10/2005 Auslandsstudium (Abschluss: M.Sc. in Chemical Engineering) an der University of Wisconsin – Madison, USA, gefördert durch ein Stipendium des DAAD.  
Master's Thesis: „Liquid Crystals at Lipid-laden Interfaces“
- 12/2003 Abschluss der Studienarbeit am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP, heute IKT), ausgezeichnet mit dem Preis der Gustav-Magenwirth-Stiftung  
Thema: „Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Gusspolyamid bei der aktivierten anionischen Polymerisation“

#### Schulbildung

---

- 08/1993 – 06/1999 Philipp-Matthäus-Hahn-Gymnasium, Echterdingen  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Durchschnittsnote 1,4)
- 09/1996 – 11/1996 New Prague High School, Minnesota, USA  
erfolgreiche Teilnahme am US-Hochschulzugangstest „ACT“
- 09/1990 – 07/1993 Gymnasium Ehingen, Ehingen/Donau

#### Berufliche Erfahrung und zusätzliche Qualifikationen

---

- ab 09/2010 Projektmanager Composite Materials, T&I bei Fa. SGL Carbon GmbH
- 12/2006 Patentschulung
- 11/2003 – 03/2004 Fachpraktikum bei Fa. Gambro Dialysatoren GmbH & Co. KG, Hechingen
- 01/2003 – 06/2003 TheoPrax-Projekt im Auftrag der Fa. Aircabin GmbH, Laupheim
- 10/2002 – 06/2003 Praxis-/Werksstudent bei Fa. Robert BOSCH AG, Stuttgart-Feuerbach
- 10/2001 – 06/2002 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart



## Wissenschaftliche Beiträge

### Publikationen

---

- Vohrer, U. and **N.P. Zschoerper**, „Kohlenstoff-Nanoröhren – Phoenix aus der Asche“, VIP 19 (2007), p. 22-30
- Vohrer, U., **N.P. Zschoerper**, and V. Katzenmaier, „Carbon Nanotubes – Materials for the 21st Century?“, NanoS 3(2007), p. 9-13
- Vohrer, U., **N.P. Zschoerper**, Y. Koehne, S. Langowski, C. Oehr, „Plasma Modification of Carbon Nanotubes and Bucky Papers“, Plasma Processes and Polymers 4(2007), p. S871-S877
- Moller, B.P., **N.P. Zschoerper**, and U. Vohrer, „Papier aus Carbon Nanotubes – Herstellung von Bucky Papern und deren Funktionalisierung“, PTS-Manuskript, R. Sangl and M. Kleebauer, Editors. 2008, PTS: München.
- Vohrer, U., **N. Zschoerper**, and B. Moller, „Carbon Nanotubes – A Material rising like a Phoenix“, VIP–Vacuums Best 20(2008), p. 38-46
- Zschoerper, N.P.**, V. Katzenmaier, U. Vohrer, M. Haupt, C. Oehr, T. Hirth, „Analytical investigation of the composition of plasma-induced functional groups on carbon nanotube sheets“, Carbon 47(2009), p. 2174-2185
- P. Pötschke, **N.P. Zschoerper**, B.P. Moller, U. Vohrer, „Plasma Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube Bucky Papers and the Effect on Properties of Melt-Mixed Composites with Polycarbonate“, Macromol. RapidCommun 30 (2009), p. 1828-1833
- Katzenmaier, V., **N.P. Zschoerper**, M. Haupt, U. Vohrer, C. Oehr, T. Hirth, „Monitoring oxidative effects induced by plasma treatments on multi-walled carbon nanotube sheets by Raman spectroscopy“, Carbon (2010, in Vorbereitung)
- Zschoerper, N.P.**, U. Vohrer, C. Oehr, T. Hirth, „Plasma-modification of carbon nanotube powders in fluidized bed reactors of different geometries“, (2010, in Vorbereitung)
- Zschoerper, N.P.**, T. Hirth, „Plasma functionalization of carbon nanotube – types and processes in review“, (2010, in Vorbereitung)

### Patente

---

- Zschoerper, N.P.**, Barz, J., et al. DE102009005053.1, PCT/EP2010/000292 (19.01.2009, Anmelder: Fraunhofer IGB / Universität Stuttgart), angemeldet

### Vorträge

---

- „Plasmabehandlung von Carbon Nanotube Pulver und Bucky Papers“ in 13. Fachtagung Plasmatechnologie (PT 13). 2007. Bochum, Germany
- „Analytical Investigation of the Composition of Plasma-Induced Functional Groups on Carbon Nanotube Sheets“ in 11th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2008). 2008. Garmisch-Partenkirchen, Germany.

Poster

---

- Vohrer, U., **N.P. Zschoerper**, et al. „Analytical assessment and functionalization of carbon nanotubes and bucky papers” in Proceedings -EuroNanoForum 2007, Nanotechnology in Industrial Applications. 2007. Düsseldorf, Germany
- Zschoerper, N.P.**, U. Vohrer, et al. „Assessment of the Nature and Stability of the Plasma-Functionalization of Carbon Nanotube Sheets” at NanoEurope 2007. 2007. St. Gallen, Switzerland.
- Katzenmaier, V., **N.P. Zschoerper**, et al. „Raman Spectroscopy of Plasma Functionalized Carbon Nanotube Sheets” at 11th Intern. Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2008). 2008. Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- Moller, B.P., **N.P. Zschoerper**, et al. „Controllable Membranes as a Future Application for Carbon Nanotube Sheets” at NanoEurope 2008. 2008. St. Gallen, Switzerland.
- Huben, T., C. Turgut, **N.P. Zschoerper**, et al. „Plasmachemical Grafting of RGD Peptides onto Polymeric Foils to improve the Proliferation of Cells” at Chemical Nanotechnology Talks IX. 2008. Frankfurt/Main, Germany
- Katzenmaier, V., J.P. Barz, **N.P. Zschoerper**, et al. „Raman Spectroscopic Study of Plasma Functionalized Carbon Nanotubes (CNTs)” at DPG Frühjahrstagung 2009. Dresden, Germany
- Katzenmaier, V., **N.P. Zschoerper**, et al. „Raman Spectroscopic Study of Chemically Modified Carbon Nanotubes” at EMRS Spring Meeting 2009. Strasbourg, France.
- Zschoerper, N.P.**, U. Vohrer, et al. „Investigation of Plasma Modification and Covalent Incorporation of Carbon Nanotubes in Polymer Composites” at EMRS Spring Meeting 2009. Strasbourg, France.
- Zschoerper, N.P.**, U. Vohrer, et al. „Investigation of Plasma Modification and Covalent Incorporation of Carbon Nanotubes in Polymer Composites” at 10<sup>th</sup> Intern. Conference on the Science & Application of Nanotubes 2009. Beijing, China.
- Moller, B.P., **N.P. Zschoerper**, et al. „Carbon Nanotubes for High Tech Membranes” at 10<sup>th</sup> Intern. Conference on the Science & Application of Nanotubes 2009. Beijing, China.
- Pötschke, P., **N.P. Zschoerper**, et al. „Use of plasma functionalised MWCNT bucky papers in melt-mixed composites with polycarbonate” at International Meeting on the Chemistry of Nanotubes and Graphene 2010, Arcachon, France, and 11<sup>th</sup> Intern. Conference on the Science & Application of Nanotubes 2010. Montreal, Canada.

Preise, Förderungen und Stipendien

---

2004	Preis der Gustav-Magenwirth-Stiftung
2004/2005	DAAD-Stipendium zum integrierten Auslandsstudium an der UW-Madison, USA
2007	DAAD-Förderung zur Betreuung eines US-Studenten (RISE-Programm)
2007	Best Poster Award, NanoEurope 2007 (Zschoerper, N.P., U. Vohrer, et al.)
2008	Best Poster Award, NanoEurope 2008 (Moller, B.P., N.P. Zschoerper, et al.)
2009	DAAD-Konferenzreisekostenstipendium zur Teilnahme an der NT09, China

---

## Danksagung

Mein Dank gilt all jenen, die eine Rolle in meiner Ausbildung gespielt und mein Interesse an den Natur- und Ingenieurwissenschaften sowie der Forschung und Entwicklung gefördert haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei den folgenden Personen:

**Herrn Prof. Dr. Herwig Brunner** und **Herrn Prof. Dr. Thomas Hirth** für die Möglichkeit meine Promotion am Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und in Kooperation mit dem Fraunhofer IGB durchzuführen sowie die jeweilige Betreuung im ersten bzw. zweiten Abschnitt meiner Arbeit. **Herrn Prof. Dr. Hirth** danke ich weiterhin herzlich für die Erstellung des Erstgutachtens.

**Herrn Prof. Dr. habil. Michael R. Buchmeiser** danke ich für die bereitwillige und freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

**Herrn Dr. Uwe Vohrer** für die Betreuung und die Möglichkeit, Teile der hier vorgestellten Arbeiten im Rahmen von Projekten durchzuführen.

**Herrn Dr. Christian Oehr** und **Herrn Dr. Michael Müller** für die Diskussionen und gute Zusammenarbeit v.a. bei der promotionsbegleitenden Projektarbeit.

**Herrn Joachim Mayer** für die zahlreichen ESCA/XPS-Messungen und **Frau Monika Riedl** für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

**Herrn Dipl.-Ing. Björn Moller** für die Herstellung der Bucky Papers und **Frau Verena Katzenmaier** für die Durchführung der Raman-Messungen.

**Herrn Dr. Jakob Barz** für die hilfreichen Anmerkungen zur schriftlichen Ausarbeitung.

**Herrn Dr. Tim Schubert** (FutureCarbon GmbH), **Herrn Dr. Jens Helbig** (FutureCarbon GmbH), **Frau Dr. Petra Pötschke** (Leibniz-Institut für Polymerforschung, Dresden) und **Herrn Christian Ulrich** (IKT, Universität Stuttgart) für die gute Zusammenarbeit bei der Herstellung der Composite-Materialien.

Den Mitarbeitern der physikalischen Grenzflächenverfahrenstechnik (PGVT/IGVT) und der Abteilung Grenzflächentechnologie und Materialwissenschaft (GTM/FhIGB) sowie der Werkstatt des Fraunhofer IGB für die unkomplizierte Zusammenarbeit und die kurzfristige Bewerksstellung von Reparaturen und Sonderanfertigungen.

Meinen Freunden für die nötige Ablenkung und die von Zeit zu Zeit erforderlichen Aufmunterungen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich stets unterstützt und mir in allen Lebenslagen den nötigen Rückhalt gibt.



## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Peer Nicolas Zschoerper