

# Laserunterstützte Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) und Applikationen in Polycarbonaten

Von der Fakultät für Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik  
an der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Björn Hornbostel  
aus Wolfsburg

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. E. Westkämper  
Mitberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz

Tag der Einreichung: 26. März 2007  
Tag der mündlichen Prüfung: 28. März 2008

Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF) der Universität Stuttgart 2007

# IPA-IAO Forschung und Praxis

Berichte aus dem  
Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und  
Automatisierung (IPA), Stuttgart,  
Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und  
Organisation (IAO), Stuttgart,  
Institut für Industrielle Fertigung und  
Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart  
und Institut für Arbeitswissenschaft und  
Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper  
und

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger  
und

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Spath

● Universität  
**IF** Stuttgart  
Institut für Industrielle  
Fertigung und Fabrikbetrieb

  
**Fraunhofer** Institut  
Produktionstechnik und  
Automatisierung

Björn Hornbostel

# Laserunterstützte Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCTs) und Applikationen in Polycarbonaten

Nr. 472

**JUST-JETTER VERLAG**  
Fachverlag · 71296 Heimsheim



für Festkörperforschung

Dr.-Ing. Björn Hornbostel

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (FKF), Stuttgart  
Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper

ord. Professor an der Universität Stuttgart  
Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger

ord. Professor an der Universität Stuttgart  
Präsident der Fraunhofer-Gesellschaft, München

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Spath

ord. Professor an der Universität Stuttgart  
Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO), Stuttgart

D 93

ISBN (10) 3-939890-30-8, ISBN (13) 978-3-939890-30-0

Jost Jetter Verlag, Heimsheim

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils gültigen Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Jost Jetter Verlag, Heimsheim 2008.

Printed in Germany.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Druck: printsystem GmbH, Heimsheim



## Geleitwort der Herausgeber

Über den Erfolg und das Bestehen von Unternehmen in einer marktwirtschaftlichen Ordnung entscheidet letztendlich der Absatzmarkt. Das bedeutet, möglichst frühzeitig absatzmarktorientierte Anforderungen sowie deren Veränderungen zu erkennen und darauf zu reagieren.

Neue Technologien und Werkstoffe ermöglichen neue Produkte und eröffnen neue Märkte. Die neuen Produktions- und Informationstechnologien verwandeln signifikant und nachhaltig unsere industrielle Arbeitswelt. Politische und gesellschaftliche Veränderungen signalisieren und begleiten dabei einen Wertewandel, der auch in unseren Industriebetrieben deutlichen Niederschlag findet.

Die Aufgaben des Produktionsmanagements sind vielfältiger und anspruchsvoller geworden. Die Integration des europäischen Marktes, die Globalisierung vieler Industrien, die zunehmende Innovationsgeschwindigkeit, die Entwicklung zur Freizeitgesellschaft und die übergreifenden ökologischen und sozialen Probleme, zu deren Lösung die Wirtschaft ihren Beitrag leisten muss, erfordern von den Führungskräften erweiterte Perspektiven und Antworten, die über den Fokus traditionellen Produktionsmanagements deutlich hinausgehen.

Neue Formen der Arbeitsorganisation im indirekten und direkten Bereich sind heute schon feste Bestandteile innovativer Unternehmen. Die Entkopplung der Arbeitszeit von der Betriebszeit, integrierte Planungsansätze sowie der Aufbau dezentraler Strukturen sind nur einige der Konzepte, welche die aktuellen Entwicklungsrichtungen kennzeichnen. Erfreulich ist der Trend, immer mehr den Menschen in den Mittelpunkt der Arbeitsgestaltung zu stellen - die traditionell eher technokratisch akzentuierten Ansätze weichen einer stärkeren Human- und Organisationsorientierung. Qualifizierungsprogramme, Training und andere Formen der Mitarbeiterentwicklung gewinnen als Differenzierungsmerkmal und als Zukunftsinvestition in *Human Resources* an strategischer Bedeutung.

Von wissenschaftlicher Seite muss dieses Bemühen durch die Entwicklung von Methoden und Vorgehensweisen zur systematischen Analyse und Verbesserung des Systems Produktionsbetrieb einschließlich der erforderlichen Dienstleistungsfunktionen unterstützt werden. Die Ingenieure sind hier gefordert, in enger Zusammenarbeit mit anderen Disziplinen, z. B. der Informatik, der Wirtschaftswissenschaften und der Arbeitswissenschaft, Lösungen zu erarbeiten, die den veränderten Randbedingungen Rechnung tragen.

Die von den Herausgebern langjährig geleiteten Institute, das

- Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA),
- Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO),
- Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart,
- Institut für Arbeitswissenschaft und Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

arbeiten in grundlegender und angewandter Forschung intensiv an den oben aufgezeigten Entwicklungen mit. Die Ausstattung der Labors und die Qualifikation der Mitarbeiter haben bereits in der Vergangenheit zu Forschungsergebnissen geführt, die für die Praxis von großem Wert waren. Zur Umsetzung gewonnener Erkenntnisse wird die Schriftenreihe „IPA-IAO - Forschung und Praxis“ herausgegeben. Der vorliegende Band setzt diese Reihe fort. Eine Übersicht über bisher erschienene Titel wird am Schluss dieses Buches gegeben.

Dem Verfasser sei für die geleistete Arbeit gedankt, dem Jost Jetter Verlag für die Aufnahme dieser Schriftenreihe in seine Angebotspalette und der Druckerei für saubere und zügige Ausführung. Möge das Buch von der Fachwelt gut aufgenommen werden.

Engelbert Westkämper    Hans-Jörg Bullinger    Dieter Spath

# Inhaltsverzeichnis

<b>Verwendete Formelzeichen und Konstanten</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>4</b>
1.1 Potential von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	4
1.2 Gefüllte Polymere . . . . .	7
<b>2 Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1 Kohlenstoffnanoröhren und andere Allotropen des Kohlenstoffs . . . . .	9
2.2 Klassifizierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	11
2.3 Allgemeine mathematische Beschreibung von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	11
2.4 Elektrischer Transport in Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	14
2.5 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	16
2.5.1 Bogenentladung . . . . .	17
Allgemeines . . . . .	17
Physikalische Vorgänge im Reaktor . . . . .	18
2.5.2 Laserablation . . . . .	20
2.5.3 Chemische Dampfphasenabscheidung . . . . .	21
Allgemeines . . . . .	21
Heterogene Prozesse . . . . .	22
Homogene Prozesse . . . . .	23
2.6 Wachstumsmechanismus von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	25
<b>3 Problemstellung</b>	<b>29</b>

<b>4</b>	<b>Realisierung einer Laserablationsanlage</b>	<b>33</b>
4.1	Einleitung . . . . .	33
4.2	Technische Realisierung der Laboranlage . . . . .	34
	Lasersystem . . . . .	34
	Medienversorgung und atmosphärische Bedingungen . . . . .	35
	Targethalter und Kühlfingervorrichtung . . . . .	36
	Ofen und Reaktionskammer . . . . .	36
4.3	Variation der Syntheseparameter . . . . .	36
	Untersuchung des Ablationsverhaltens . . . . .	36
	Variation des Ablationsortes . . . . .	38
	Variation des Drucks im Reaktor . . . . .	40
	Verwendung des Gasgemisches Argon und Wasserstoff . . . . .	41
	Simultane Verwendung des Nd:YAG- und CO <sub>2</sub> -Lasers . . . . .	45
4.4	SWCNT-Synthese per Laserablation: Ergebnisse und Zusammenfassung . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Kohlenstoffnanoröhrenkomposite mit Polycarbonat</b>	<b>50</b>
5.1	Einleitung . . . . .	50
5.2	Morphologie der Komposite . . . . .	53
	5.2.1 Lichtmikroskopie . . . . .	54
	5.2.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kompositen . . . . .	54
	5.2.3 Differenzielle Kalorimetrie (DSC) . . . . .	58
5.3	Elektrische Leitfähigkeit in Kunststoffen . . . . .	60
	Allgemeines . . . . .	60
	Intrinsisch leitende Kunststoffe . . . . .	61
	Ionisch leitfähige Kunststoffe . . . . .	62
	Leitfähig gefüllte Kunststoffe . . . . .	63
	Elektrischer Ladungsträgertransport in einem realen Komposit . . . . .	63
	5.3.1 Elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren/Polycarbonat-Kompositen . . . . .	65
	PC/SWCNT-Komposite: Temperaturabhängige Leitfähigkeit . . . . .	69

5.3.2	Elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren-Kohlefaser-Kompositen . . . . .	70
	PC/SWCNT/CF-Komposite: Temperaturabhängige Leitfähigkeit . . .	71
5.3.3	Elektrische Leitfähigkeit von PC/Kohlenstoffnanoröhren-Laminaten .	71
5.3.4	Elektromagnetische Abschirmung mit Polycarbonat-Kompositen . . .	72
5.4	Wärmeleitfähigkeit in Polycarbonat-Kompositen . . . . .	75
5.5	Mechanische Analyse der PC-Komposite . . . . .	79
5.5.1	Zugeigenschaften von PC/Kohlenstoffnanoröhren-Kompositen . . . . .	79
5.5.2	Zugeigenschaften von PC/Kohlenstoffnanoröhren/Kohlefaser-Kompositen . . . . .	82
5.5.3	Dynamisch mechanische Analyse (DMA) von PC/SWCNT-Kompositen	83
5.5.4	Dynamisch mechanische Analyse (DMA) von PC/SWCNT/CF-Kompositen . . . . .	84
5.5.5	Härtebestimmung von PC/SWCNT-Kompositen . . . . .	84
5.5.6	Härtebestimmung von PC/SWCNT/CF-Kompositen . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>88</b>
6.1	Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	88
6.1.1	Verwendete Materialien . . . . .	88
6.1.2	Anodenpräparation für die Bogenentladung . . . . .	88
6.1.3	Synthese per Bogenentladung im Krätzscherreaktor . . . . .	89
6.1.4	Targetpräparation für die Laserablation . . . . .	89
6.1.5	Synthese per Laserablation . . . . .	89
6.1.6	Behandlung des Syntheseprodukts und seine Homogenisierung . . . . .	89
6.1.7	Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	90
	Funktionalisierung mit Thionylchlorid (SOCl <sub>2</sub> ) . . . . .	90
	Funktionalisierung mit Carboxylgruppen . . . . .	91
6.2	Komposite . . . . .	91
6.2.1	Verwendete Materialien . . . . .	91
6.2.2	Vorbehandlung der verwendeten Füllmaterialien . . . . .	92
6.2.3	Kompositpräparation im Coagulationsverfahren . . . . .	92

6.2.4	Kompositpräparation in Extrusionsverarbeitung . . . . .	92
	DACA Miniextruder . . . . .	93
	Rheomex Haake PTW 16/25D . . . . .	93
	PC:SWCNT:CF-Komposite . . . . .	94
	PC:SWCNT:CF-Komposite mit hohem CF-Anteil . . . . .	94
6.2.5	Kompositpräparation mit Aufsprühtechnik . . . . .	94
6.2.6	Probenkörperpräparation durch Spritzgießen . . . . .	94
6.2.7	Probenkörperpräparation durch Formpressen . . . . .	95
6.2.8	Probenpräparation durch Laminierung . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>96</b>
7.1	Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	96
7.1.1	Einleitung . . . . .	96
7.1.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA) . . . . .	96
7.1.3	Elektronenmikroskopie . . . . .	97
7.1.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	99
7.1.5	Spektroskopie . . . . .	99
	Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas	99
	Absorbtionsmessungen im nahen Infrarot . . . . .	100
	Raman . . . . .	101
7.1.6	Elektrische Leitfähigkeit von dichten Nanoröhrennetzwerken . . . . .	103
7.1.7	Charakterisierungsergebnisse der im PC verwendeten Nanoröhren . . . . .	104
7.2	Komposite . . . . .	104
7.2.1	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	104
	Widerstandsmessung über größere Temperaturbereiche . . . . .	105
7.2.2	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	105
7.2.3	Elektromagnetische Abschirmung . . . . .	106
7.2.4	Zugversuche . . . . .	107
7.2.5	Härtmessungen . . . . .	107

7.2.6	Dynamisch mechanische Analyse (DMA) . . . . .	108
7.2.7	Differenzielle Kalorimetrie (DSC) . . . . .	109
7.2.8	Mikroskopie . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion und Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>9</b>	<b>Concluding Discussion and Outlook</b>	<b>117</b>
	<b>Literatur</b>	<b>133</b>
	<b>Danksagungen</b>	<b>134</b>

# Verwendete Formelzeichen und Konstanten

$\alpha_W$ .....	Wärmeübergangskoeffizient
$\beta$ .....	Dimension
$\delta$ .....	Eindringtiefe
$\gamma_0$ .....	Elektronegativität des Kohlenstoffs (Pauling-Skala)
$\lambda$ .....	Wellenlänge allgemein
$\lambda_W$ .....	Wärmeleitfähigkeit
$\mu_0$ .....	magnetische Feldkonstante
$\mu_r$ .....	Permeabilitätszahl
$\omega$ .....	Wellenzahl
$\phi$ .....	spezifische Arbeitsfunktion
$\rho$ .....	Dichte
$\rho_R$ .....	spezifischer elektrischer Widerstand
$\sigma$ .....	elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_z$ .....	Zugfestigkeit allgemein
$\sigma_{zR}$ .....	Reißfestigkeit
$\sigma_{zS}$ .....	Streckfestigkeit
$\theta$ .....	Winkel allgemein
$\theta_t$ .....	Aufrollwinkel
$\varepsilon$ .....	mechanische Dehnung
$\varepsilon_0$ .....	elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_r$ .....	Permittivitätszahl
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$ .....	Basisvektoren
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$ .....	reziproke Gittervektoren
$\vec{c}_h$ .....	Aufrollvektor
$\vec{K}_c$ .....	zum Aufrollvektor $\vec{c}_h$ reziproker Vektor
$\vec{k}_c$ .....	zu $\vec{K}_c$ paralleler Vektor
$\vec{K}_t$ .....	zum Translationsvektor $\vec{t}$ reziproker Vektor
$\vec{k}_t$ .....	zu $\vec{K}_t$ paralleler Vektor
$\vec{t}$ .....	Translationsvektor
$\vec{u}$ .....	Vektor
$\vec{v}$ .....	Geschwindigkeit
$A$ .....	Fläche
$a$ .....	Schirmung allgemein
$a_A$ .....	Schirmung durch Absorbtion
$a_R$ .....	Schirmung durch Reflektion



---

$a_v$	Länge des Einsvektors
$a_{c-c}$	Atomabstand
$A_{LN}$	Parameter des Lewis-Nielsen-Modells „Einstein-Koeffizient“
$A_{Probe}$	gemessene S22-Absorbtion der Probe
$A_{Ref.}$	gemessene S22-Absorbtion der Referenz
$AF$	Abschwächung Feldstärke
$AL$	Abschwächung Leistung
$A_R$	Schottky-Richardson-Konstante
$B$	Potential
$b$	Breite
$B_{CV}$	Parameter des Cheng-Vachon-Modells
$B_{LN}$	Parameter des Lewis-Nielsen-Modells
$c_p$	spezifische Wärmekapazität
$d$	Dicke
$d_t$	Nanoröhrendurchmesser
$E$	mechanischer E-Modul
$E'$	dynamisch-mechanischer Speichermodul
$E_F$	elektrische Feldstärke
$E_g$	Bandlücke
$E_{IT}$	elastisch-mechanischer Eindringmodul
$F$	Kraft
$f$	Brennweite
$f_\nu$	Frequenz
$GGT$	größter gemeinsamer Teiler
$H$	magnetische Feldstärke
$H_W$	Enthalpie
$H_{IT}$	Eindringhärte
$HU$	Universalhärte
$HV$	Härte nach Vickers
$j$	Stromdichte
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$L$	Länge des Aufrollvektors $\vec{c}_h$
$l$	Länge
$M$	Masse allgemein
$\dot{m}$	Massenfluss
$N$	Hexagone pro Einheitszelle
$p$	Füllgrad
$p_c$	Perkolationsschwelle
$P_L$	Leistung
$P_{Syn}$	Gasdruck bei der Synthese
$Q$	Schirmfaktor
$q$	elektrische Ladung
$R$	elektrischer Widerstand
$R_W$	thermischer Widerstand
$RRW$	relativer Reinheitswert (S22-Absorbtionswert)
$T$	Temperatur allgemein
$t$	Tiefe
$T_G$	Glasübergangstemperatur

$T_t$ .....	Länge vom Translationsvektor $\vec{t}$
$T_{Ofn}$ .....	Ofentemperatur bei der Synthese
$v_f$ .....	freies Volumen
$Z$ .....	Wellenwiderstand (Impedanz) allgemein

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Potential von Kohlenstoffnanoröhren

Seit ihrer Entdeckung 1991 durch Sumio Iijima (1991) vom NEC Fundamental Research Laboratory haben Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes -CNTs*) ein weltweit beträchtliches Interesse seitens der Wissenschaft und Industrie hervorgerufen. CNTs existieren in zwei Hauptkonfigurationen, den einwandigen (engl. *single-walled carbon nanotube, SW-CNT, SWNT*) und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl. *multi-walled carbon nanotube, MWCNT, MWNT*). Eine einwandige Kohlenstoffnanoröhre lässt sich als eine einzelne, aufgerollte, zweidimensionale Graphitschicht beschreiben. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren bestehen aus mehreren konzentrisch ineinandergesteckten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. SWCNT haben typischerweise einen Durchmesser von 0,7-4 nm. MWCNT sind

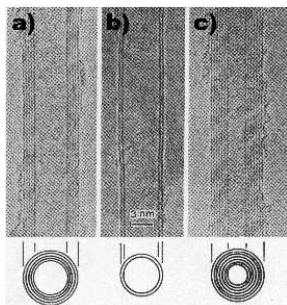


Abbildung 1.1: Kohlenstoffnanoröhren: 1991 ging Sumio Iijima als erster den in Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beobachteten mehrwandigen Röhren nach. Unterhalb der TEM-Aufnahmen ist jeweils der Röhrenquerschnitt als Trick dargestellt. a) Fünfwandige Nanoröhre mit einem Außendurchmesser von 6,7 nm; b) Doppelwandige Nanoröhre mit einem Außendurchmesser von 5,5 nm; c) Siebenwandige Nanoröhren mit einem Außendurchmesser von 6,5 nm. Die konzentrischen Röhren haben einen intertubularen Abstand von 0,335 nm (aus Iijima (1991)).

aufgrund ihrer vielen konzentrisch ineinander geschachtelten Röhren, die jeweils als SW-CNT aufgefasst werden können, weitaus massiver (Abbildung 1.1). Mit einem intertubularen Abstand von 0,335 nm (Saito u. a. 2003) kann der Außendurchmesser einer MWCNT über 100 nm betragen. Bei beiden Röhrentypen steht den sehr kleinen Querschnitten eine sehr große relative Längenausdehnung im Mikrometer- bis Millimeterbereich gegenüber. Aspektverhältnisse von über einer Million können erreicht werden (Schoenenberger u. Forro 2000). Das Potential von Kohlenstoffnanoröhren ist groß, so dass die Anzahl von theoretisch möglichen Einsatzfeldern kaum überblickt werden kann. Anhand ausgewählter Einsatzgebiete

soll im Folgenden der potentielle Nutzen von Kohlenstoffnanoröhren aufgrund ihrer erstaunlichen Eigenschaften aufgezeigt werden.

Die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren sind bemerkenswert. So existieren halbleitende wie auch metallische Röhren. Die metallischen Kohlenstoffnanoröhren stellen ballistische Leiter da, sogenannte „Elektronenwellenleiter“. Elektronen können diese Röhren durchwandern ohne am Gitter rückgestreut zu werden. Das heißt, sie passieren den Leiter widerstandslos und es kommt zu keiner Jouleschen Erwärmung. Kohlenstoffnanoröhren können Stromdichten von bis zu  $10^{13}$  A m<sup>-2</sup> aufnehmen (Anazawa u. a. 2002). Die Größe der Bandlücke eines halbleitenden Kohlenstoffnanoröhrcs ist reziprok zum Durchmesser. In halbleitenden Nanoröhrcen existiert natürlicherweise eine Löcherleitung, diese kann aber durch entsprechende Dotierung, wie durch Natrium, zur Elektronenleitung invertiert werden. Es ist bereits möglich, p-n-Übergänge in Form einer Nanoröhre zu verwirklichen (Derycke u. a. 2001) oder durch Verschalten von Nanoröhrcentransistoren logische Operationen durchzuführen (Javey u. a. 2002). Theoretisch ist die Realisierung eines schnellen Rechenprozessors mit geringer Stromaufnahme und geringer Wärmeabgabe möglich, aber aufgrund herstellungstechnischer Hürden zur Zeit noch nicht umzusetzen.

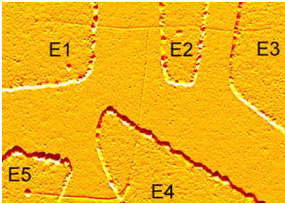


Abbildung 1.2: Weltweit erster „nur Nanoröhrcentransistor“ vom Max Planck Institut für Festkörperforschung (Chiu 2003): E1 Source, E2/E3 Drain, E4/E5 Gate. Die zwei in T-Formation angeordneten Nanoröhrcen sind durch ein isolierendes Verbindungsmolekül chemisch aneinander gekoppelt.

Die Nanoröhrcengeometrie ist prädestiniert für den Einsatz als Elektronenemitter. An ihrer Verwendung in Flachbildschirmen (Lee u. a. 2001), Feldemissionsleuchten (Saito u. Uemura 2000) und in Elektronenmikroskopen als *kalte Elektronenquellen* (de Jonge u. van Druten 2003) wird gearbeitet. Vorteile beim Einsatz von Kohlenstoffnanoröhrcen sind hohe Leuchtstärken bei einem sehr geringen Stromverbrauch und langen Standzeiten. Die Erzeugung von Abwärme ist deutlich reduziert. Somit werden auch sehr große Leuchtflächen realisierbar. Wie Röhrcnflachbildschirme und Feldemissionslampen benötigen auch OLEDs und Fotovoltaiksubstrate transparente Elektroden. Dünne Kohlenstoffnanoröhrcschichten könnten in der Zukunft den bisherigen Industriestandard ITO<sup>1</sup> ersetzen und somit neue Anwendungsgebiete auf dem Gebiet der *Plastikelektronik* erschließen (Saito u. Uemura 2005). Mit Kohlenstoffnanoröhrcen beschichtete Oberflächen sind im Gegensatz zu ITO äußerst flexibel.

Aufgrund der großen Längenausdehnung einer Kohlenstoffnanoröhre und seiner definierten Form liegt der Einsatz als Abtastspitze in Atomkraftmikroskopen (AFM) nahe (Abbildung 1.3). Im Gegensatz zu konventionellen AFM-Spitzen aus Silizium sind hiermit selbst große strukturelle Aspektverhältnisse auf einem Substrat abtastbar. Durch den Ersatz herkömmlicher Si-Spitzen durch Kohlenstoffnanoröhrc-Spitzen lässt sich zudem die Standzeit der Messapparatur erheblich erhöhen, da Kohlenstoffnanoröhrcen deutlich bessere mechanische

<sup>1</sup>Indium dotiertes Zinnoxid

Eigenschaften aufweisen als Si. Modifiziert man die Spitze des Kohlenstoffnanoröhrchens chemisch, kann die Spitze gegenüber bestimmten Molekülen zusätzlich sensitiviert werden. Somit kann ein chemischer Lageplan einer Oberfläche per AFM erstellt werden.

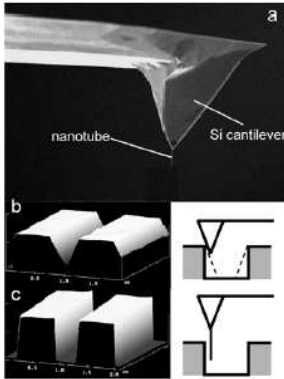


Abbildung 1.3: Eine Kohlenstoffnanoröhre anstelle einer Si-Spitze für die Atomkraftmikroskopie (AFM). Kohlenstoffnanoröhren lösen aufgrund ihrer Struktur höher auf und tasten selbst große strukturelle Aspektverhältnisse zuverlässig ab (Bildmontage mit Dai u. a. (1996)).

Aus Kohlenstoffnanoröhren lassen sich eine Vielzahl von Werkzeugen für die Nano-, Mikro- und Mesoscale-Manipulation und Charakterisierung fabrizieren. Beispielhaft seien hier Nanopinzetten (Abbildung 1.4), Nanoschalter (Farajian u. a. 2003), Nanowaagen (Poncharal u. a. 1999) und auf Bucky Paper basierende Aktuatoren (Vohrer u. a. 2004; Baughman u. a. 1999) erwähnt. Bucky-Paper-Aktuatoren können beim Anlegen einer elektrischen Spannung von 1V beträchtliche Stellwege und Kräfte erzeugen. Der Einsatz als künstlicher Muskel ist daher nicht abwegig.

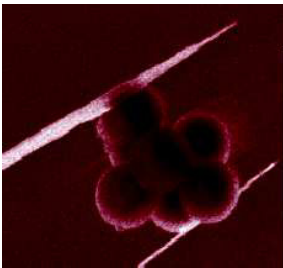


Abbildung 1.4: Nanopinzette (aus Kim u. Lieber (1999)): Elektrisch leitende und mechanisch robuste Kohlenstoffnanoröhren wurden an gläsernen Mikropipetten befestigt. Eine angelegte elektrische Spannung öffnet und schließt die Nanopinzette. Die elektrischen Eigenschaften aufgenommener Objekte (in der vorliegenden Publikation Nanocluster aus Siliziumcarbid und Nanodrähte aus Gallium-Arsenid) können ermittelt werden.

Kohlenstoffnanoröhren sind chemisch sehr stabil und können unter Luftausschluss bis zu 2000°C erhitzt werden. Die thermische Leitfähigkeit einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre beträgt mehr als 3000 W/(m·K) (Kim u. a. 2001) und ist damit größer als die von natürlichem Diamant mit 2000 W/(m·K) (Baughman u. a. 2002). Die thermische Leitfähigkeit von SWCNTs wird auf mehr als 6000 W/(m·K) geschätzt (Berber 2000).

Eine Betrachtung der mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren offenbart ein weiteres Potential dieser Kohlenstoffallotrope. Kalukulationen sowie experimentelle Unter-

suchungen (Treacy u. a. 1996; Wong u. a. 1997; Demczyk u. a. 2002; Qian u. a. 2002) ergaben, dass der Elastizitätsmodulus ( $E$ ) wie auch die Zugfestigkeit ( $\sigma_z$ ) ungewöhnlich hoch sind. So werden Elastizitätsmoduli in der Größenordnung von über einem Terapascal und Zugfestigkeiten von  $\sigma_z \sim 100 - 600$  GPa bei SWCNTs und  $\sigma_z \sim 30 - 60$  GPa bei MWCNTs angegeben. Im Vergleich beträgt demnach der dichtenormierte Elastizitätsmodulus von SWCNTs<sup>2</sup> das zirka 30-fache zu Stahl<sup>3</sup>. Die dichtenormierte Zugfestigkeit beläuft sich auf das 7700-fache. Bei MWCNTs<sup>4</sup> ist das Verhältnis 22:1 beziehungsweise 557:1. Diese bemerkenswerten mechanischen Eigenschaften legen eine Nutzung in Polymerkompositen zur ihrer Verstärkung, also für Strukturwerkstoffe, für makroskopische Anwendungen nahe.

Durch die Beimengung von sehr geringen Mengen an Kohlenstoffnanoröhren ist bereits ein polymerer Funktionswerkstoff realisierbar. Standardfüller wie Leitruß (engl. *Carbon Black - CB*) oder Metallflocken erfordern weitaus größere Anteile im Matrixsystem um eigenschaftsändernd zu wirken. Zum Beispiel kann durch die Zugabe von geringen Gewichtsprozenten Kohlenstoffnanoröhren das zuvor isolierende Polymer mit einer inneren, funktional leitfähigen Struktur versehen werden, die eine elektrische wie auch thermische Eigenschaftsänderung zur Folge haben kann.

## 1.2 Gefüllte Polymere

Während in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts für spezielle Anwendungen überwiegend neue Polymere auf der Basis von neuen Monomeren entwickelt wurden, beschreibt die momentane Situation eher einen Trend zur Eigenschaftsveränderung von bekannten Kunststoffen mittels Füllstoffen und andersartigen Polymeren. Letzteres wird als *Blending* bezeichnet und zielt auf die Erzeugung von Eigenschaftssynergien<sup>5</sup> ab. Durch die Modifikation von Kunststoffen mit Füllstoffen lassen sich mechanische, elektrische, thermische, permeable, dilatatorische, funktionale<sup>6</sup>, farbliche und andere Eigenschaften bewusst verändern. Voraussetzung für die mechanisch-verstärkende Wirkung eines Füllstoffs im Matrixmaterial ist eine sehr gute Übertragung der wirkenden mechanischen Belastung auf diesen. Kann die Kraft nicht auf den Füller übertragen werden, und Matrix und Füller gleiten von einander ab, kann die Haftung durch spezielle Schichten und Haftvermittler erhöht werden. Allgemein bringen Füller mit besonders großen Aspektverhältnissen bessere mechanische Verstärkungseffekte für das Gesamtsystem. Klassische Füller zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sind Glas- und Kohlenstofffasern (Carbonfasern) sowie aus dem Bereich der Nanofüller z.B. das Talkum, das in teilkristallinen Kunststoffen keimbildend wirkt und dadurch den E-Modul erhöht. Ein weiterer klassischer Nanofüller, insbesondere in Epoxy- und Phenolharzen, ist Glimmer<sup>7</sup>, der nicht nur zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beiträgt sondern auch zu den wärmeisolierenden.

---

<sup>2</sup>Rechenwerte für eine einzelne einwandige Kohlenstoffnanoröhre:  $\sigma_z \sim 300$  GPa,  $E \sim 1$  TPa,  $\rho \sim 1,3$  g/cm<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Rechenwerte für Stahl Typ S235JR:  $Re = 235$  N/mm<sup>2</sup>  $\sim \sigma_z$ ,  $E \sim 200$  kN/mm<sup>2</sup>,  $\rho = 7,85$  g/cm<sup>3</sup>

<sup>4</sup>Rechenwerte für eine einzelne mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre:  $\sigma_z \sim 30$  GPa,  $E \sim 1$  TPa,  $\rho = 1,8$  g/cm<sup>3</sup>

<sup>5</sup>Zum Beispiel für die Beeinflussung der Steifigkeit, Härte, Zähigkeit, Hydrophobie, Kerbschlag- und Mikrorissfestigkeit.

<sup>6</sup>Zum Beispiel: Antibakterielle Wirkung durch Ag-Ionen, UV-Schutz durch TiO<sub>2</sub> oder CB, Flammschutz durch Magnesium- und Aluminiumhydroxide

<sup>7</sup>Glimmer ist die Bezeichnung für eine breite Klasse von Aluminiumsilikat-Mineralien.

Kunststoffe sind, mit wenigen Ausnahmen (siehe Kapitel 5), elektrische Isolatoren. Diese Eigenschaft ist für manche Anwendungen sehr von Vorteil, andere hingegen zögen einen größeren Nutzen aus schwach bis sehr gut elektrisch leitenden Kunststoffen. Der am häufigsten eingesetzte Füllstoff, um elektrisch isolierende Kunststoffe leitfähig zu machen, ist *Leitruß* (engl. *carbon black - CB*). Im Unterschied zu einfachem Kaminruß besitzt Leitruß eine weniger massivglobulare Struktur und ist darüber hinaus stark verzweigt. Außerdem erhalten Leitruße durch eine nachträgliche Oxidation des Basisrußes eine höhere elektrische Leitfähigkeit. Die Primärpartikel des Rußes sind 10 nm bis 1  $\mu\text{m}$  groß und bilden kettenförmige Aggregate. Bei diesen Dimensionen spielt die chemische Zusammensetzung in Bezug auf die elektrischen und mechanischen Charakteristika eine weniger dominante Rolle. Größe und Form des Partikels haben in der Nanowelt einen großen Einfluss. Bei der Zugabe einer kleinen Menge Leitruß in eine polymere Matrix ändert sich elektrisch gesehen zunächst nichts. Erst ab einer kritischen Konzentration fällt der elektrische Widerstand schlagartig um mehrere Größenordnungen. Der ehemals elektrische Isolator wird *halbleitend*<sup>8</sup> und dann leitend. Elektrisch leitende Komposite sind nutzbar und notwendig um elektrische Anlagen, Bauelemente, empfindliche Geräte und Maschinen oder den Menschen selbst vor elektrischen Ladungen zu schützen. Isolatoren, und dazu zählen die meisten Kunststoffe, lassen sich durch Reibung elektrostatisch aufladen. Das durch die Triboelektrizität erzeugte Potential an Alltagsgegenständen oder an Kleidung liegt größenordnungsmäßig im Kilovoltbereich. Heutige Halbleiterbauelemente, wie MOS<sup>9</sup>-Feldeffekttransistoren, vertragen unter Umständen keine 100V. Mehr als die Hälfte der Bauteilausfälle wird auf Überspannungen an *elektrostatisch gefährdeten Bauelementen (EGB; engl. electro-sensitive devices - ESD)* zurückgeführt. Ein weiteres aktuelles Alltagsproblem ist die Aussetzung des Menschen in eine Umwelt von elektromagnetischer Abstrahlung. Diese Strahlung wird von technischen Komponenten verursacht, wobei unterschiedliche Geräte und Komponenten sich untereinander auch stören. Herkömmliche Kunststoffe können keine *elektromagnetische Verträglichkeit (EMV)* gewährleisten, so dass elektrisch leitende Füllmaterialien hier in Frage kommen. Hochspannungskabel haben neben den stromführenden Kupferleitern, der Flammschutzschicht und der Isolation noch eine halbleitende beziehungsweise halbisolierende Mantelschicht. Diese mit leitenden Füllern präparierte polymere Schicht dient der Feldglättung und beugt bei Feldspitzen einem elektrischen Durchschlag und Ausfall vor.

Ein anderes Füllermaterial zur Einstellung der *elektrischen Perkolation* sind Metallspäne bzw. Metallflocken oder metallbeschichtete Keramikhohlkugeln. Silberflocken<sup>10</sup> können aufgrund ihrer außerordentlich guten Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_{\text{Ag}} \sim 430 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) Wärmeströme durch Kunststoffe perkolieren lassen. Je nach Kunststoffverarbeitungsprozess und Füllgrad (in der Regel zwischen 50 und 80 Gew.%) werden damit gewöhnlich 1-10  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  im Kunststoffsystem erreicht. Mit wärmeleitenden Kunststoffkompositen läßt sich Thermo-Energie aus integrierten Bauelementen, aus Leiterplatten und anderen technischen Komponenten ableiten. Interessant ist dabei auch ihre Nutzung als Hitzeschild, der Wärmestrahlung zunächst aufnimmt und dann ableitet.

<sup>8</sup>Der in der Polymertechnologie benutzte Begriff *elektrisch halbleitend* muss nicht immer, wie auch hier, mit dem physikalischen Halbleiterbändermodell in Zusammenhang stehen. Eventuell wäre in diesem Kontext die Bezeichnung *elektrisch halbisolierend* vorteilhafter, um Missverständnissen vorzubeugen. Das Themengebiet wird in Abschnitt 5.3 diskutiert.

<sup>9</sup>Metal-Oxide-Semiconductor

<sup>10</sup>Ag-Flocken sind 0,5 bis 10  $\mu\text{m}$  groß und besitzen ein oberflächenspezifisches Gewicht von zirka 0,5  $\text{g}/\text{m}^2$ .

## Kapitel 2

# Grundlagen

### 2.1 Kohlenstoffnanoröhren und andere Allotropen des Kohlenstoffs

Kohlenstoff kommt aufgrund möglicher Hybridisierungen seiner Valenzelektronorbitale  $2s^2$  und  $2p^2$  in unterschiedlichen Formen vor. Hybridisierung bedeutet ein Vermischen der Wellenfunktionen beziehungsweise der Valenzelektronorbitale. Wie in Lehrbüchern der organischen Chemie gezeigt wird, ist die Erklärung für die Hybridisierung die im Vergleich zur Bindungsenergie kleine Differenz zwischen den Energieniveaus der Kohlenstofforbitale. Kohlenstoff bildet  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridorbitale.

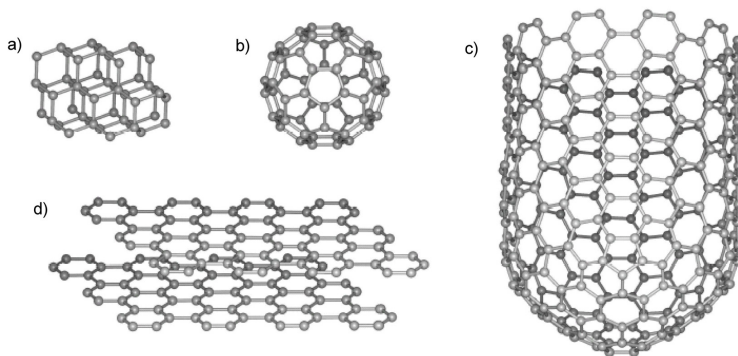


Abbildung 2.1: Allotropen des Kohlenstoffs: a) *Diamant* (dreidimensional); b) *C<sub>60</sub>-Fulleren* (null-dimensional); c) *einwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen* (eindimensional); d) *Grafit* (Graphen) (zweidimensional)

Im Hinblick auf die möglichen Atombindungen für die kristallinen Formen des Kohlenstoffs (Abbildung 2.1) sind die  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridisierung von Bedeutung. In *Grafit*, räumlich als



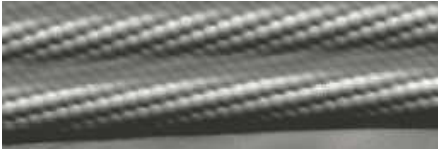


Abbildung 2.2: Hexagonale Struktur zweier einwandiger Kohlenstoffnanoröhren, aufgelöst durch ein Rasterelektronenmikroskop (Prof. Yazdani, University of Illinois at Urbana). Sie weisen jeweils einen anderen Aufrollvektor auf.

zweidimensionale Ebene (*Graphene*<sup>1</sup>) darstellbar, sind die Kohlenstoffatome in einer hexagonalen Struktur angeordnet, wobei untereinander  $\sigma$ -Bindungen zwischen den  $sp^2$ -Orbitalen und  $\pi$ -Bindungen zwischen den  $p_z$ -Orbitalen bestehen. Die  $\pi$ -Bindungen sind delokalisierte Elektronen und können, ähnlich wie im Metall, elektrischen Strom transportieren. Der Atomabstand zum nächsten Nachbaratom beträgt 0,142 nm. Einzelne Grafitsschichten besitzen untereinander keine festen Bindungen. Sie sind bei einem Abstand von 0,335 nm lediglich über van-der-Waals-Kräfte lose gebunden.

Der *Diamant* ist ausschließlich  $sp^3$ -hybridisiert, das heißt, jedes Kohlenstoffatom besitzt vier Nachbaratome, welche kovalent durch  $\sigma$ -Bindungen aneinander gebunden sind. Aufgrund dieser Bindungsverhältnisse erklärt sich die tetraedische Struktur des Diamanten und seine Eigenschaft als Halbleiter mit sehr großer Energielücke von ca. 5 eV. Damit zählt er zu der Klasse der elektronischen Isolatoren. Eine dritte Form des Kohlenstoffs ist das *Fulleren*<sup>2</sup>. In seiner Form als  $C_{60}$  von Kroto, Heath, O'Brien, Curl, u. Smalley (1985) zum ersten Mal synthetisiert, stellt es ein aus 60 Atomen bestehendes, 0,7 nm großes Molekül dar. Seine Struktur setzt sich aus Penta- und Hexagons zu einem sphärischen System zusammen. Das  $C_{60}$  weist  $\sigma$ -Bindungen von  $sp^2$ -Orbitalen auf. Zusätzlich existiert ein  $\pi$ -Elektronensystem, dessen Elektronen im Vergleich zum Grafit nicht vollständig delokalisiert sind. Das führt dazu, dass Festkörper aus  $C_{60}$  eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit aufweisen als Grafit, aber höher als von Diamant. Mittlerweile sind auch größere Fullerene bekannt, wie das  $C_{70}$  und das  $C_{82}$ . Forscher versuchen u.a. durch Erzeugung von endohedralen Fullerenen<sup>3</sup> diese Strukturen für die Halbleiterindustrie nutzbar zu machen.

Als viertes Allotrop des Kohlenstoffs gilt das *Kohlenstoffnanoröhrchen*. In Abbildung 2.2 sind zwei einwandige Röhren dargestellt, wie sie 1993, zwei Jahre nach Entdeckung der MWCNT (Iijima 1991), von zwei unabhängigen Forschergruppen von NEC (Iijima u. Ichihashi 1993) und IBM (Bethune u. a. 1993) entdeckt wurden. Nanoröhrchen sind beidseitig geschlossene Systeme. Während die Zylinderwand einer perfekten, das heißt, einer defektfreien Nanotube, ausschließlich aus Hexagone besteht, setzen sich die beiden Endkappen aus Penta- und Hexagone zusammen. Nanoröhrchen besitzen wie Grafit eine  $sp^2$ -Hybridisierung. Unter Vernachlässigung der Enden kann ein einschaliges (= einwandiges) Nanoröhrchen als eine einzelne, zylindrisch aufgerollte Grafitenebene verstanden werden.

<sup>1</sup>Graphene beziehungsweise Graphen wird mit langem „e“ gesprochen. Die Endung „en“ deutet, wie in der Chemie üblich, Doppelbindungen an.

<sup>2</sup>Der Name „Fulleren“ leitet sich von dem Architekten Richard Buckminster Fuller ab. Für seine Kuppelbauten verwendete er ähnliche Polyederkonstruktionen aus Fünf- und Sechsecken. Äquivalentes gilt für die Bezeichnung der *Bucky Papers*.

<sup>3</sup>Endohedrale Fullerene sind Fullerene, in denen ein oder mehrere (Metall-)Atome eingeschlossen sind.

## 2.2 Klassifizierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren

Eine Nanoröhre wird als *achiral* bezeichnet, wenn sie durch Drehung in ihr Spiegelbild überführt werden kann. Ist dies nicht der Fall wird sie konsequenterweise als *chiral* bezeichnet. Achiralen Röhren werden weiter untergliedert in den *armchair*- und den *zigzag*-Typ. Damit wird jeweils die Form der gedachten Ränder einer Röhre ohne Endkappen beschrieben (Abbildung 2.3). Neben diesen *perfekten* Tubes existieren aufgrund von Strukturdefekten *Entartungen* (Abbildung 2.4). Diese Entartungen können im primären Produktionsprozess, als auch in einem Folgeprozess, wie der Reinigung<sup>4</sup> oder der Funktionalisierung (siehe Abschnitte 6.1.7 und 6.1.7) entstanden sein.

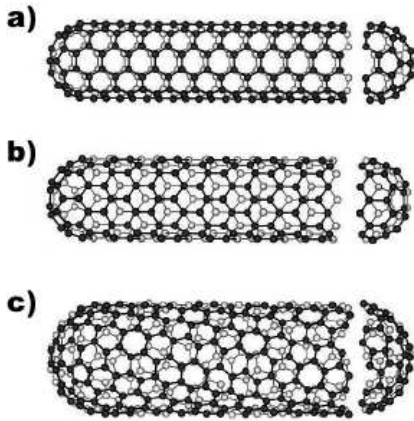


Abbildung 2.3: Klassifizierung von Kohlenstoffnanoröhren: a) armchair-Typ:  $(n,m) = (5,5)$  und  $\theta_t = 30^\circ$ ; b) zigzag-Typ:  $(n,m) = (9,0)$  und  $\theta_t = 0^\circ$ ; c) chiral-Typ:  $(n,m) = (10,5)$  und  $0^\circ < \theta < 30$  (Saito u. a. 1998).

## 2.3 Allgemeine mathematische Beschreibung von Kohlenstoffnanoröhren

Die in diesem Abschnitt verwendeten Formeln zu einwandigen Kohlenstoffnanoröhren basieren auf der Definition einer, wie im Abschnitt 2.2 erwähnten, aufgerollten Grafitebene. In Abbildung 2.5 ist ein Ausschnitt einer Grafitebene dargestellt. Der *Aufrollvektor*<sup>5</sup>  $\vec{c}_h$ , bildet den Punkt 0 auf A ab und definiert somit den Umfang  $|\vec{c}_h|$  und Typ der Nanoröhre (vgl. Abschnitt 2.2). Mit Hilfe der Basisvektoren des hexagonalen *Graphen-Gitters*  $\vec{a}_1$  und

<sup>4</sup>Als Reinigung beziehungsweise Purifikation wird hier das Entfernen von unerwünschten Kohlenstoffallotropen und Katalysatorpartikeln verstanden. Metallkatalysatoren lassen sich zum Beispiel durch Säuren herauslösen.

<sup>5</sup>Im Englischen wird dieser *als chiral vector* bezeichnet. Streng genommen ist diese Bezeichnung falsch, denn *Chiralität* bedeutet *Händigkeit*, die entweder rechts- oder linksherum sein kann. Eine *zigzag*-Röhre ( $\theta = 0$ ) kann demnach gar keinen Chiralitätsvektor haben, da sie nicht schraubenartig aufgerollt ist. In dieser Arbeit wird daher der Begriff des Chiralvektors im allgemeinen Sinne nicht benutzt. An seine Stelle tritt der Terminus „*Aufrollvektor*“.

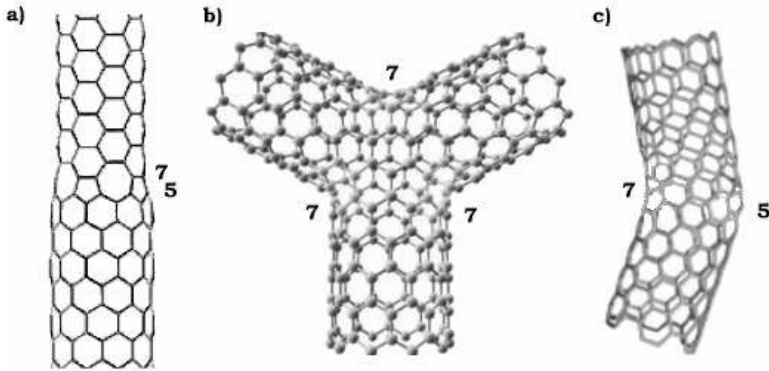


Abbildung 2.4: Entartungen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen: a) Helizitätswechsel durch Penta- und Heptagone; b) Y-Kreuzung durch Heptagone; c) Knick durch Penta- und Heptagonen. Durch Strukturfehler können sich nicht nur Form und Durchmesser ändern, sondern auch die elektrischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 2.4).

$\vec{a}_2$  kann  $\vec{c}_h$  als Linearkombination

$$\vec{c}_h = n\vec{a} + m\vec{a} \equiv (n, m) \quad (n, m \in \mathbb{N}; 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.1)$$

geschrieben werden. Für  $(n,0)$  erhält man *zigzag*-Röhrchen und für  $(n,n)$  den *armchair*-Typ. Alle anderen Typen mit  $(n,m)$  heißen *chiral* (vgl. Abbildung 2.8). Für die vollständige mathematische Strukturbeschreibung von Kohlenstoffnanoröhrchen dient Tabelle 2.2. Der

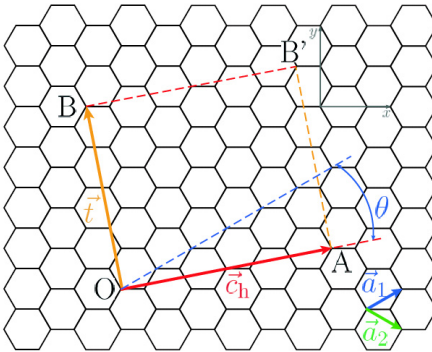


Abbildung 2.5: Das Atomgitter der zweidimensionalen Graphitebene (Graphene) (Saito u. a. 1998): Rollt man die Graphene dieses zweidimensionalen Gebildes entlang des Vektors  $\vec{c}_h$  auf, erhält man ein Nanoröhrchen. Die hier eingezeichneten Vektoren ergeben eine  $(4,2)$ -Röhr mit halbleitenden Eigenschaften (vgl. Gleichung 2.15).

Aufrollwinkel  $\theta_t$  beschreibt die Relation zwischen Basisvektor  $\vec{a}_1$  und Aufrollvektor  $\vec{c}_h$  und somit die Verkippung der Hexagone bezüglich der Nanoröhrchenslängsachse. Aus Symmetriegründen kann man sich auf den Winkelbereich  $0^\circ \leq \theta_t \leq 30^\circ$  der Graphene beschränken. Bei einer *zigzag*-Röhr ist  $\theta_{zig} = 0^\circ$  und ihre Hexagone sind parallel zur Längsachse ausgerichtet (vgl. Abbildung 2.8). Die Verkippung der Hexagone eines Kohlenstoffnanoröhrchens vom *armchair*-Typ beträgt  $\theta_{arm} = 30^\circ$ .

Der *Translationsvektor*  $\vec{t}$  ist definitionsgemäß der Basisvektor der eindimensionalen Nanoröhre. Er ist orthogonal zum Aufrollvektor  $\vec{c}_h$  und parallel zur Längsachse. Der Translationsvektor entspricht dem ersten Gitterpunkt B des hexagonalen Gitters, der durch 0 verlaufend rechtwinklig zu  $\vec{c}_h$  steht. Die Einheitszelle einer einwandigen Nanoröhre ist durch OABB' gegeben. Die Anzahl ihrer Hexagone kann mittels Gleichung 2.13 berechnet werden.

Zeichen	Beschreibung	Formel/Wert	
$a_{c-c}$	Atomabstand	$a_{c-c} = 0,144nm$	(2.2)
$a_v$	Länge des Einsvektors	$a_v = \sqrt{3}a_{c-c} = 0,249nm$	(2.3)
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Basisvektoren	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})a_v, (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})a_v$	(2.4)
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$	reziproke Gittervektoren	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1)\frac{2\pi}{a_v}, (\frac{1}{\sqrt{3}}, -1)\frac{2\pi}{a_v}$	(2.5)
$\vec{c}_h$	Aufrollvektor	$\vec{c}_h = n\vec{a} + m\vec{a} \equiv (n, m)$ ( $n, m \in \mathbb{N}; 0 \leq  m  \leq n$ )	(2.1)
$L$	Länge des Aufrollvektors	$L =  \vec{c}_h  = a_v\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	(2.6)
$d_t$	Durchmesser	$d_t = \frac{L}{\pi}$	(2.7)
$\theta_t$	Aufrollwinkel	$\theta_t = \arcsin \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, 0 \leq  \theta_t  \leq \frac{\pi}{6}$ $\theta_t = \arccos \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, 0 \leq  \theta_t  \leq \frac{\pi}{6}$ $\theta_t = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{2n+m}, 0 \leq  \theta  \leq \frac{\pi}{6}$	(2.8)
$d_{GGT}$	größter gemeinsamer Teiler	$d_{GGT} = GGT(x, y), (x, y \in \mathbb{N})$	(2.9)
$d_R$		$d_R = \begin{cases} d_{GGT} \text{ falls } (n-m) \neq 3d_{GGT} \cdot i, i \in \mathbb{N} \\ 3d_{GGT} \text{ falls } (n-m) = 3d_{GGT} \cdot i, i \in \mathbb{N} \end{cases}$	(2.10)
$\vec{t}$	Translationsvektor	$\vec{t} = t_1a_1 + t_2a_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, (t_1, t_2) \in \mathbb{N}$	(2.11)
$T_t$	Länge von $\vec{t}$	$T_t =  \vec{t}  = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	(2.12)
$N$	Hexagone pro Einheitszelle	$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$	(2.13)

Tabelle 2.2: Mathematische Strukturbeschreibung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) nach Saito u. a. (1998)

## 2.4 Elektrischer Transport in Kohlenstoffnanoröhren

Die elektronische Zustandsdichte eines Kohlenstoffnanoröhrchens kann von der Betrachtung einer aufgerollten zweidimensionalen Graphitebene abgeleitet werden. In Graphit liegen die  $\pi$ -Elektronen energetisch höher als die  $\sigma$ -Elektronen. Als gebundene  $\sigma$ -Elektronen in vollbesetzten Orbitalen kann ihr Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften eines Kohlenstoffnanoröhrchens im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden. Im Folgenden wird ausschließlich das  $\pi$ -Elektronensystem betrachtet. Die Dispersionsrelation für die  $\pi$ -Elektronen, welche man für die hexagonale Brillouin-Zone<sup>6</sup> (Abbildung 2.7) einer Graphitschicht erhält, ist in Abbildung 2.6 grafisch dargestellt. Das Aufrollen einer Graphitschicht zu einer Nanoröhre

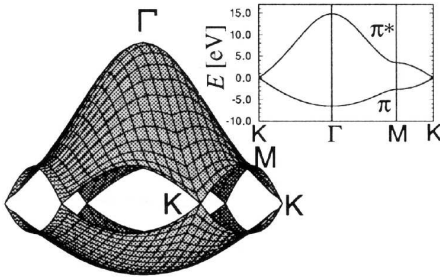


Abbildung 2.6:  $\pi/\pi^*$ -Band einer Brillouin-Zone von Graphit (Abbildung nach Saito u. a. (1998)): In den K-Punkten berühren sich das bindende  $\pi$ - und das anti-bindende  $\pi^*$ -Band. Materialien. Es existiert somit keine Energielücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband, so dass es sich hier um einen „metallischen Leiter“ handelt.

geschieht in diskreten Schritten in Richtung des Aufrollvektors  $\vec{c}_h$ . Dadurch werden Wellenvektoren in Richtung des reziproken Vektors  $\vec{K}_c$ , der dem Aufrollvektor im realen Raum entspricht, quantisiert. Dahingegen sind die Wellenvektoren in Richtung des reziproken Vektors  $\vec{K}_t$  aufgrund der quasi unendlichen Längsausdehnung der Röhre, nicht beschränkt. Der reziproke Vektor  $\vec{K}_t$  entspricht dem Translationsvektor  $\vec{t}$ . Durch die Quantisierung in Richtung von  $\vec{K}_c$  ergibt sich die Bandstruktur der Nanoröhre als ein Satz von eindimensionalen Dispersionsrelationen. Diese entsprechen den verschiedenen Querschnitten von Abbildung 2.6. Abbildung 2.7 zeigt die Brillouin-Zone des Graphits mit den Vektoren  $\vec{k}_c$  und  $\vec{k}_t$ , die parallel zu  $\vec{K}_c$  beziehungsweise  $\vec{K}_t$  sind. Für die elektrische Eigenschaft eines einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchens ist  $\vec{k}_c$  von entscheidender Bedeutung. Lässt sich der Vektor  $\vec{u}$  als ganzzahliges Vielfaches von  $\vec{k}_c$  schreiben, besitzt diese Röhre metallische Eigenschaften und hat somit keine Lücke zum Leitungsband. In diesem Fall verläuft die Schnittlinie zwischen dem bindenden  $\pi$ - und anti-bindenden  $\pi^*$ -Band durch einen K-Punkt in der Brillouin-Zone der Graphene. Der Vektor  $\vec{u}$  ist bestimmt durch

$$\vec{u} = \frac{2n + m}{3} \cdot \vec{k}_c \quad (2.14)$$

<sup>6</sup>Brillouin-Zonen sind nach Leon Brillouin (\*1889, †1969) benannte symmetrische Polyeder im reziproken Kristallgitter. Konstruiert werden die Brillouin-Zonen, indem man von einem beliebigen Punkt des reziproken Gitters aus Verbindungslinien zu den übrigen Gitterpunkten zieht und in der Mitte eines jeden dieser reziproken Gittervektoren eine senkrechte Ebene errichtet. Die Ebenen teilen den Raum in Zonen gleichen Volumens. Brillouin-Zonen, deren kleinster Polyeder als *erste Brillouin-Zone* bezeichnet wird, haben das gleiche Volumen wie eine herkömmliche Elementarzelle. Das *reziproke Gitter* ist ein wichtiges mathematisches Hilfsmittel zur Beschreibung und Diskussion von Beugungsphänomenen an Kristallen. Es ist vom realen Raumgitter abgeleitet. Die Längen  $|\vec{g}_r|$  der reziproken Gittervektoren sind reziprok zu den Abständen der realen Netzebenen  $d_{hkl}$ . Der Abstand zwischen den realen Netzebenen in einer Richtung entspricht der *Gitterkonstante*. Formell kann dies formuliert werden als  $|\vec{g}_1| = 1/d_{100}$ ,  $|\vec{g}_2| = 1/d_{010}$ ,  $|\vec{g}_3| = 1/d_{001}$ . (h,k,l) werden als *Millersche Indizes* bezeichnet.

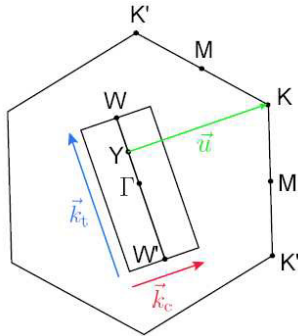


Abbildung 2.7: Die Brillouin-Zone von Graphit beziehungsweise von einem Kohlenstoffnanoröhrchen: Durch Aufrollen der Graphene werden die reziproken Wellenvektoren  $\vec{k}_c$  in Richtung  $\vec{K}_c$  quantisiert.  $\vec{K}_c$  entspricht im realen Raum dem Aufrollvektor  $\vec{c}_h$ . Eine Nanoröhre ist metallisch, wenn der Vektor  $\vec{u}$ , ein ganzzahliges Vielfaches von  $\vec{k}_c$  ist. Ansonsten hat sie Halbleiter-Charakter (Saito u. a. 1998).

wodurch sich das Gesetz für metallische Kohlenstoffnanoröhrchen mit

$$\frac{(n - m)}{3} \in \mathbb{N} \quad (2.15)$$

formulieren lässt. Alle anderen Kohlenstoffnanoröhrchen sind stets halbleitend, da hier eine Bandlücke zwischen dem  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Band besteht. Aufgrund dieser mathematischen Bedingungen sind statistisch gesehen lediglich  $\frac{1}{3}$  aller  $(n,m)$ -Tubes metallisch. Der Sachverhalt ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Die Bandlücke<sup>7</sup> einer halbleitenden Nanoröhre ist unabhängig vom Aufrollwinkel, aber invers proportional zum Durchmesser:

$$E_g = \frac{\gamma_0 \cdot a_{c-c}}{d_t} \quad \text{mit} \quad \gamma_{0\text{Graphit}} = 2,5\text{eV} \quad (2.16)$$

Grundsätzlich ist der Leitungscharakter eines Kohlenstoffnanoröhrchens anhand seiner

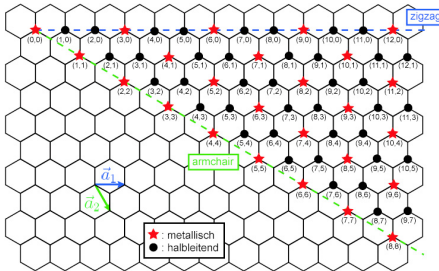


Abbildung 2.8: Mögliche Aufrollvektoren  $\vec{c}_h$  einer Graphene (nach Saito u. a. (1992)): Der Ausschnitt einer Graphene mit möglichen  $(n,m)$ -Nanoröhrchen, deren elektrische Eigenschaft jeweils durch den Vektor  $\vec{c}_h$  bestimmt wird. Soll eine  $(n,m)$ -Nanoröhre metallisch sein, muss Gleichung 2.15 gelten. Generell sind alle armchair-Typen metallisch.

Zustandsdichten (ZD; engl. *density of states - DOS*) bestimmbar. Charakteristisch für ein-dimensionale Systeme sind die Singularitäten am Rand jedes Energiebandes. Abbildung 2.9 zeigt jeweils ein ZD-Diagramm für halbleitende und metallische Kohlenstoffnanoröhrchen. Der Leitungswiderstand einer idealen (das heißt ohne Gitterdefekte) metallischen Nanoröhre wird ausschließlich durch quantenmechanische Aspekte bestimmt und ist somit unabhängig von ihrer Länge. Man spricht von einem *ballistischen Leiter*<sup>8</sup>.

<sup>7</sup>Typische Bandlücken bei Halbleitern liegen im Bereich 0,1 bis 3,0 eV.

<sup>8</sup>Ballistische Leiter sind Elektronenwellenleiter. Elektronen können den Leiter durchwandern ohne effektiv am Gitter rückgestreut zu werden. Aus quantenmechanischer Sicht bedeutet das Fehlen dieser in-

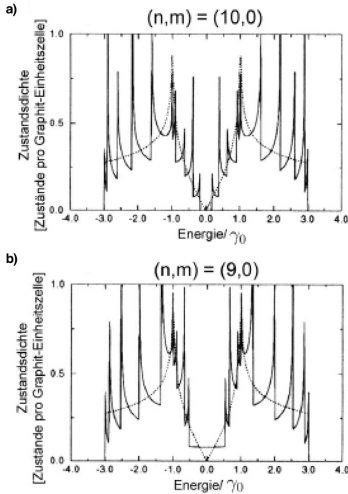


Abbildung 2.9: Zustandsdichten (DOS) berechneter Kohlenstoff-Nanoröhrchen: Teilabbildung a) spiegelt ein  $(10,0)$ -Röhrchen mit Halbleitereigenschaften wider; b) Ein metallisches Kohlenstoffnanoröhrchen mit  $(n,m) = (9,0)$ . Die gestrichelte Linie entspricht jeweils der Zustandsdichte von reinem Graphit. Genau genommen handelt es sich bei diesen Spitzen um Van-Hove-Singularitäten, die typisch für eindimensionale Elektronensysteme sind. Der Nullpunkt der Energieskala markiert das Fermi-Niveau. Wenn die Zustandsdichte an dieser Stelle null ist, ist die Röhre ein Halbleiter und der Abstand der beiden inneren Singularitäten ist die Energie- oder Bandlücke. Bei metallischen Elementen spricht man hier von einer Pseudolücke. Bei größer werdenden Röhren schrumpft der Abstand der beiden inneren Singularitäten, so dass theoretisch für unendlich dicke Röhren ein metallisches Verhalten gilt. Die Zustandsdichte eines Kohlenstoffnanoröhrchens ist über Tunnelpektroskopie bestimmbar.

## 2.5 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Seit ihrer Entdeckung haben sich drei Hauptverfahrensarten zur gezielten Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen etabliert: Die Laserablation, das Abscheiden aus der chemischen Dampfphase und das Lichtbogenverfahren. Alle Verfahren haben gemein, dass sie definierte Umgebungsbedingungen in entsprechenden Reaktions-/Prozesskammern unter Schutzgasatmosphäre benötigen. Argon und Helium sind dabei die meistverwendeten Gase. Für spezielle Prozessführungen und für die Beeinflussung des Wachstumsmechanismus von Nanoröhren werden diese Schutzgasatmosphären gezielt ‚verunreinigt‘. Zum Beispiel wirken bestimmte Mengen an Wasserstoff reduzierend auf das Reaktionsgemisch, so dass der Reinheitsgrad des Produktes in Hinblick auf die Formation von amorphen Kohlenstoff verbessert werden kann. Bestimmte Prozesseinstellungen mit Wasserstoff können auch spezielle Wachstumsbedingungen für doppelwandige Kohlenstoffnanoröhren (engl. *double-walled carbon nanotubes*, *DWCNT*, *DWNT*) liefern, einer speziellen Form der *MWCNT*. Kennzeichnend für die Plasmaverfahren, zu denen die Laserablation und das Bogenverfahren zählen, sind lokale Temperaturen von über  $4200^\circ\text{C}$ . Diese Wärmeenergie wird benötigt um den molekularen Kohlenstoff in Form von Graphit zu verdampfen und zu atomarisieren. Im Gegensatz dazu arbeiten die Verfahren der chemischen Dampfphase bei Temperaturen von unter  $1200^\circ\text{C}$ . Hier liegt das Ausgangsmaterial der Nanoröhren auch nicht in Form von kristallinem Graphit vor, sondern in der Gasphase. Katalytische und reaktionssteuernde Effekte werden durch Metalle und Seltene Erden ( $<5$  at.%) wie Nickel, Yttrium, Cerium, Cobalt, Eisen, Rhodium, Palladium, Schwefelverbindungen und andere erzielt. Das atomare

elastischen Streuung, dass die Abmessungen des leitenden Bereichs  $w$  zu der Kohärenzwellenlänge  $\ell_{\text{Elektron}}$  eines propagierenden Elektrons kleiner ist. Das Stoß-Elektron interferiert und wird ausgelöscht. Man spricht auch von *ineffektiver Wechselwirkung* mit dem Gitter. Damit passieren die Ladungsströme den Leiter widerstandslos und es kann demnach zu keiner inneren Jouleschen-Erwärmung kommen.

Verhältnis von Grafit zu Katalysator(en) entscheidet mit über die Ausbeute von SWCNT (Takizawa u. a. 2000). Demzufolge ist auf die Reinheit der Reagenzien zu achten. Die Partikelgröße der Katalysatoren (Rao u. a. 2000), wie auch die Wahl der Gasatmosphäre, hat Einfluss auf den Röhrentyp (SWCNT/MWCNT) und den Durchmesser (Farat u. a. 2001). Allgemein bedeutet dies für die Prozessführung, dass Drücke, Temperaturen, Strömungsverhältnisse und alle andere Einflüsse in der Reaktionskammer konstant gehalten werden müssen. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren liegen nach ihrer Synthese überwiegend nicht als einzelne Röhren vor, sondern in Bündel (Abbildung 2.10). Die Tabelle 2.4 gibt eine Kurzübersicht über die drei Standardverfahren zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.

Die reproduzierbare Synthese von sehr reinen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (> 90%) ist selbst im Labormaßstab immer noch problematisch. Neben den SWCNTs existieren größere Fraktionen von mehrwandigen Nanoröhren, amorphen Kohlenstoff (a-C), Grafit, Fullerene und Katalysatorenreste in dem Syntheseprodukt. Für hochreine Proben sind daher nachgeordnete Purifikationsschritte unausweichlich. Eine Hochskalierung dieser zumeist chemischen Reinigungsschritte ist technologisch das kleinere Problem. Jedoch bereiten häufig die, bei identischen Synthesebedingungen hergestellten und trotzdem sehr unterschiedlich gearteten Chargen, Komplikationen, da die dadurch resultierenden zeitlich unterschiedlich langen Reinigungsprozeduren neu bestimmt werden müssen. Es muss berücksichtigt werden, dass sämtliche Reinigungsschritte nicht nur die unerwünschten Kohlenstoffallotrope und Katalysatorenreste angreifen. Auch die Struktur der Röhren selbst wird in Mitleidenschaft gezogen. Darüber hinaus ändert sich das mikroskopische Erscheinungsbild und -verhalten der Charge nach der Purifikation. Die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren bilden feste, ineinander verknäulte Agglomerate, die in späteren Verarbeitungsschritten schwer bis gar nicht mehr lösbar sind. Dieses Verhalten unterscheidet sich grundsätzlich von dem des mehrwandigen Typs. MWCNTs sind eher steif und verhalten sich stäbchenartig. Einzelne durch Purifikation oder Funktionalisierung induzierte strukturelle Gitterdefekte in einer der äußeren Schalen einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre degradieren die Röhren weniger stark.

Primäres Ziel für die großindustrielle Nutzung der SWCNTs ist die Verbesserung des Syntheseerfolges in Hinblick auf die absolute und relative Röhrenmenge. Um diese Zielsetzung zu erreichen, bedarf es quantitativer Charakterisierungsmethoden, mit denen der relative Anteil von einwandigen Röhren gegenüber anderen Kohlenstoffallotropen bestimmt werden kann. Hier existiert zur Zeit keine allgemeingültige praktikable Herangehensweise. Daher wurde innerhalb dieser Arbeit eine Messmethodologie zu Charakterisierung der synthetisierten und zu verarbeitenden SWCNT-Chargen entwickelt (siehe Abschnitt 7.1). Als weitere Zielsetzung gilt, besonders lange Kohlenstoffnanoröhren zu synthetisieren. Das Endziel einer gezielten Kohlenstoffnanoröhrensynthese ist jedoch die Kontrolle der elektrischen Eigenschaften, also des Leitungstyps. Erschwerend wirkt hier aber die Situation, dass die Wachstumsmechanismen von Kohlenstoffnanoröhren noch nicht zuverlässig geklärt sind.

### 2.5.1 Bogenentladung

**Allgemeines** Das Lichtbogenverfahren (engl. *arc discharge*) stellt ein sehr leistungsstarkes Syntheseverfahren für Kohlenstoffnanoröhren da. Ursprünglich wurde dieser Reaktoraufbau für die Synthese von großen Mengen an C<sub>60</sub>-Fullerenen verwendet. Der Reaktortyp, wie in Abbildung 2.11 gezeigt, wird nach seinem Initiator Wolfgang Krätschmer



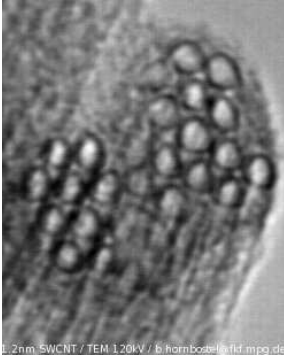


Abbildung 2.10: Einwandige Kohlenstoffnanoröhren liegen nach der Synthese zum überwiegenden Teil in Bündel vor. Bei der Weiterverarbeitung von SWCNT sind diese Bündel nach Möglichkeit aufzuspalten, ohne die Röhren selbst zu beschädigen. Die hier gezeigten SWCNT haben einen Minstdurchmesser von zirka 1,2 nm.

	Lichtbogen	chemische Dampfab- scheidung	Laserablation
SWCNT	relativ kurze Röhren von einigen $\mu\text{m}$ ; Durchmesser von 0,8 - 3 nm	längere Röhren von mehreren $\mu\text{m}$ bis mm; Durchmesser von 0,7 - 4 nm	längere Röhren von mehreren $\mu\text{m}$ bis mm; Durchmesser von 0,7 - 1,7 nm
MWCNT	relativ kurze Röhren von einigen $\mu\text{m}$ ; Außendurchmesser von bis zu 50 nm	längere Röhren von einigen 100 $\mu\text{m}$ ; Außendurchmesser von 10 - 200 nm	MWCNT-Synthese nur beschränkt möglich; sehr kurze MWCNTs
Pro	Synthese von SW-/MWCNTs möglich; bei der Synthese von MWCNTs kein Katalysator notwendig; wenige Gitterdefekte; relativ kostengünstiges Verfahren für Laborzwecke; hochskalierbar	industriell hochskalierbar; relativ lange Röhren; hohe Reinheit	besonders enge Durchmesser-Verteilung bei SWCNTs; wenig Gitterdefekte; hohe Reinheit
Contra	kurze Röhren; viele Verunreinigungen	relativ hohe Gitterdefektdichte	hohe Investitionskosten; hoher Energieverbrauch

Tabelle 2.4: Kurzübersicht der Standardverfahren für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren. Die angegebenen Größen sind Ansatzwerte und abhängig von den Syntheseparametern.

auch *Krätschmer-Reaktor* genannt (Krätschmer u. a. 1990). Ist die Synthese von hauptsächlich einwandigen Kohlenstoffnanoröhren beabsichtigt, muss die abschmelzende Anode mit speziellen Katalysatorpartikeln angereichert sein.

**Physikalische Vorgänge im Reaktor** Voraussetzung für den Lichtbogen im Reaktor ist ein leitfähiger Kanal zwischen Anode und Kathode. Dieser Kanal kann zum Beispiel

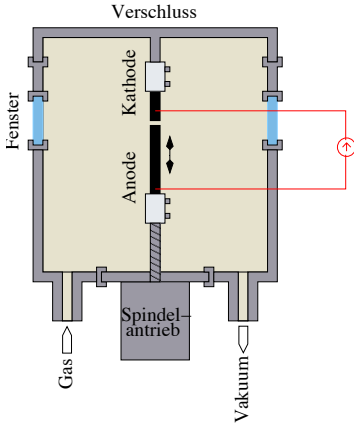


Abbildung 2.11: Schematische Abbildung eines Krätschmer-Reaktors. Auf die Darstellung der Kühlwasserleitungen um die Reaktorkammer wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die beiden schwarzen Grafitelektroden sind gegenüber dem Gehäuse isoliert. Zwischen ihnen brennt der Lichtbogen. Dabei schmilzt die Anode im Plasma ab. Vor dem Zünden des Lichtbogens muss die Reaktionskammer evakuiert werden.

durch einen kurzzeitigen Kontakt beider Elektroden induziert werden. Dadurch kommt es zum Austreten von Elektronen aus der Kathode und zur Bildung einer Elektronenwolke. Zu diesem Zeitpunkt ist die anliegende Spannung noch null. Beim Trennen der Elektroden füllt sich der entstehende Zwischenraum mit Atmosphärendruck und Elektronen, die zur Anode hin beschleunigt werden. Auf ihrem Weg ionisieren sie die Gasmoleküle kaskadenartig durch Stoßionisation. Positive Ionen wandern ihrerseits von der Kathode zu ihrem elektrischen Gegenpol. Sobald sich genügend Ladungsträger im Leitungskanal befinden, zündet der Lichtbogen. Beim gegenseitigen Trennen der Elektroden muss die kurzschlussfeste Spannungsquelle sofort volle Spannung liefern. Während der Synthese kühlt sich die Kathode aufgrund ihrer Elektronenaustrittsarbeit ab. Der Anode wird Wärmeenergie durch das Abbremsen der von der Kathode stammenden Elektronen hinzugeführt. Es werden Temperaturen von über  $4200^{\circ}\text{C}$  erreicht, was eine Verdampfung des Graphits und der Katalysatoren zur Folge hat. Innerhalb des Plasmas existiert nach Shimada u. a. (1998) eine Region, in der ein Konzentrationsmaximum von  $\text{C}_2$ -Molekülen besteht. Von diesem Maximum an beginnt die Kondensation der zuvor an der Anode verdampften Kohlenstoff- und Metallatome. Der Materialtransport von der Anode ist als ein turbulenter Strudel beschreibbar. Durch die Kondensation von Atomen bildet sich eine Größen- und Geschwindigkeitstrennung heraus, wobei die größeren Katalysatorpartikel eher in das Zentrum dieses Strudels und die kleineren Partikel weiter außen strömen. Größere Gebilde, wie z.B. mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, prallen in die Kathodenzone, die kleineren Gebilde schlagen sich in der Collaret- und Reaktorwandzone nieder. Vier Kondensationszonen können benannt werden: *Kathode*, *Collaret*, *Netz* und *Reaktorwand* (Abbildung 2.12).

Die Optimierung des Lichtbogen-Prozesses für die Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren beinhaltet die Variation von verschiedenen Katalysatoren bzw. Katalysatorgemischen und deren Konzentration in der Anode. Seltene Erden wirken auf den Wachstumsprozess, ebenso wie geringe Schwefelkonzentrationen (Hornbostel u. a. 2005). Ihre Wirkung in der Reaktionsfahne ist vergleichbar mit einem Tensid in einer Emulsion. Neben anderen Einflüssen ist besonders der Umgebungsdruck und das benutzte Inertgas in Abhängigkeit von den eingebrachten Katalysatoren wichtig. Die Qualität des Lichtbogens, das

heißt seine Stabilität und ein möglichst konstanter Spannungsabfall zwischen beiden Elektroden, ist aufgrund wandernder Kontaktpunkte und permanenter Mikroentladungen einer der am schwierigsten zu kontrollierenden Parameter.

Abbildung 2.12: Geöffneter Krätschmer-Reaktor mit Deckelplatte und beschrifteten SWCNT-Kondensationsregionen. Untersuchungen haben ergeben, dass die einzelnen konzentrischen Regionen einen unterschiedlich hohen Anteil von Kohlenstoffnanoröhrchen aufweisen. Die Kathoden-Zone enthält nur Spuren von einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen und ist somit ein Abfallprodukt. Die meisten SWCNTs findet man im Netz und im Collaret. Um ein reineres Röhrenmaterial zu erhalten sollten daher die Regionen getrennt gesammelt werden. Die übliche Produktionsrate in solchen Laborreaktoren beträgt zirka 70 mg/min

### 2.5.2 Laserablation

Lasersynthetisierte einwandige Kohlenstoffnanoröhren sind von außerordentlich guter Qualität. Sie weisen besonders hohe Aspektverhältnisse (Bhushan 2004) bei einem hohen bis sehr hohen Reinheitsgrad auf. Überwiegend werden für diese Synthesevariante Nd:YAG und  $CO_2$ -Laser eingesetzt. Andere Lasersysteme können auch genutzt werden, sofern ihre Wellenlänge vom Ausgangsmaterial absorbiert wird und der Wachstumsmechanismus (siehe Abschnitt 2.6) unterstützt wird. So dürfen bestimmte chemische Bindungen, wie zum Beispiel die von  $C_2$ , nach ihrer Formung nicht wieder durch die Laserstrahlung aufgebrochen werden. Ein Kurzversuch innerhalb dieser Arbeit hat zum Beispiel gezeigt, dass sich per Eximerlaser und Katalysatoren aus stark oxidierten Ni und Y SWCNTs synthetisieren lassen. In den Laserablationsverfahren kann die Energie dem Ausgangsmaterial gepulst (PW-pulsed wave), quasi-kontinuierlich oder kontinuierlich (CW-continious wave) zugeführt werden. Das Ausgangsmaterial (*target*) liegt gewöhnlich, wie auch im Lichtbogenverfahren, als gepresster Graphit-Precursor vor. Zur Synthese von SWCNTs ist das Target ebenfalls mit Metallkatalysatoren dotiert. Ohne Katalysator entstehen in der Laserablation relativ kurze MWCNTs von zirka 300 nm Länge. Der schematische Aufbau einer Laserablationsanlage für Nanoröhren ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Synthese läuft unter Schutzgasatmosphäre, überwiegend Argon basiert, ab. Bei geringeren Laserleistungen ist der Einsatz einer sekundären Energie- oder Wärmequelle vorteilhaft. Öfen können eine Grundenergie in das Synthesystem einspeisen. Der Temperaturbereich liegt dabei zwischen  $850-1400^\circ$ . Der auf den Ablationskörper oder Target gerichtete, fokussierte Laserstrahl bestrahlt gleichmäßig seine Oberfläche, wo Kohlenstoff und gegebenenfalls Katalysator sublimiert werden. Auf ihrem Weg vom Ablationskörper weg formen diese atomisierten Segmente Kohlenstoffnano-

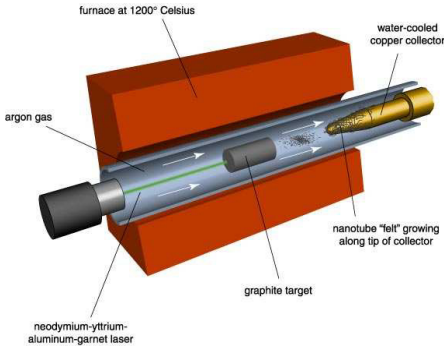


Abbildung 2.13: Schema der ersten Laserablationsanlage zur Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) (Guo u. a. 1995b). Die Reaktionskammer, häufig eine Quarzglasröhre, wird von einem Ofen aufgenommen, der das Graphitziel auf eine bestimmte Grundtemperatur aufheizt. Laserstrahlung sublimiert in definierter Atmosphäre subsequent den Ablationskörper. Aus den Sublimationsprodukten entstehen u.a. Nanoröhren, die als „Ruß“ insbesondere am wassergekühlten Kühlfinger kondensieren.

röhren und andere C-Allotrope, die an einer anderen Stelle im Synthesesystem aufgefangen werden.

Im Gegensatz zu Lichtbogenröhren sind Laserablations-Nanoröhren weniger häufig mit Katalysatorpartikel bestückt. Darüber hinaus weisen sie eine geringe Durchmesservariation und qualitativ bessere Eigenschaften, wie Defektfreiheit, auf.

### 2.5.3 Chemische Dampfphasenabscheidung

**Allgemeines** Die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren, SWCNT und MWCNT, mittels chemischer Dampfabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) beruht auf den Zerfall von Kohlenstoffgasen an metallischen Nanopartikeln oder an metallischen Nanoagglomerationen, die als chemische Katalysatoren fungieren. CVD-Verfahren haben einen heterogenen Charakter, falls Substrate in den Prozess involviert sind. Homogenen Charakter haben jene Prozesse, in denen sämtliche Reaktionen ausschließlich in der Gasphase stattfinden. CVD und verwandte Methoden nutzen gewöhnlich Temperaturen von unter 1200°C. Dabei weisen sie einen hohen Reinheitsgrad im Hinblick auf amorphen Kohlenstoff und Grafitpartikel auf. Homogene, wie auch heterogene CVD-Prozesse sind extrem empfindlich, was die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Katalysatoren wie auch die Umgebungsparameter in der Prozesskammer betrifft. Auf Substraten können unter bestimmten Bedingungen an definierten, mit Katalysatormaterial präparierten Stellen große Bündel von MWCNT oder SWCNT synthetisiert werden (Abbildung 2.14). Kohlenstoffnanoröhren aus CVD-Prozessen können über hundert Mikrometer wachsen und sind somit länger als Röhren aus dem Lichtbogenprozess, jedoch meist kürzer als Laserablationsröhren. Nanoröhren aus der Gasphase weisen eine höhere Defektdichte auf, als im Lichtbogen hergestellte Röhren. Begründbar ist dies mit der geringeren Temperatur und mit der dadurch eingeschränkten Möglichkeit Gitterdefekten genügend Energie zum Ausheilen zukommen zu lassen. CVD-SWCNT-Bündel sind kleiner und bilden im Vergleich zur Laserablation oder zum Lichtbogenverfahren eher netzartige Strukturen. Chemische Dampfphasenprozesse bieten gute Perspektiven für industrielle Prozesse bei geringen Kosten und vertretbarer Qualität. Komplikationen bereitet hauptsächlich die Kontrolle der Nanokatalysatorpartikel-

größe. An unerwünschten Beiprodukten bilden sich überwiegend amorpher Kohlenstoff und polyaromatische Kohlenstoffverbindungen.

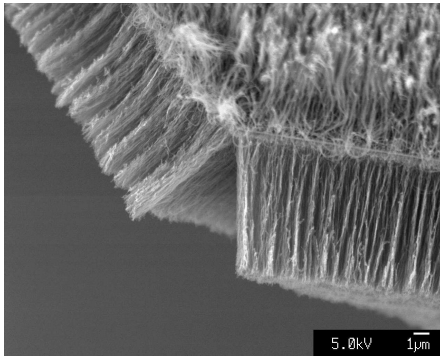


Abbildung 2.14: Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, chemisch synthetisiert auf einem SiO-Substrat und anschließend vorsichtig für die Rasterelektronenmikroskopie abgezogen.

**Heterogene Prozesse** Heterogene Prozesse sind relativ einfache Prozesse, die in einem beheizten Ofen unter Gasströmung durchgeführt werden. Das strömende Medium kann bei diesem Verfahren aus Methan ( $CH_4$ ), Acetylen ( $C_2H_2$ ), Ethylen ( $C_2H_4$ ) oder Benzol<sup>9</sup> ( $C_6H_6$ ) und einem inerten Trägergas, wie zum Beispiel Argon, bestehen. Spuren von  $H_2$  können eine Vergiftung des Syntheseprozesses vermeiden, indem die reduzierende Wirkung von Wasserstoff ausgenutzt und somit eine übermäßige a-C-Formation unterbunden wird. Zusätzlich wirkt  $H_2$  reduzierend auf die an den Katalysatorpartikeln entstehenden Oxide. Gewöhnlicherweise ist ein Substrat mit Katalysatoren, wie Fe, Co oder Ni, mittels Sprüh-, Litho- oder mittels anderer Prozesse präpariert worden. Dabei werden auch häufig Salze oder thermisch stabile Oxide dieser Katalysatoren benutzt. Sie bieten die Keimmöglichkeiten für einwandige, doppelwandige und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren. Das Synthesergebnis ist abhängig von den eingesetzten Gasen, Temperaturen, Strömungsverhältnissen, aber speziell von der Katalysatorpartikelgröße. Die Reaktion wird als katalysatorunterstütztes Thermo-Cracking<sup>10</sup> bezeichnet und kann mittels der Formel 2.17 beschrieben werden.



Ein anderer Synthesegang ist die katalysatorunterstützte Thermo-Disproportionierung<sup>11</sup>, die den atomaren Kohlenstoff durch die Zersetzung von Kohlenstoffmonoxid bereitstellt (Formel 2.18).



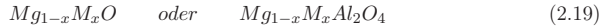
<sup>9</sup>Benzen

<sup>10</sup>Als *Cracking* bezeichnet man in der chemischen Industrie das Aufbrechen von langen Kohlenstoffketten um kurzketige Kohlenstoffverbindungen zu erhalten. Dies kann entweder durch starkes Erhitzen über 500°C oder unter Mitwirkung von Katalysatoren bei 500°C oder weniger erreicht werden.

<sup>11</sup>*Disproportionierung* ist der Übergang einer Elementarverbindung aus einer mittleren in eine höhere und in eine niedrigere Oxidationsstufe. Der umgekehrte Vorgang, nämlich die Bildung einer Elementarverbindung mittlerer Oxidationsstufe aus einer höheren und einer niedrigeren, heißt *Komproportionierung* (dis (lat.) = auseinander; com (lat.) = zusammen; proportio (lat.) = Verhältnis).

Salz-Suspensionen (Nitrats und Chloride) müssen nach dem Auftragen auf ein Substrat zunächst trocknen. Unmittelbar vor dem Syntheseprozess sind diese Partikel mit Wasserstoff ( $H_2$ ), Fluor (F), Ammoniak ( $NH_3$ ) oder einem anderem reaktiven Gas zum Entfernen der Oxidschichten zu spülen. Damit wird das blanke Metall freigelegt und kann nun als Katalysator fungieren. Besteht von vornherein ein Metalloxid entfällt lediglich der Trockengang.

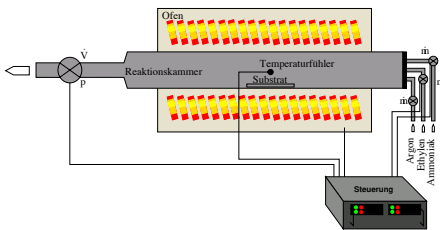
Metallbindungen, wie z.B.  $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$  sorgen für eine gleichmäßigere Verteilung der Metallatome auf dem Substrat, so dass hier mit geringeren Nanopartikelgrößen zu rechnen ist. Andere Suspensionen zu diesem Zweck können z.B.



entsprechen, wobei M ein Metall (z.B. Fe, Co, Ni) ist.

**Thermische Dampfphasabscheidung** Die Thermische Dampfphasabscheidung (engl. *thermal chemical vapor deposition*) (Park u. a. 2002) ist eine heterogenere Synthese. Sie kann auf einem Wafersubstrat oder auch einem pulverartigen Stützsubstrat erfolgen. Gewöhnlich wird das mit Katalysatoren präparierte Substrat zum Reduzieren von dicke-

Abbildung 2.15: Thermische Dampfphasabscheidung: In der beheizten Reaktionskammer befindet sich ein Stützsubstrat, das mit Katalysatorpartikel präpariert wurde. Die Größe des Partikel entscheidet primär über das Wachstum von SWCNT oder MWCNT. Temperatur-, Druck- und Strömungsverhältnisse sowie Medienzufuhr müssen wie bei allen CVD-Verfahren exakt geregelt werden. Ansonsten erstreckt der NT-Syntheseprozess und a-C wird hauptsächlich gebildet.



ren Metalloxidschichten einer verdünnten HF-Lösung oder ähnlichem ausgesetzt, bevor es in die Prozesskammer eingebracht wird. In der Kammer wird es zunächst mit Ammoniak ( $NH_3$ ) gespült, um verbliebene Oxide zu reduzieren. Auf den nun blanken Nanometallpartikeln kann ein Kohlenstoffnanoröhrenwachstum bei Temperaturen zwischen 700 und 1200°C erfolgen. Bei Einleitung eines Hydrokarbons oder eines anderen kohlenstoffhaltigen Gases zusammen mit einem inerten Gas beginnt die eigentliche Synthese (Abbildung 2.15).

**Homogene Prozesse** Homogene Prozesse benutzen bei der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren ausschließlich Komponenten in der Gasphase, d.h. es existiert kein Substrat. Geeignete Kohlenstoffgase sind unter anderem Ethylen ( $C_2H_4$ ), Benzol ( $C_6H_6$ ) oder Xylen ( $C_8H_{10}$ ), die mit organisch-metallischen Verbindungen oder Metallozenen in den Reaktor eingespritzt werden. Der Reaktor wird zudem mit einem Inertgas wie  $N_2$ , Ar oder He beschickt. Häufig werden geringe Mengen an  $H_2$  oder einem anderen reduzierenden Gas zusätzlich hinzugeführt. Unter Temperatureinfluss bilden sich Nanoröhren. Zunächst entstehen

im Reaktor aus den Gasen metallische Nanopartikel (zum Beispiel Fe, Co oder Ni), die später im Prozess als Keimzellen der eigentlichen Kohlenstoffnanoröhren-Synthese dienen. Die Zersetzung der Kohlenstoffgase erfolgt anschließend. Der dann in atomisierter Form vorliegende Kohlenstoff bildet an den Katalysatorpartikelchen Nanoröhren. Homogene Verfahren sind sehr flexibel und können, abhängig von den Gasen, von dem Temperaturregime, von den Strömungsverhältnissen und insbesondere von dem Anteil reduzierender Komponenten, MWCNT wie auch SWCNT formen. Alle Parameter beeinflussen Produktionsrate und Qualität. Homogene Prozesse sind steuerungstechnisch kompliziert. Besonders der Niederschlag der Metalle an den Reaktorwänden sowie die Formung von zu großen Metallpartikelchen im Prozess ist nur schwer zu unterbinden. Zu große Partikel schnüren eine Röhren- gegenüber einer a-C-Bildung ab.

**HiPCO<sup>TM</sup>-Prozess** Als weitaus bekanntester Vertreter der homogenen Dampfphasenabscheidung zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren gilt der HiPCO<sup>TM</sup>-Prozess (Nikolaev u. a. 1999). Er beruht auf der Disproportionierung von Kohlenmonoxid. Dabei werden kontinuierliche Volumenströme von  $Fe(CO)_5$  und CO in einen 800°C-1200°C heißen Reaktor gepumpt. CO wird bei 1-10 bar und 1-2  $\frac{dm^3}{min}$  in den Reaktor eingeleitet,  $Fe(CO)_5$  mit maximal 0,03 mbar. Darüber hinaus wirkt eine geringe Menge an Methan ( $CH_4$ ) innerhalb der Reaktion als reduzierend gegenüber der Bildung von amorphem Kohlenstoff. Schon bei zirka 200-250°C zersetzt sich  $Fe(CO)_5$  und bildet  $Fe(CO)_n$ .



Die Eisenatome agglomerieren und formen Nanopartikel. An diesen Nanokatalysatorpartikelchen lagert sich Kohlenstoff ab. Der Vorgang entspricht der chemischen Formel 2.18.

Mit diesem Verfahren können einwandige Kohlenstoffnanoröhren von 0,7 nm Durchmesser synthetisiert werden. Durchmesser und Durchmesserverteilung können grob über den CO-Druck und die Prozesstemperatur eingestellt werden. Bei höheren Werten wird die Bildung von Röhren mit kleinerem Durchmesser favorisiert, bei einer gleichzeitig höheren Produktionsrate (Nikolaev u. a. 1999). Bronikowski u. a. (2001) geben einen maximalen Reinheitsgrad von 97% SWCNT bei einer Produktionsrate von 450 mg/h an. Eigene Untersuchungen an HiPCO<sup>TM</sup>-Material ergaben jedoch zuweilen einen Eisenanteil von bis zu 30%. Abbildung 2.16 zeigt den Aufbau des HiPCO<sup>TM</sup>-Reaktors.

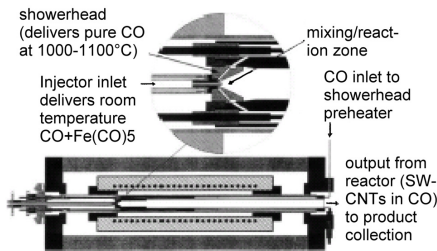


Abbildung 2.16: HiPCO<sup>TM</sup>-Reaktor (Bronikowski u. a. 2001): Das synthetisierte Material schließt sich an den Reaktorwänden nieder, beziehungsweise gelangt durch den „Output“ in einen Auffangfilter. Bei einem zu geringen Volumenstrom von CO setzen sich die Eisennanopartikel zu früh an der Reaktorwand ab und es können sich keine Röhren formen.

## 2.6 Wachstumsmechanismus von Kohlenstoffnanoröhren

Bislang konnten die physikalischen und chemischen Phänomene bei der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Im Folgenden werden daher nur mögliche Szenarien beschrieben, wie ein Wachstumsmechanismus ablaufen könnte.

**Atomisierung** Für den Syntheseprozess ist es wichtig, dass das Ausgangsmaterial in atomarer Form vorliegt. Liegt der Kohlenstoffprecursor in fester Form vor, das heißt nicht in der Gasphase, muss die zur Atomisierung nötige Energie groß genug sein, das Ursprungsmaterial binnen  $1 \mu\text{s}$  (Kokai u. a. 2000; Puzos u. a. 2000; Rahul Sen u. a. 2000) in ein Plasma zu überführen. Die Atome gehen dabei in einen angeregten chemischen und physikalischen Zustand über. Das resultierende Plasma eines Festkörper-Precursors ist eine Graphit-Katalysator-Suspension. In der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels gasförmiger Kohlenstoffquelle bei CVD-Verfahren (siehe Abschnitt 2.5.3) verhalten sich die Anteile im Plasma, Graphit zu Katalysator, umgekehrt. Es besteht eine Graphitlösung im Metall. In der Gasphase findet die Atomisierung des Kohlenstoffes schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen unter Bildung eines aktiven Komplexes mit dem Katalysatornanopartikel statt.

**Definition des Reaktionsvolumens und  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung** Einzelne Kohlenstoffatome sind besonders reaktiv und tendieren daher zu Bindungen mit mindestens einem Partner. Diesem extremen Bindungsdrang ist unmittelbar nach der Atomisierung entgegenzutreten, da sich sonst keine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung ausbilden kann. In den Plasmaverfahren kann dies durch die Zufuhr von Energie erreicht werden. Hier expandieren die atomisierten Teilchen, getrieben durch den Überdruck und den ausgeprägten Temperaturgradienten in der Sublimationsfahne, zu einer Reaktionswolke. Das Volumen dieser Reaktionswolke darf jedoch nicht unbegrenzt anwachsen. In den Plasma-, wie auch in den CVD-Verfahren, ist die Expansion ein Mittel zur Relaxation des angeregten Systems. Eine zu große Ausbreitung hätte eine zu schnelle Abkühlung des Reaktionsgemisches zur Folge. Dieses würde die Keimbildung und das Nanoröhrenwachstum, auch aufgrund einer zu geringen Reaktionspartnerdichte, zum Erliegen bringen (Bandow u. a. 1998). Eine zu langsame Energiedissipation hingegen ist vorteilhafter für die Formation von MWCNT (Koshio u. a. 2002) oder faserartiger Kohlenstoffgebilden (Baker 1989). Somit stellt das richtige Kühlprofil einen wichtigen Regelmechanismus zur qualitativen Produktion dar, der Produktionsrate und Selektivität<sup>12</sup> beeinflusst. Über den Umgebungsdruck und die Umgebungstemperatur können qualitative und quantitative Eigenschaften der Synthese im Plasma beeinflusst werden (Jost u. a. 2002; Puzos u. a. 2000; Takizawa u. a. 1999; Bandow u. a. 1998). Das Abkühlen des Reaktionsgemisches geschieht in den Plasmaverfahren durch Wärmeaustausch mit der Umgebung, Strahlung und über latente Wärmeeffekte<sup>13</sup>.

Bei der Synthese in der Gasphase werden die einzelnen C-Atome vom Metallkatalysator absorbiert und in sein Gitter integriert. Durch Diffusion expandieren die im Metall gelösten Kohlenstoffatome. Das involvierte Metall bzw. das Katalysatorgemisch bestimmt dabei das Diffusionsverhalten und die Ausprägung der reaktiven Zone (Seraphin u. a. 1996). Ist das

---

<sup>12</sup>Selektivität in Bezug zum Röhrentyp; MWCNT, DWCNT oder SWCNT, metallisch oder halbleitend.

<sup>13</sup>In einem Phasenübergang abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge, die nicht zu einer Temperaturänderung führt (lat.: latens = verborgen).



Metallgitter zu schwach und die Kohlenstoffatome können isotropisch tief in den Kristall eindringen, kommt es zu einer Überstreckung der Reaktionszone. Solch ein *unstabiles Karbid* resultiert u.a. bei der Nutzung von Cu, Zn, Ag, Pd und Pt als Katalysator. Ist die Gitterstruktur jedoch zu massiv, so wie bei Mn, Cr, V, B, Mo, Si, Al, Ti, Nb, Zr, Y oder W, bildet sich ein *überstabiles Karbid*. Dem Kohlenstoff gelingt hier die notwendige Expansion nicht. Katalysatorpartikel, die von ihrer Gitterstruktur zwischen diesen beiden Extremen liegen, bieten dagegen die zum Wachstum nötigen Expansionsvoraussetzungen. Fe, Co and Ni bilden sogenannte *metastabile Karbide*, die eine regulierte, wohlgezielte Kohlenstoffdiffusion im Kristall erlauben. Katalysatormischungen unter der Verwendung von Katalysatoren aus der Gruppe der unstabilen bzw. zu überstabilen Karbiden (zum Beispiel Co:Mo (Resasco u. a. 2001; Herrera u. Resasco 2003; Bachilo u. a. 2003)), können aufgrund von Wechselwirkungen durchaus sehr hohe Syntheseerfolge aufweisen. In CVD-Prozessen wird die Wärme über Konduktion, Konvektion, Strahlung und latente Wärmeeffekte abgegeben. Die Wärmeabgabe über das Substrat stellt bei heterogenen Verfahren einen wichtigen Mechanismus dar.

**Keimbildung und Einstellen eines energetischen Gleichgewicht** In diesem Stadium verebbt die Expansion der hybridisierten Kohlenstoffatome durch intra- und interatomare Wechselwirkungen, u.a. durch Atombindung (Tselev u. a. 1999). Die in diesem Augenblick im Reaktionsvolumen vorherrschenden Synthesebedingungen sind sehr entscheidend über die allotrope Zusammensetzung des Endproduktes. Von Bedeutung ist, wieviel reaktives Material zur Verfügung steht, wie es verteilt ist und wie hoch seine potentielle und kinetische Energie ist. Durch Zusammenstöße der angeregten Atome untereinander können Energieschwellen überwunden, ein Systemübergang hergestellt und eine Relaxation erreicht werden. Die Häufigkeit und Intensität der interatomaren Zusammenstöße kann bei steigenden Temperaturen zunehmen (Rahul Sen u. a. 2000; Bandow u. a. 1998), sofern die reaktive Zone definiert begrenzt bleibt.

Im Plasma verstärken sich mit der fortschreitenden Abkühlung des Reaktionsgemisches die zwischenatomaren Kräfte. Aus den  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen bilden sich unter anderem kettenartige, ringartige und reifenartige Kohlenstoffverbindungen. Existiert in der Synthese ein Katalysator, ergeben sich während der Abkühlphase Agglomerate aus überwiegend Metallatomen. An diesen können nun jene Kohlenstoffgebilde kondensieren (Endo u. a. 2002) und bilden Keime für Nanoröhren. Kleinere Metallagglomerate, die von einer Hülle aus Kohlenstoff umgeben sind, können nach Rümmeli u. a. (2005) ebenso Keime für das Nanoröhrenwachstum bilden (Abbildung 2.17). Existieren keine Metallkatalysatoren im Plasma, bilden sich größere Keime nur aus Kohlenstoff. Katalysatorgemische, wie z.B. Ni:Y oder Ni:Co, haben eine tenside Wirkung, das heißt, dass die örtliche Verteilung der Reaktionspartner im Reaktionsvolumen einen sehr homogenen Charakter besitzt. Agglomeratbildung geschieht bei der Laserablation ab Temperaturen von unter 2500°C (Puzos u. a. 2002).

In CVD-Prozessen sind die energetischen und magnetischen Wechselwirkungen der Metallpartikel mit den Kohlenstoffatomen ausschlaggebend für Orbital-Hybridisierung und die anschließenden Atombindungen. Katalytisch gesehen stellen die *d*-Elektronen der Metalle eine leichtere Energie- und Impulsaustauschmöglichkeit dar, so dass in Konsequenz der Syntheseprozess schon bei relativ niedrigen Temperaturen abläuft. Mit Kohlenstoff übersättigte Katalysatorpartikel drücken den Kohlenstoff an ihre Oberfläche, wo Nanoröhrenkeime entstehen.

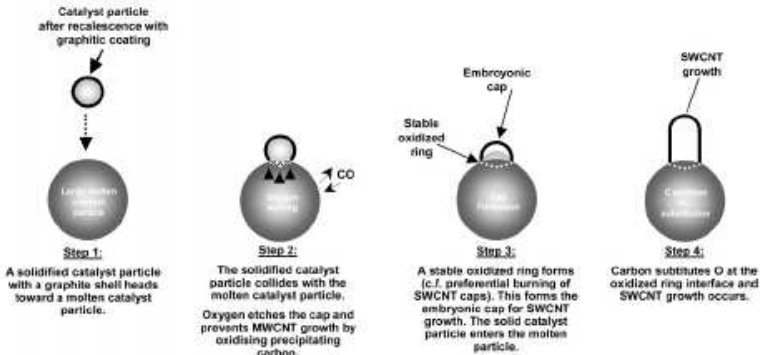


Abbildung 2.17: Illustration zu einem möglichen Mechanismus des SWCNT-Wachstums aus Rümmeli u. a. (2005). Die hier dargestellte Keimbildung wird mit NECS -nucleation via encapsulated carbon shell- bezeichnet.

**Keimwachstum** Agglomeration und Wachstum sind natürliche Mechanismen um angelegte Systeme in einen geringeren Energiezustand zu überführen (Little 2003). Durch die Aufnahme von unhybridisierten Kohlenstoffatomen aber auch durch die Aufnahme von  $C_n$ -Polymeren, die ketten-, ring- und flächenartig ausgebildet sein können, wächst der Keim. Die wachsende Anzahl von offenen chemischen Bindungen (engl. *dangling bonds*) an dem Keim treibt die Aufnahme von immer mehr C-Atomen und C-Gebilden voran. Unterstützt durch den sinkenden Energiegehalt in der näheren Umgebung wird das Bestreben zur Sättigung des chemischen Potentials der freien Bindungen immer größer. Dabei kommt es zu Krümmungen an den Keimen und sie transformieren sich zu Ansätzen von röhrenartigen Gebilden. Parallel dazu werden weiterhin Kohlenstoffe in das Gitter absorbiert. Die Anzahl der ungesättigten Bindungen und das Bestreben, mehr Kohlenstoffe aufzunehmen wird durch den Katalysatorpartikel unterstützt und gesteuert. Bei Plasmaprozessen wird ein Metallanteil von maximal 5 at.% als unterstützend angenommen (Kanzow u. a. 1998). Die Größe des Keims, bei der die Krümmung der Kohlenstoffstruktur zu einem röhrenartigen Ansatz beginnt, ist abhängig von der Metallkonzentration und Abkühlrate des Systems. Aufgrund der geringeren Temperaturen während des weiteren Wachstums wird das Integrieren der Atome in den Verbund überwiegend durch die Metalle und ihrer katalytischen Wirkung bewerkstelligt (Andiotis u. a. 2000). Höhere Temperaturen ermöglichen das Wachstum von größeren Keimen. Keimdurchmesser von kleiner als 4 nm resultieren in SWCNT, größer als 4nm ergeben MWCNT (Jost u. a. 2002). Darüber hinaus kann nach Rümmeli u. a. (2005) Sauerstoff in kleinen Fraktionen bis zu 5% im Reaktionsmedium eine unterstützende Wirkung auf das SWCNT-Wachstum haben.

Das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren-Kernen in der Gasphase ist vom Katalysatorpartikel und seiner Größe abhängig. Aufgrund seiner katalytischen Wirkung ermöglicht es schon bei viel niedrigeren Temperaturen ein gleichgerichtetes Wachstum, ein Neuordnen von chemischen Verbindungen und die Pentagonformung. Das Krümmen und die Formung des Keimansatzes erfolgt schon früh aus rein energetischen Gründen.

**Nanoröhrenwachstum** Durch Einbetten weiterer Kohlenstoffeinheiten in das Kristallgitter wächst der Keim und die röhrenartige Struktur wird klar herausgebildet. Aufnahmeorte sind die Ansatzlinien zwischen dem Tubus und der Kappen. An der Spitze selbst kann die Aufnahme von  $C_n$  erfolgen, falls sie nicht geschlossen ist. Die Aufnahme von Kohlenstoff direkt an den Seitenwänden beziehungsweise direkt an den Kappen ist energetisch aufwändiger und erfordert höhere Temperaturen (Bandow u. a. 1998; Takizawa u. a. 1999). Nach Gamaley u. Ebbesen (1995) sind Kollisionen von Kohlenstoffen mit dem Nanoröhren bei einem entsprechendem Temperaturregime besonders von Bedeutung. In dem Plasmagemisch besitzen die Kohlenstoffe hohe Energien. Ihre energetischen Kollisionen mit Kohlenstoffnanoröhren induzieren Gitterdefekte und Phenonen, und tragen der Erhöhung ihrer Temperatur bei. Dies ermöglicht Oberflächendiffusion an Gitterdefekten und an den Enden (Maiti u. a. 1995).

Zwei Wachstumsmechanismen konnten bisher bei kohlenstoffartigen Gebilden identifiziert werden: Bei kleineren Partikeln, hohen Temperaturen und geringeren Atomkonzentrationen wachsen die Strukturen ringweise, das heißt durch ein Stapeln von Kohlenstoffatomringen übereinander (Little 2003; Ebbesen u. a. 1993; Elvaney u. a. 1993; Guo u. a. 1995a; Gamaley u. Ebbesen 1995; Strout u. Scuseria 1996). Größere Partikelgrößen favorisieren bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen das Anhängen von Atomen zu großen Flächen unter Einhaltung der Pentagonregel (Little 2003; Kroto u. a. 1985; Ebbesen u. a. 1993; Guo u. a. 1995a, b; Gamaley u. Ebbesen 1995).

Bei Systemen in der Gasphase ist der Wachstumsgrund der Niederschlag von Kohlenstoffatomen am metallischen Nanopartikel. Die Polymerisation und die dadurch entstehende Wärme, die nur bedingt abgeführt werden kann, führt zur Erhöhung des lokalen Temperaturgradienten. Das dadurch initiierte lokale Aufschmelzen des Metallpartikels bewirkt, dass Kohlenstoffatome in den Katalysator gezogen werden, von wo aus sie zur Schnittstelle Röhre-Metallkatalysator transportiert werden. Bevor sie in die Struktur des Kohlenstoffnanoröhrens eingebettet werden, finden Bindungsneuordnungen, Rehybridisierungen und Ringformationen der Kohlenstoffatome statt. Neben dem Keimdurchmesser entscheidet die Bindungsrate von neuen Kohlenstoffatomen über das Wachstum einer SWCNT oder einer MWCNT. Ist die Diffusionsrate von Kohlenstoffatomen durch den Nanopartikel sehr groß, kann eine neue Keimbildung folgen. Dieser neue Keim umschließt dann den ersten, und das Röhrengebilde transformiert zu einer MWCNT oder zu einem Nanostab (engl. *nanorod*) (Maiti u. a. 1995; Hafner u. a. 1998; Bower u. a. 2000; Chhowalla u. a. 2001; Cheung u. a. 2002).

**Terminierung des Nanoröhrenwachstums** Der Wachstumsprozess in einem Syntheseprozess stoppt bei entsprechender Temperaturabnahme oder wenn durch Kohlenstoffeinkapselung die katalytische Wirkung der Metallpartikelchen gehemmt wird. Bei Einkapselung werden die thermischen Eigenschaften und Wechselwirkungen des Systems gestört, dass der Mechanismus zum Erliegen kommt. Bei der Terminierung schließen sich die evtl. noch offenen Kappen des Kohlenstoffnanoröhrens, um ein niedrigeres energetisches Niveau zu erreichen.

## Kapitel 3

# Problemstellung

Kunststoffe haben in vielen Anwendungsgebieten die vormals metallischen Werkstoffe aus Kosten-, Design- und Gewichtsgründen substituiert. Diese polymeren Werkstoffe können jedoch bei weitem nicht die mechanischen Tragfähigkeitzahlen erreichen wie Metalle. Aus diesem Grund werden die polymeren Matrixmaterialien mit verschiedenen Füll- und Verstärkungsstoffen, wie zum Beispiel Glasfasern, verstärkt. Da eine Vielzahl dieser Stoffe, genau wie das Matrixsystem, elektrische Isolatoren sind, tritt in bestimmten Anwendungen das Problem der elektrostatischen Aufladung auf. Dieses hat funktionseinschränkende bis zerstörende Wirkung, insbesondere auf elektronische Baugruppen. Durch die Zugabe von leitenden Füllstoffen, wie Leitruß, kann eine zur Ladungsdissipation nötige elektrische Leitfähigkeit von unter  $10^{-8}$  S/cm eingestellt werden. Diese Füllstoffe beeinträchtigen allerdings oft die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes. Zudem ist die Voraussetzung für ein leitfähiges Komposit ein perkolierendes Netzwerk, das sich bei den heute üblichen elektrischen Standardfüllern, in Abhängigkeit von dem benutzten Matrixsystem, erst bei relativ hohen Füllgraden einstellt. Da zudem elektrisch leitende Füllstoffe relativ teuer sind, ist der Einsatz dieser Füllstoffe nicht nur wegen des Verlusts mechanischer Stabilität auf ein Minimum zu begrenzen.

Ein weiteres Problem, das die Substitution von metallischen Gehäusen durch Kunststoffe erzeugte, ist die nicht mehr gegebene elektromagnetischen Abschirmung und Verträglichkeit. Isolatoren sind im Sinne der Materialphysik Dielektrika, durch die elektrische und magnetische Felder ungeschwächt hindurchgreifen können. Aus diesem Grund wird auf Kunststoffteilen, sofern sie vor aus- bzw. eingehender Strahlung schützen sollen, eine dünne Metallschicht physikalisch oder chemisch abgeschieden. Metallische oder metallisierte Füllstoffe<sup>1</sup> werden zum Teil eingesetzt, beeinträchtigen aber manchmal aufgrund hoher Füllgrade die mechanische Stabilität enorm, oder, verstärken wegen ihrer hohen Härten den Materialverschleiß an den eingesetzten Compoundiersystemen. Die höheren Verschleiß- und Füllmaterialkosten sind daher im Hinblick auf das Endprodukt preistreibend.

Im Flugzeugbau werden im großen Maßstab Glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) eingesetzt. Diese Kunststoffe müssen nicht nur mechanisch hoch belastbar sein sondern zusätzlich elektrisch dissipativ. Ansonsten kann die aufgrund von Luftreibung verursachte Ladung Baugruppen durch elektrischen Durch- oder Funkenschlag beschädigen oder zerstören. Bor-

---

<sup>1</sup>Kurze Stahlfasern zum Beispiel erreichen in PC bei 6 Gew.% und 1 GHz bis zu 60 dB Schirmdämpfung.

delektronik muss vor elektromagnetischen Feldern abgeschirmt werden, da sonst auch hier Fehlfunktionen, beziehungsweise Ausfälle zu erwarten sind. Aufgrund der immer mehr um sich greifenden Elektronisierung, beziehungsweise Digitalisierung. Im Automobilbau bestehen hier äquivalente Anforderungen. Während im industriellen Umfeld hohe technologische Ansprüche gelten, spielt im privaten Bereich zusätzlich der Aspekt *Design* eine wichtige, absatzentscheidende Rolle. Somit müssen Kunststoffe und Kunststoffverarbeitungsverfahren für Produkte des privaten Gebrauchs, wie zum Beispiel Mobiltelefone oder Radio-MP3-Spieler, nicht nur die technischen und wirtschaftlichen Randbedingungen erfüllen, sondern auch ein großes Maß an Gestaltungsfreiheit ermöglichen. In allen Anwendungsfeldern gilt es jedoch, ein hohes Maß an Langzeitzuverlässigkeit zu gewährleisten. Metallbeschichtete Kunststoffe sind zum Beispiel relativ empfindlich gegen Abblättern und Verkratzen.

Aufgrund der in Kapitel 1 beschriebenen inherenten physikalischen Eigenschaften und des ausgesprochen großen Aspektverhältnisses von Kohlenstoffnanoröhren, liegt deren Nutzung als potentieller Füllstoff in Polymersystemen nahe. Sie besitzen außerordentliche hohe Moduli, Zugfestigkeiten und Duktilitäten; sie sind elektrisch leitend und hoch belastbar, sie sind chemisch inert und verfügen über eine hohe Wärmestabilität und -leitfähigkeit. Ihre geometrischen Abmessungen sind klein, so dass sie auch im Mikrospritzguss Verwendung finden könnten. Auch könnten mittels Mehr-Komponenten-Spritzguss Leiterbahnen direkt in ein Kunststoffbauteil eingespritzt werden, wobei die Leiterbahn aus einem Kunststoff/Kohlenstoffnanoröhren-Komposit besteht.

Bisherige Untersuchungen an Kunststoffkompositen mit Kohlenstoffnanoröhren beschäftigten sich hauptsächlich mit MWCNTs, beziehungsweise arbeiteten mit sehr kleinen Chargen von Kohlenstoffnanoröhren (Miligrammskala). Das Röhrenmaterial wurde dabei in vielen Fällen kaum oder auch gar nicht charakterisiert. Allgemein lässt sich auch feststellen, dass die meisten Untersuchungen überwiegend an Epoxy und Phenolharz, sowie an teilkristallinen Matrixsystemen durchgeführt wurden. Systematische Evaluationen von Kompositen mit amorphen Thermoplasten, die außerdem in vom Prinzip her industrieähnlichen Extrudermischsystemen compounding wurden, haben Seltenheitswert. In der vorliegenden Arbeit wurde daher das Potential von thermoplastischen Polycarbonat/SWCNT-Kompositen unter der Verwendung von industrieverwandten Herstellungsmethoden wissenschaftlich untersucht. Grundlage dafür waren die Vorarbeiten von Pötschke et al., in denen PC-Komposite mit MWCNTs in einem Kleinstextruder hergestellt wurden. Die wissenschaftliche Gruppe fand in PC/MWCNT-Kompositen die elektrische Perkolationschwelle bei etwa 2 Gew.% (Pötschke u. a. 2002). Gleichzeitig untersuchte sie die Rheologie der Komposite in Abhängigkeit vom Füllanteil. Dabei wurde eine starke Frequenzabhängigkeit festgestellt, die sich vor und nach der Perkolationschwelle durch ein Newtonsches beziehungsweise Nicht-Newtonsches Verhalten unterscheidet. In einer weiteren Publikation (Pötschke u. a. 2003b) wurden dielektrische Messungen an den Kompositen präsentiert. Hier wurde eine elektrische Perkolationschwelle bei 1,4 Gew.% detektiert und das Verhalten des Kompositmaterials bei verschiedenen langen Mischzeiten und -geschwindigkeiten untersucht. In Pötschke u. a. (2003a) wurde der elektrische Widerstand eines PC/PE/MWCNT-Komposits durch die Etablierung einer kontinuierlichen Phase gesenkt und die elektrische Perkolationschwelle schon bei 0,41 vol.% MWCNT erreicht. Weitere Untersuchungen an PC/Kohlenstoffnanoröhren-Kompositen wurden zum Beispiel von Loutfy u. a. (2002) durchgeführt, bei denen DWCNTs und MWCNTs aus unterschiedliche Syntheseprozessen Anwendung fanden. Dabei experimentierten sie mit Polycarbonaten einer niedrigeren Molmasse und eines höheren, wobei sie eine höhere Druckfestigkeit des Nanoröhrenkomposit mit dem niedermolekularen PC fanden. Eine besonders

hohe Druckfestigkeit bei hoher Bruchzähigkeit wurde durch Mischen des niedermolekularen mit dem hochmolekularen PC bei 20-30 Gew.% Röhrenanteil gefunden. Der Verstärkungseffekt der Röhren folgte der Reihenfolge ArcD-DWCNT~CVD-MWCNT >>ArcD-MWCNTs, wobei die wissenschaftliche Gruppe die Ursache auf die Reinheit der Röhren zurückführten.

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist das anwendungsbezogene Potential von Polycarbonat/Kohlenstoffnanoröhren-Kompositen unter Verwendung von SWCNTs wissenschaftlich zu untersuchen. Die Schwerpunkte sind dabei das Initiieren einer elektrischen Leitfähigkeit, das Herbeiführen einer elektromagnetischen Abschirmung, die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Da die Verfügbarkeit von kommerziellen SWCNTs in größeren Mengen und gleichen Chargencharakteristika zu Beginn der Arbeit nicht gegeben war, wurden größere Mengen Kohlenstoffnanoröhren in selbstkonstruierten Anlagen synthetisiert. Für die Charakterisierung des Röhrenmaterials wurde eine Messmethodologie entwickelt, die eine Evaluation des Syntheseprozesses und der -ergebnisse ermöglicht.

Die Systematik der Arbeit ergibt sich wie folgt:

1. Erarbeitung einer geeigneten Messmethodologie zur qualitativen Bewertung von Kohlenstoffnanoröhrenchargen. Da es hierzu kein anerkanntes verlässliches Verfahren gibt, wurden verschiedene Evaluierungsmethoden untersucht und daraus letztendlich eine Methodologie zu entwickeln. Diese Methodologie wurde innerhalb der Arbeit konsequent angewendet, um die Kohlenstoffnanoröhrenchargen einheitlich charakterisieren zu können.
2. Synthese von größeren Mengen an einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mittels Bogenentladung im Krätschmer-Reaktor. Anhand der Ergebnisse von Voruntersuchungen wurden mit den gefundenen Optimierungen Chargengrößen von 200-300 g SWCNTs synthetisiert. Das Material wurde vor seiner Verarbeitung in Polycarbonat/SWCNT-Komposite sorgfältig homogenisiert und charakterisiert.
3. Aufbau einer Laserablationsanlage zur Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren; Variation der Betriebsparameter zur Optimierung des Syntheseprodukts. Während lichtbogentechnisch synthetisierte Kohlenstoffnanoröhrenchargen relativ viele Verunreinigungen beinhalten und die Reinigungsprozesse den Röhren selbst auch schaden, bietet die Laserablations-Synthese hohe Reinheiten bei äußerst defektfreien Röhren. Nach einer Optimierungsphase der Syntheseparameter an der Laserablationsanlage wurde mit der Produktion von SWCNTs für die Applikation in Polycarbonaten begonnen. Mit Hilfe der Laserablations-Röhren sollte das Potential in der Anwendung genauer untersucht werden. Für die Verwendung in Kompositen betrug die realisierte Chargengröße der Laserablation etwa 25 g.
4. Untersuchung des anwendungstechnischen Potentials von PC/SWCNT-Kompositen. Dazu wurden mittels Extrusionsmaschinen PC-Komposite mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren hergestellt. Zusätzlich wurden zwei andere Herstellverfahren untersucht, die Coagulation und eine Laminiertechnik. Die realisierten Verbunde wurden nach mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften untersucht.

Besonders hervorzuheben sind die Neuerungen in der vorliegenden Arbeit. Die Kohlenstoffnanoröhren wurden einer methodischen Charakterisierung unterzogen. Damit konnte das Syntheseresultat auf die Herstellparameter zurückgeführt, und die erreichten Eigenschaften im Komposit erklärt werden. Im Gegensatz zu vielen anderen Untersuchungen, in denen Komposite mit Kohlenstoffnanoröhren realisiert wurden, wurde hier mit großen Chargengrößen gearbeitet, nicht im Milligrammbereich. Damit sind die erzielten Ergebnisse vergleichbarer mit den industriell erreichbaren. Darüberhinaus wurden einwandige (SWCNTs) und keine mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) eingesetzt. Bei der Untersuchung der Kohlenstoffnanoröhrenkomposite sind insbesondere die Messungen des Abschirmpotentials hervorzuheben, auch hier gibt es bisher keine Untersuchungen. Für die Synthese von SWCNTs wurde erstmalig der simultane Einsatz von zwei Lasersystemen mit großer Wellenlängendifferenz untersucht, einem Nd:YAG- und einem CO<sub>2</sub>-Laser. Zusätzlich wurde der Einsatz von Wasserstoff auf das Röhrenwachstum in der Laserablation erprobt, um höhere Reinheiten zu erzielen.

## Kapitel 4

# Realisierung einer Laserablationsanlage

### 4.1 Einleitung

Nachdem es Guo u. a. (1995b) zum ersten Mal gelang SWCNTs per Laserablation herzustellen, begann eine weltweite Phase der Optimierung zur Steigerung des Synthesergebnisses. 1996 erweiterten Thess u. a. (1996) eine Laserablationsanlage um einen zweiten, gepulsten Nd:YAG-Laser. Der zweite Laser wurde dabei so getriggert, dass er seinen Laserimpuls zwischen die Laserimpulse des ersten setzte. Damit wurde eine gleichmäßigere Ablation am Ablationskörper und eine höhere Röhren-Ausbeute erzielt. Mit einigen geometrischen Änderungen an der Reaktionskammer und der Nutzung von zwei identischen Nd:YAG-Lasern bei 30 Hz und jeweils 1100 bzw. 550 J/Puls konnten Rinzier u. a. 1998 Produktionserfolge von gerade einmal 40 mg/h erreichen. Im gleichen Jahr aber setzten Maser u. a. (1998) zum ersten Mal einen CO<sub>2</sub>-Laser ohne einer zusätzlichen Ofenheizung für die Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren ein. Dabei erzielten sie Syntheseraten von bis zu 130 mg/h. Den Rekord in der Laserablation hält eine Projektgruppe um Eklund, die 2002 einen sub-picosekunden *Free Electron Laser* an der Thomas Jefferson National Accelerator Facility nutzten, um ofenunterstützt etwa 1,5 g SWCNTs pro Stunde zu synthetisieren (Eklund u. a. 2002). Seitdem kann eine Abnahme der Tätigkeiten auf dem Gebiet der Synthese von Nanoröhren per Laser beobachtet werden. Zwar werden in einigen Gruppen weiterhin die Wachstumsmechanismen von Kohlenstoffnanoröhren anhand der Laserablation untersucht (zum Beispiel Rümmeli u. a. (2005)), aber die Synthese von Röhren primär für die Verwendung in Anwendungen wird kaum verfolgt. Dabei ist es von außerordentlicher Bedeutung, Experimente mit LA-Röhren durchzuführen, da zur Zeit nur hier Chargen mit relativ langen Kohlenstoffnanoröhren und sehr geringen Defektdichten bei hohen Reinheiten und hohen Leitfähigkeiten realisierbar sind. Für die spezifische Anwendung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in Polycarbonaten wurde daher eine Laserablationsanlage im Labormaßstab innerhalb der vorliegenden Arbeit realisiert. Die Variationen der Syntheseparameter in Abschnitt 4.3 zielt dabei hauptsächlich auf die Erzeugung von größeren, reinen SWCNT-Chargen ab. Als hervortretendes Novum wurde dabei die Kombination von zwei Lasersystemen von erheblich unterschiedlichen Wellenlängen in der SWCNT-Synthese untersucht.



## 4.2 Technische Realisierung der Laboranlage

**Lasersystem** Abbildung 4.1 zeigt das Prinzip der realisierten Laserablationsanlage zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren, wobei zwei Laserquellen von erheblich unterschiedlicher Wellenlängen im Parallelbetrieb eingesetzt werden. Ein gepulster Nd:YAG-Laser bei 1064 nm und ein dauerstrich CO<sub>2</sub>-Laser bei 10600 nm realisieren die zur Synthese notwendigen energetischen Bedingungen in der Reaktionskammer und am Target<sup>1</sup>. Mit dem Einsatz des zweiten Lasers werden folgende Ziele verfolgt:

1. Anhebung der Temperatur an der Oberfläche des Targets. Höhere Temperaturen am Target äußern sich durch durchschnittlich dickere Röhren, aber insbesondere auch durch eine höheren Reinheit des Endprodukts.
2. Beeinflussung der energetischen Bedingungen in der Reaktionsfahne. Mit dem Einsatz des CO<sub>2</sub>-Lasers wird unter anderem der Temperaturgradient der Reaktionsfahne beeinflusst. Dieses wirkt sich auf die Keimbildung und den Wachstumsmechanismus (vgl. Abschnitt 2.6) aus.
3. Bereitstellung von größeren Mengen atomisierten Materials. Große, durch den Nd:YAG-Laser aus dem Target ablatierte Partikel sollen weiter verdampft und atomisiert werden. Durch das nachgeordnete Aufschmelzen beziehungsweise Atomisieren dieser größeren Körper soll die Qualität des Syntheseproduktes verbessert werden. Dem Röhrenwachstum wird mehr Kohlenstoff zugeführt, wobei gleichzeitig die Anteile von Grafit, amorphem Kohlenstoff und anderen Verunreinigungen im Syntheseprodukt sinken.

Da der Unterschied der Wellenlängen des benutzen Nd:YAG-Lasers (1064 nm) und des CO<sub>2</sub>-Lasers (10,6  $\mu\text{m}$ ) sehr groß ist, ist die Nutzung eines gemeinsamen Eintrittsfensters in die Reaktionskammer ohne Energieverluste problematisch. Für die 1064 nm-Strahlung des Nd:YAGs wird daher als Eintrittsfenster eine Planplatte aus BK7 mit spezieller Antireflexbeschichtung verwendet (Linos Photonics, Göttingen). Für die wellenlängenmäßig um eine Größenordnung größere CO<sub>2</sub>-Strahlung ist ein Zink-Selenit-Scheibe (ZnSe) mit einer Antireflexbeschichtung (Laser Components, Olching) im Einsatz. Beide Wellenlängen sind für das menschliche Auge nicht sichtbar und zudem bei den hier genutzten Laserleistungen für dieses extrem gefährlich. Aus diesem Grund werden für die Ausrichtung der Laserstrahlen auf den Ablationskörper zwei HeNe-Pilotlaser verwendet, die mit dem jeweiligen Nutzstrahl fluchten. Die Einjustierung des HeNe-Lasers auf den CO<sub>2</sub>-Laser erfolgt dabei mittels optischer Bank, Spiegeln und einer luminisierenden Thermobildplatte (L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG, Darmstadt, Typ 22-A). Der Nutzstrahl des CO<sub>2</sub>-Lasers wird in der Synthese durch spezialbeschichtete Spiegeloptiken (Cu, Au) auf einen Durchmesser von 25 mm aufgeweitet, so dass das Reaktionsgemisch vollständig ausgeleuchtet wird. Der Nd:YAG-Strahl wird in dem realisierten Aufbau durch ein Galilei-Fernrohr auf einer optischen Bank getrimmt. Dabei kommen ausschließlich Optiken aus BK7 mit einer speziellen Antireflexbeschichtung zum Einsatz. Vorteilhaft bei der Nutzung einer Fernrohr-/Teleskopanordnung gegenüber einer einzelnen Fokussierlinse ist, dass der Durchmesser des Laserpunkts über größere Objektentfernungen gleich bleibt. Besondere Aufmerksamkeit ist jedoch bei der Auslegung der

<sup>1</sup>Als *Target* wird der Ablationskörper, ein Pressling aus Kohlenstoff und Katalysatorpartikeln, bezeichnet. Seine Herstellung ist in Abschnitt 6.1.4 beschrieben.

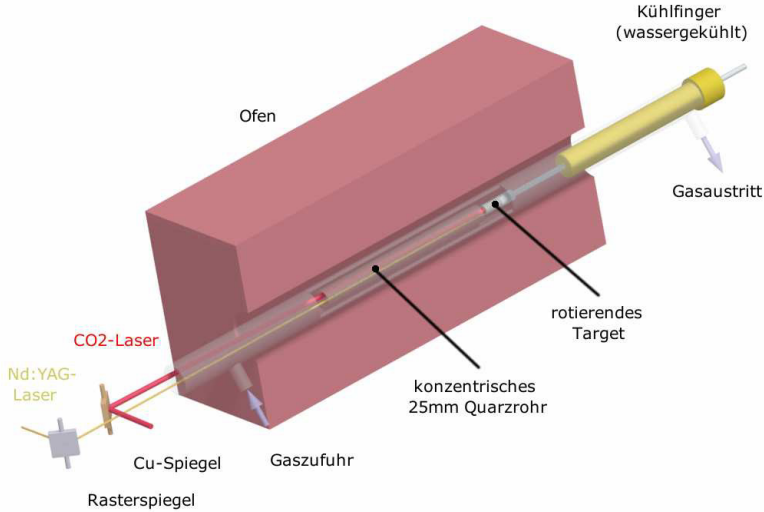


Abbildung 4.1: Prinzip der realisierten Laserablationsanlage für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren. Die Laserstrahlen treten durch spezielle Eintrittsfenster in die Reaktionskammer, wo sie auf den Ablationskörper (Target) treffen. Während der Nd:YAG-Laser über das sich drehende Target rastert und Material ablatiert, beeinflusst der CO<sub>2</sub>-Laser hauptsächlich die Bedingungen innerhalb des Reaktionsgemisches. Durch den Gaseinlass werden Reinstgase und spezifizierte Reinstgasmischungen zugeführt. Die synthetisierten Röhren werden durch die Strömung aufgenommen und zum Kühlfinger transportiert, wo sie sich ablagern. Die Trägergase verlassen die Reaktionskammer hinter dem Kühlfinger. Kohlenstoffnanoröhren, die sich nicht am Kühlfinger abgelagert haben und in der Strömung verblieben sind, werden später herausgefiltert.

Optikanordnung in Teleskopen beziehungsweise der Auswahl ihrer Komponenten geboten. Durch die erste Linse wird der Strahl kollimiert und trifft in einem definierten Abstand auf die zweite Linse. Übersteigt die Energiedichte an dieser Stelle die Zerstörschwelle der Optik, ist ein Verlust unausweichlich. Entsprechendes gilt für das Eintrittsfenster in der Reaktorkammer. Die Rasterbewegung des Nd:YAG-Lasers wird mittels DC-Positionierantrieb (Physik Instrumente (PI), Karlsruhe, Typ M-231), DC-Motor-Controller (Physik Instrumente (PI), Karlsruhe, Typ C-862) und einem schwenkbaren Spiegelhalter realisiert. Dabei ist das Rastermuster über einen Rechner programmierbar.

**Medienversorgung und atmosphärische Bedingungen** Die Zuführung von Puffer- und Reaktionsgasen geschieht kopfseitig durch einen Einlass an der Reaktionskammer. Davor befindet sich eine Batterie von drei Massenflussreglern (MKS, Typ 1179A bzw. 259B). Durchfluss und Mischungsverhältnis der Gase werden über ein angeschlossenes Kontrollpult (Eigenbau) eingestellt. Die Gase sind bei Eintritt in die Kammer gut durchmischt. Der atmosphärische Druck der Kammer wird mit Hilfe eines Druckreglers (MKS, Typ 640A)

konstant gehalten. Zwischen diesem und der Reaktionskammer befinden sich noch ein  $10 \text{ dm}^3$  Druckausgleichsbehälter und ein Filteraggregat, das Nanopartikel, die nicht am Kühlfinger haften geblieben sind, zurückhält. Hinter dem Druckregler sorgt eine herkömmliche Drehschieberpumpe für den Druckgradienten.

**Targethalter und Kühlfingervorrichtung** Der Ablationskörper wird durch einen Targethalter aus Molybdän aufgenommen. Dieser ist über einen keramischen Adapter ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ ) mit einer Stahlwelle (Werkstoff 115CrV3) verbunden. Die Welle führt durch den wassergekühlten Kühlfinger und ist dort über ein Zahnradpaar mit einem Untersetzungsgetriebe (1:1200) und einem Elektromotor (Conrad Electronic, Typ RB-35) verbunden. Die gesamte Antriebseinheit operiert regelbar zwischen  $2 - 5 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ . Der Kühlfinger ist aus Bronze. Eine spanend eingearbeitete Spiralstruktur von 3 mm Tiefe läuft vom Kopf bis zum Fuß des Fingers, in deren Gängen die mit Nanoteilchen angereicherten Gase strömen. Hier lagern sich die meisten Kohlenstoffnanoröhren ab.

**Ofen und Reaktionskammer** Bei dem benutzten Ofen handelt es sich um einen 1 m langen horizontalen Klappofen (Carbolite, Typ HZS 12/- /900), der mit drei Heizzonen und drei Temperatureglern ausgestattet ist. Mit dem Ofen lässt sich nach der Kalibrierung ein äußerst langes homogenes Temperaturprofil erzeugen. Durch Laserstrahlung und Gasströmung wird diese Homogenität gestört und es bilden sich unterschiedliche energetische Konstellationen in der Reaktorröhre aus. Da die Temperatur dieses Ofens auf  $1200^\circ\text{C}$  begrenzt ist, können herkömmliche Quarzglasröhren (Innendurchmesser 40 mm) als Reaktionskammern verwendet werden. Der Targethalter wird über Lager innerhalb der Reaktionskammer so geführt, dass große Taumelbewegungen unterbunden werden. Die Kammer besitzt darüber hinaus kopfseitig vom Target eine Verengung, um die Ausbreitung des ablatierten Reaktionsgemisches zu begrenzen (Rinzler u. a. 1998) (vgl. Abbildung 4.1, inneres, *konzentrisches 25 mm Quarzrohr*). Die Reaktionskammer wird über einen DN-KF-40-Flansch kopfseitig mit der Eintrittsfensterbaugruppe verbunden sowie mit der Kühlfingerbaugruppe am anderen Ende.

### 4.3 Variation der Syntheseparameter

**Untersuchung des Ablationsverhaltens** Ziel ist es, möglichst viel Material in atomarer Form zu ablatieren und dem Wachstumsprozess von Kohlenstoffnanoröhren zuzuführen. In Vorversuchen zeigte sich, dass Partikel, die durch zu große Energiedichten des Nd:YAG-Laserstrahls einfach nur aus dem Target herausgesprengt wurden, dem Syntheseprozess schaden. Zum einen konnte weniger Kohlenstoff in geeigneter Form dem Syntheseprozess geliefert werden, zum anderen wurde die Oberfläche des Targets in einer Art ablatiert, dass sich nach einiger Prozesszeit keine vorteilhafte Reaktionsfahne mehr ausbilden konnte. Bei einer optimalen Rasterung und angepasster Energiedichte wird der Ablationsprozess so geführt, dass das Target gleichmäßig ablatiert wird. Die Herausbildung eines wie in Abbildung 4.3 (links) dargestellten, stark ausgeprägten Trichters, der eine vorteilhafte Ausprägung der Reaktionsfahne verhindert, kann damit entgegen gewirkt werden. Unvorteilhafte Ablationsbedingungen resultieren unter anderem in Grafitbröckchen auf dem Boden der Reaktionskammer und im Syntheseprodukt am Kühlfinger. Beides beeinträchtigt die Reinheit

einer SWCNT-Charge. Um eine höhere Reinheit des Ablationsproduktes zu gewährleisten und auch möglichst viel für den Wachstumsvorgang geeignetes Kohlenstoffmaterial bereit zu stellen, ist besondere Sorgfalt bei der Programmierung der Rasterbewegung geboten. Alle dazu notwendigen Parameter wurden anhand von Vorversuchen ermittelt. Gleiches gilt für das Festlegen einer geeigneten Laserleistung mit geeigneter Laserpunktgröße (Abbildung 4.2). Für den Fall eines C:Co:Ni-Targets zeigte sich, dass eine Energiedichte von  $1,3^2$  J/cm<sup>2</sup> und eine Laserpunktgröße von etwa 9,5 mm gute Ergebnisse seitens des Ablationsbildes am Target (rechtes Bilderpaar in Abbildung 4.3), als auch seitens der synthetisierten Kohlenstoffnanoröhrenmenge bringen. Diese Nd:YAG-Leistungsparameter, sowie die Syntheseparameter Synthesedruck  $P_{Syn} = 650$  mbar, Massenfluss Argon  $\dot{m}_{Ar} = 350$  sccm und Ofentemperatur  $T_{Ofn} = 1166^\circ\text{C}$  werden in der vorliegenden Arbeit als *Ablationsstandardbedingungen* bezeichnet.

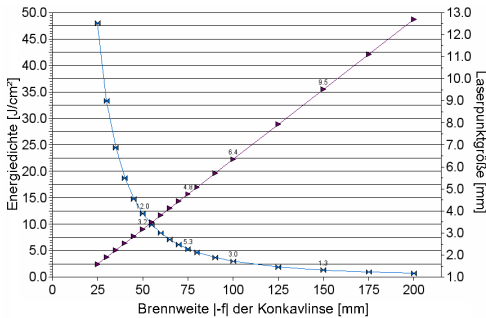


Abbildung 4.2: Beziehung zwischen der Energiedichte, der Laserpunktgröße und der Brennweite der Konkavlinse des Galilaei-Fernrohrs. Die Brennweite der Konkavlinse ist hier  $f = 200$  mm.

Abbildung 4.3: Ablationsbild des Laserprozesses am Target mit  $\varnothing = 15$  mm. Die linken Abbildungen zeigen einen Targethalter mit stark ausgeprägten Trichter. Die Rasterbewegung des Nd:YAG war unvorteilhaft, wie auch die Energiedichte. Rechts hingegen ist ein Target mit verbesserten Ablationsparametern abgebildet.

<sup>2</sup>950 mJ/Puls beziehungsweise 19 W bei 20Hz entsprechen bei 9,5 mm Punktgröße  $1,3$  J/cm<sup>2</sup>.



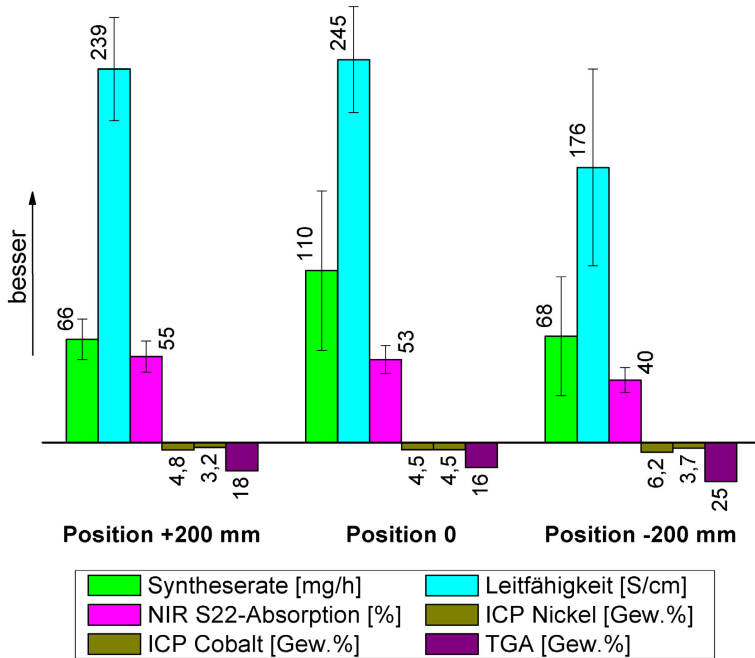


Abbildung 4.5: Grafische Gegenüberstellung der untersuchten Qualitäts- und Qualitätsparameter in Abhängigkeit vom Ablationsort im Reaktor bei der Nutzung eines Nd:YAG-Lasers. Die Syntheseparameter wurden jeweils auf  $\dot{m}_{Ar} = 350$  sccm,  $P_{Syn} = 650$  mbar und  $T_{Ofn} = 1166^\circ C$  eingestellt. Die besten Syntheserergebnisse liefern Durchgänge, bei denen das Target mittig im Reaktor positioniert ist (Position 0).

mit zunehmender Entfernung zum Lasereintrittsfenster sich weiter energetisch ausdehnt. Das Trägergas hat dann viel größere Mengen an Strahlungsenergie vom Ofen und vom Laser beim Durchströmen der Reaktionskammer aufgenommen. Nach Bandow u. a. (1998) verlaufen in ausgedehnten energetischen Feldern die Kernbildung und das Röhrenwachstum schleppend, da die Reaktionspartnerdichte äußerst gering ist. Andererseits könnte auch die Weglänge, die eine Nanoröhre zum längenmäßigen Wachstum stromabwärts hinter dem Target in einem energetisch günstigen Bereich zur Verfügung hat, zu kurz sein. Fraglich bleibt jedoch, ob die Kohlenstoffe hinter dem Target schlechthin noch genügend chemisches Potential besitzen, um sich, eventuell auch katlytisch, in die Kohlenstoffnanoröhren zu integrieren. Zudem dürfte die Reaktionspartnerdichte in diesem Bereich recht niedrig sein, so dass eine große Wachstumsrate hier weniger erwartet werden kann. Stichprobenartige Synthesedurchgänge mit  $A_{Ort} > -200$  mm im Vergleich zu  $A_{Ort} < +200$  mm zeigten allesamt eine negative Tendenz in den gemessenen Chargencharakteristika. Interessant ist, dass das Kohlenstoff-/Katalysatorenverhältnis im Target von 98:1:1 lediglich bei  $A_{Ort} = 0$  mm im Einklang mit dem Produkt steht, wie die ICP-Ergebnisse zeigen (Abbildung 4.5).

Bei allen anderen ist dieses Gleichgewicht gestört. Aus der TGA ist zu entnehmen, dass speziell bei  $A_{Ort} = -200$  mm eine überaus hohe Verunreinigung von 25 Gew.% in Form von Metallen (oxidiert) und insbesondere kristallinem Grafit vorliegt. Die Abnahme der Syntheserate bei nahezu unveränderter elektrischer Leitfähigkeit und S22-Absorption für die Position  $A_{Ort} = +200$  mm, sowie die im Vergleich zu  $A_{Ort} = 0$  mm schlechteren Werte der ICP- und TGA-Messungen können mit der zu schnellen Relaxation des Reaktionssystems erklärt werden, da sich das Target lediglich 300 mm entfernt von der Ofenöffnung befindet. Höhere ICP-Werte bedeuten mehr metallische Katalysatorenrückstände in der Nanoröhrenprobe. Zum einen ist das Trägergas Argon hier noch verhältnismäßig kühl, so dass die Relaxation früher einsetzt. Zum anderen gelangen Fraktionen des ablatierten Materials verstärkt außerhalb des beheizten Ofenbereichs. Dort kühlt es zu schnell ab und bleibt für Bildung von Kohlenstoffnanoröhren verloren. Zusammenfassend kann für  $A_{Ort} = +200$  mm ein schnelleres Abkühlen des System postuliert werden. Kohlenstoffnanoröhren werden zwar gebildet, aber ein größerer Teil des Kohlenstoffs kann aufgrund der beschriebenen Vorgänge nicht in dieser Form gebunden werden. Da sich im Vergleich relativ hohe Syntheseraten bis zu 170 mg/h bei  $A_{Ort} = 0$  mm realisieren ließen und die durchschnittliche Chargenreinheit zufriedenstellend ausfiel, wurden für die Durchführung aller folgenden Synthesedurchgänge das Target an dieser Position platziert.

**Variation des Drucks im Reaktor** Durch die Absenkung beziehungsweise durch die Erhöhung des Druck im Reaktor ändern sich die Abkühlbedingungen des Plasmas. Das beeinflusst die Keimbildung und das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren. Diverse wissenschaftliche Gruppen (Saito u. a. 1995; Bandow u. a. 1998; Takizawa u. a. 1999) konnten zeigen, dass sich durch die Variation der Synthesetemperatur der statistische Röhrendurchmesser, und somit die Indizes (n,m) einer Charge, beeinflussen lassen. Es ließ sich feststellen, dass der mittlere Röhrendurchmesser mit steigender Ofentemperatur größer ausfällt. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden neben der Wirkung des Drucks  $P_{Syn}$  auf die Chargenreinheit und auf den quantitativen Syntheserfolg, sein Einfluss in Hinblick auf die Röhrendurchmesserverteilung untersucht. Die Abbildung 4.7 und 4.6 zeigen die gemessenen qualitativen und quantitativen Chargeneigenschaften in Abhängigkeit vom Gasdruck im Reaktor. So lässt sich ablesen, dass der Syntheserfolg [mg/h] bei Gasdrücken von  $600 \pm 50$  mbar am höchsten ist. Unter- und oberhalb dieses Skopus fällt er ein. Äquivalentes ist in den qualitativen Aspekten elektrische Leitfähigkeit, S22-Absorption und TGA zu beobachten. Erklärt werden kann dies durch eine zu langsame Abkühlung des Reaktionsgemisches bei geringen Drücken und eine zu schnelle Drosselung der Reaktion bei höheren Drücken. Im ersten Fall trennen sich die Reaktionspartner zu weit voneinander, so dass die Dichte des Gemisches sinkt. Im zweiten Fall wird dem System zu schnell Energie entzogen, so dass die Reaktionspartner eine weniger vorteilhafte chemische Konfiguration erhalten. Eine großvolumige  $sp^2$ -Hybridisierung bleibt aus und die Reaktionspartner verbinden sich zu früh. Die Formierung von Kohlenstoffnanoröhren wird erstickt. Die Tabelle 4.2 zeigt das aus der durchschnittlichen ICP errechnete Molverhältnis von Katalysator und Kohlenstoff in Prozent. Lediglich bei  $P_{Syn} = 650$  mbar entspricht das Verhältnis von C:Ni:Co des Syntheseproduktes dem ursprünglichen im Target. Bei allen anderen Synthesedrücken fallen die ICP-Werte höher aus. Grund hierfür dürften größere Katalysatorkörper sein, die sich in der Synthese ausbilden und im Endprodukt erhalten bleiben.

Die Ramanauswertung, Abbildung 4.6, zeigt keine Unterschiede des Spektrums bei unterschiedlichen Gasdrücken  $P_{Syn}$ . Die hohe Intensität des RBM-Ramansignals der  $P_{Syn} = 650$

mbar Charge in 4.6a) hat keinen qualitativen Informationsgehalt, da der RBM resonanzverstärkt ist. Aus Abbildung 4.6b) lässt sich keine RBM-Verschiebung ablesen und somit auch keine Variation der Röhrendurchmesser bei unterschiedlichen  $P_{Syn}$ .

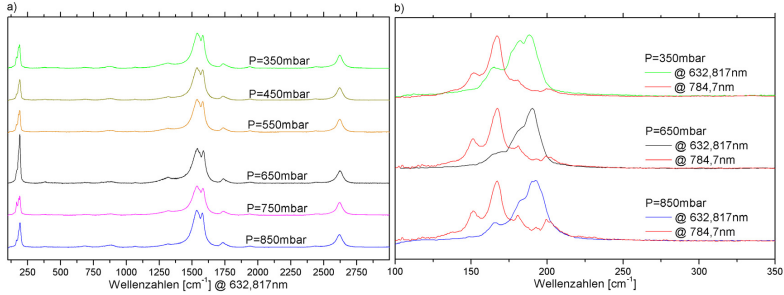


Abbildung 4.6: Ramanspektroskopie an LA-SWCNTs, synthetisiert per Nd:YAG-Laserablation bei Drücken zwischen  $P_{Syn} = 350$  mbar und  $P_{Syn} = 850$  mbar. Allgemein lässt sich, mit Ausnahme der Intensität des RBM, bei der Variation des Synthesedruckes keine Beeinflussung des auf  $D^*$  normierten Ramanspektrums a) feststellen. Auch der normierte RBM b), der in Relation zum Röhrendurchmesser steht, zeigt keine Veränderung.

Ausgehend von den durchschnittlich gemessenen Chargencharakteristika für die Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mittels der realisierten Laserablationsanlage und der Katalysatorpaarung Ni/Co im Verhältnis 1:1 [mol.%], kann der Druckbereich  $600 \pm 50$  mbar qualitäts- wie auch mengenmäßig als vorteilhaft betrachtet werden. Dieses deckt sich mit den Beobachtungen anderer Gruppen, wie z.B. Jost u. a. (2002).

Druck $P_{Syn}$ [mbar]	Ni [Gew. %]	Ni [mol. %]	Co [Gew. %]	Co [mol. %]	C [mol. %]
350	5,4	1,21	5,1	1,14	97,65
450	6,5	1,49	6,7	1,53	96,98
550	6,4	1,46	6,7	1,53	97,01
650	4,5	1,0	4,5	0,99	98,01
750	6,7	1,53	6,4	1,46	97,01
850	6,7	1,54	6,6	1,51	96,95

Tabelle 4.2: Berechnung von mol.% aus den gemessenen ICP-Werten von Ni und Co und dem sich daraus ergebene C-Gehalt. Die C:Ni:Co-Mischung des Targets besteht aus 98 : 1 : 1 [mol.%] beziehungsweise  $\sim 90,91$  :  $\sim 4,53$  :  $\sim 4,55$  [Gew.%]. Außerhalb des Druckbereichs  $P_{Syn} = 600 \pm 50$  mbar liegt kein Ni : Co = 1 : 1 [mol.%] Verhältnis mehr vor. Die mol.%-Wertetripel der Tabelle sind gerundet.

**Verwendung des Gasgemisches Argon und Wasserstoff** Die laserunterstützte Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mit Spuren von Wasserstoff im Puffergas sollte eine produktbeeinflussende Wirkung zeigen. So ist bekannt, dass in Lichtbogenprozessen der Anteil des unerwünschten amorphen Kohlenstoffs durch  $H_2$  aufgrund seiner hohen Reaktivität reduziert werden kann (z.B. Ha u. a. (2006)). Gleiches gilt für die CVD-Prozesse, in denen



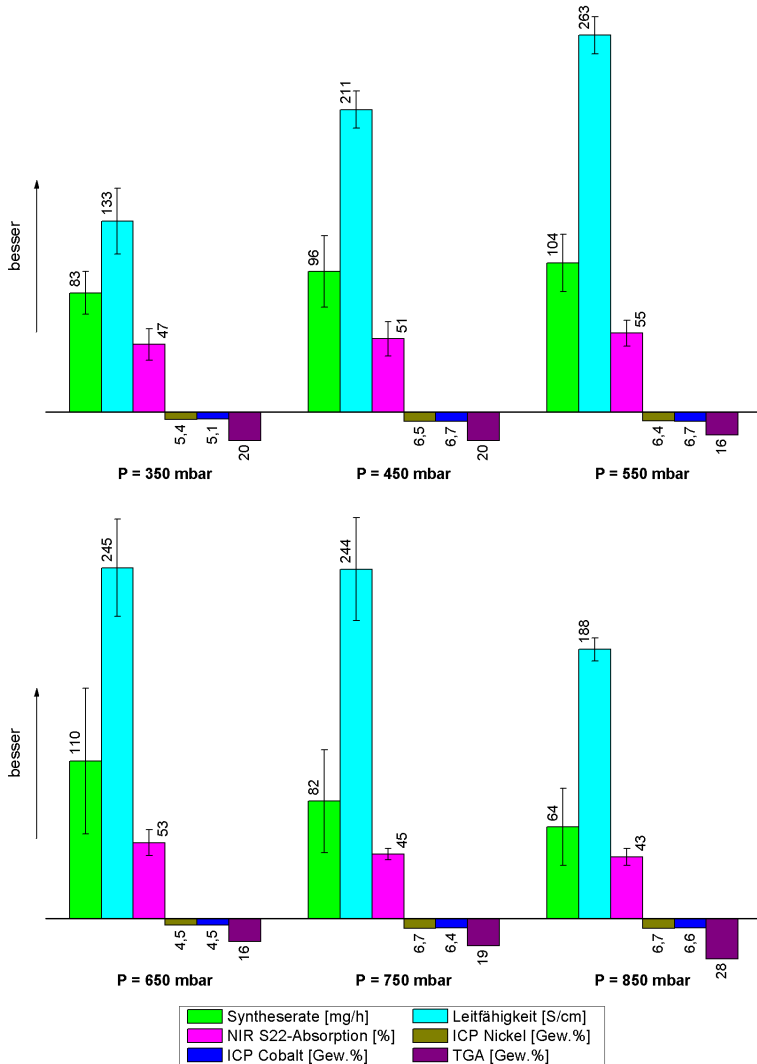


Abbildung 4.7: Qualitäts- und Quantitätsparameter in Abhängigkeit vom Druck bei der Nutzung eines Nd:YAG-Lasers. Der Massenfluss des Puffergases Argon betrug in den Synthesen  $\dot{m}_{Ar} = 350 \text{ sccm}$ , beziehungsweise die Temperatur  $T_{Ofn} = 1166^\circ\text{C}$ . Die unterschiedlichen Synthesedrucke zeigen eine Auswirkung auf die qualitative und quantitative Größen der Röhrenchargen.

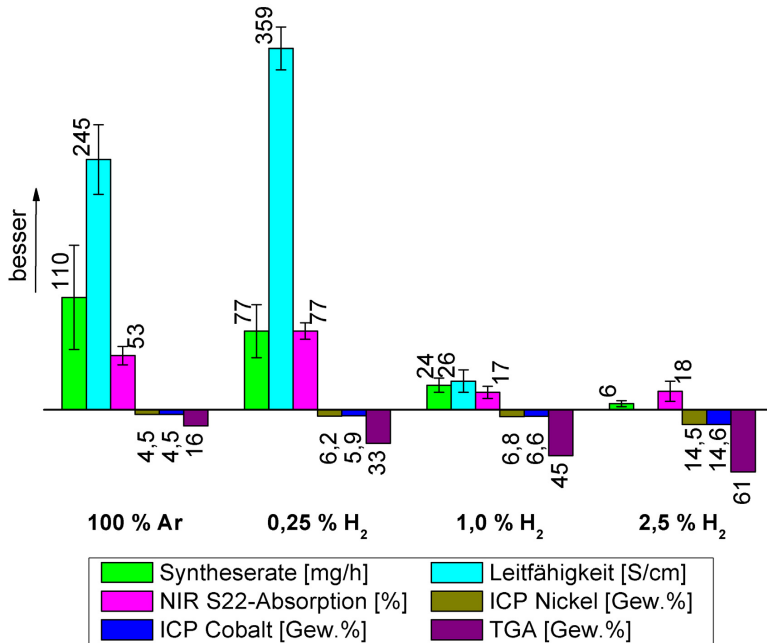


Abbildung 4.8: Ergebnisübersicht bei der Nutzung eines Argon-/Wasserstoffgemischs als Trägergas in der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels Nd:YAG-Laser.

Wasserstoff außerdem als Redox-Mittel für die Katalysatorpartikel genutzt wird (vgl. Abschnitt 2.5.3). In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob H<sub>2</sub> auch in den Laserablationsprozessen die Reinheit und die Eigenschaften des Syntheseproduktes beeinflusst. Die Abbildungen 4.8 und 4.9 geben über die Ergebnisse der Untersuchung Auskunft.

Im Vergleich zu den Synthesedurchläufen, in denen ausschließlich Argon als Puffergas eingesetzt wurde, verzeichnen jene Durchgänge mit 0,25 % Wasserstoff eine qualitative Verbesserung. Der mengenmäßige Durchsatz ist nicht viel niedriger als bei dem gemittelten Vergleichswert unter Standardablationsbedingungen. Da aber der Anteil von Röhren nach der durchgeführten Charakterisierung höher ist, kann die allgemeine Syntheseeffizienz in Hinblick auf die Nanoröhrenausbeute als höherwertig angesehen werden. Größere Mengen an H<sub>2</sub> im Puffergas zeigen einen gegenteiligen Effekt. Syntheserate und Reinheit fallen ab 1% H<sub>2</sub> stark ab. Bei den Synthesedurchgängen mit 2,5% H<sub>2</sub> war die Qualität des Nanoröhrenmaterials so schlecht, dass die hergestellten *Bucky Papers* zu brüchig waren, um eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach Abschnitt 7.1.6 durchzuführen. Offensichtlich sind aber kleinere Mengen an Wasserstoff in der Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren auch bei der Laserablation opportun. Über die Ursachen kann im Rahmen dieser Arbeit nur spekuliert werden. Zum Einen kann die in der Literatur häufig zitierte

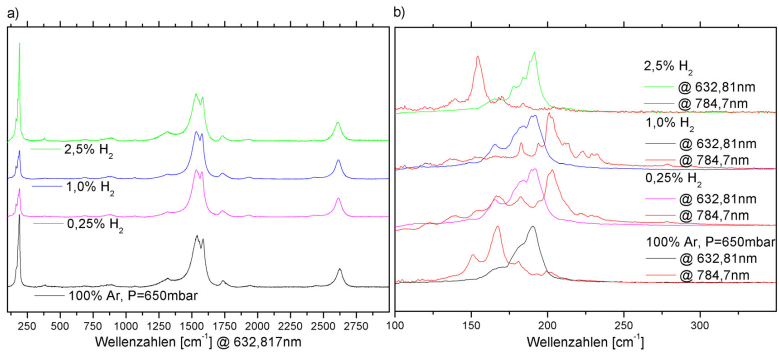


Abbildung 4.9: Ramanspektren von Nanoröhren, Nd:YAG-Laser-synthetisiert in Ar/H<sub>2</sub>: a) Die auf  $D^*$  normierten Gesamtspektren zeigen keine Veränderung bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen. b) Gegenüber der Referenz (100% Argon) ist ein Versatz zu höheren Wellenzahlen, und somit zu kleineren Röhrendurchmessern, bei den 785nm-Ramanspektren mit 0,25 und 1 % H<sub>2</sub>-Anteil erkennbar. Bei höheren Wasserstoffkonzentrationen nimmt das RBM-Signal wieder die Ausprägung der Referenz an.

reinigende Wirkung des Wasserstoffs gegen amorphen Kohlenstoff, wie seine Redoxwirkung auf die metallischen Katalysatoren, verantwortlich gemacht werden. Darüber hinaus lässt sich vermuten, dass Wasserstoff die Oberflächenenergie der involvierten Nanopartikel in der Reaktor kammer beeinflusst. Eine Einflussnahme auf den energetischen Zustand des Reaktionsgemisches in der Kammer ist durch die höhere Wärmetransporteigenschaft des Wasserstoffes denkbar. Wahrscheinlich besteht eine simultane Wirkung aller hier aufgeführten Gründe, wobei für ein qualitativ und quantitativ positives Ergebnis die jeweiligen Wirkmechanismen des Wasserstoffs ausgewogen sein müssen. Das richtige Verhältnis kann anscheinend nur bei kleinen Mengen H<sub>2</sub> vorliegend. Bei zu hohen Konzentrationen wird ein Wirkmechanismus zu prägnant und die Synthese kollabiert. Unterstützt wird diese Theorie durch das Ramanspektrums in Abbildung 4.9b). Bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen wandert die RBM-Spitze der 785 nm Laserlinie zu höheren Wellenzahlen, d.h. nach Gleichung 7.2 zu kleineren Röhrendurchmessern. Kleinere Röhrendurchmesser beruhen nach den Wachstumstheorien von Kohlenstoffnanoröhren (vgl. Abschnitt 2.6) auf kleineren Keimen, also auf kleineren Katalysatorpartikeln oder auf Katalysatorpartikeln mit pickelartiger Oberflächentextur. Kleinere Katalysatorpartikel besitzen höhere Oberflächenspannungen beziehungsweise -energien. Befindet sich zu viel Wasserstoff im System, fallen die Keimgrößen noch kleiner aus. Kohlenstoffnanoröhren unter 0,7 nm sind chemisch jedoch nicht stabil. Ihre Oberflächenspannung ist so groß, dass sie von selbst aufreißen. Zusätzlich attackiert der reaktionsfreudige Wasserstoff die Kohlenstoffallotrope, der ohnehin den Wärmetransfer im System stark erhöht. Damit wird die Etablierung von definierten Temperaturgradienten gestört und eine Überstreckung der reaktiven Zone erreicht. Die zur Keimbildung und zum Röhrenwachstum definierten Temperaturgradienten gehen jetzt fließend ineinander über. Eine effektive Röhrenbildung wird unterbunden.

Bei der Betrachtung der ICP- und TGA-Werte in Abbildung 4.8 fällt ihr Ansteigen mit zunehmender Wasserstoffkonzentration auf. Die Ursache hierfür konnte nicht zweifelsfrei

geklärt werden. SWCNT-Chargen, die ohne Wasserstoff synthetisiert wurden und eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei einem gleichzeitig hohen S22-Absorptionswert haben, verfügen für gewöhnlich über einen niedrigen TGA-Wert. Bei unreineren Proben verhält es sich umgekehrt, wie dies auch in den Chargen mit 1,0 Gew.% und 2,5 Gew.% Wasserstoff der Fall ist. Es zeigt sich aber, dass im Vergleich zur Referenz mit 100 % Argon, auch jene, hoch reine Chargen mit 0,25 Gew.% Wasserstoff ebenfalls einen relativ hohen TGA-Wert von 33 Gew.% besitzen. Als mögliche Erklärung kommen die kleineren Katalysatorpartikel in Betracht. Aufgrund ihrer kleinen Größen verfügen sie über große spezifische Oberflächen, die eine chemische Verbindung mit besonders vielen Sauerstoffmolekülen in der TGA zulassen. Die sich nun ergebende Oxidstruktur mit ihren vielen Sauerstoffmolekülen drückt sich letztendlich in der festzustellenden Gewichtszunahme aus. Eine andere hypothetische Begründung könnte eine durch den Wasserstoff hervorgerufene Ätzung an Anlagenteilen sein, die durch diesen Materialabtrag für den hohen Gewichtswert der TGA verantwortlich ist. Belegt werden könnte dies durch den begleitenden Anstieg der ICP-Werte. Für Ni/Co steigen sie bei 2,5 % Wasserstoff auf 14,5 % beziehungsweise 14,6 % an. Eine parallele Wirkung beider Mechanismen ist nicht auszuschließen. So konnte in einer Analyse der TGA-Asche von einigen H<sub>2</sub>-Chargen Spuren von Eisen und Mangan, sowie im Vergleich zu Ar-Chargen eine erhöhte Sauerstoffkonzentration festgestellt werden. Die Elemente Fe und Mn kommen lediglich in der Targethalterstange der Anlage vor. Die Analyse wurde per energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*Energy Dispersive X-ray Analysis - EDX*) durchgeführt.

**Simultane Verwendung des Nd:YAG- und CO<sub>2</sub>-Lasers** Wie schon zuvor mehrmals herausgestellt, ist das Temperaturregime im Reaktor essentiell für das quantitative und qualitative Röhrenwachstum. Zur Regelung der energetischen Bedingungen in der Reaktionsfahne wurde in der vorliegenden Arbeit die Implementation eines zweiten Lasersystems von erheblich größerer Wellenlänge erprobt. Neben der energetischen Beeinflussung der Targetoberfläche und der Reaktionslösung sollte eine weitere Zerlegung des durch den Nd:YAG-Laser aus dem Target ablatierten, jedoch noch nicht atomisierten Materials erreicht werden. Dies hat zum Ziel, dem Wachstumsprozess mehr reaktionsfreudigen Kohlenstoff zuzuführen. Unter Ablationsstandardbedingungen wurde der 10,6  $\mu\text{m}$  CO<sub>2</sub>-Dauerstrichlaser bei 77

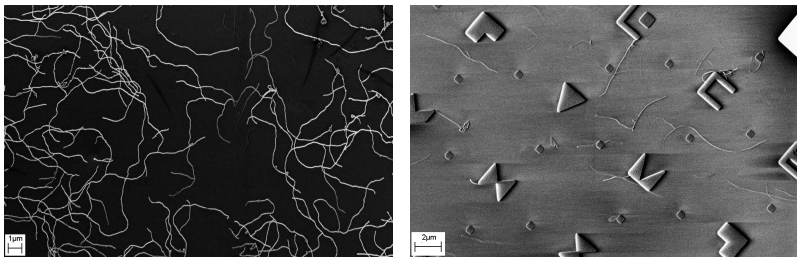


Abbildung 4.10: Visueller Vergleich der Röhrenlängen von unter Standardbedingungen hergestellten SWCNTs (links) und mit zusätzlich eingekoppeltem CO<sub>2</sub>-Laser (rechts). Während bei den unter Standardbedingungen synthetisierten auch bis zu 18  $\mu\text{m}$  lange Objekte beobachtet werden konnten, fielen jene bei zusätzlichem CO<sub>2</sub>-Lasereinsatz mit 2-4  $\mu\text{m}$  erheblich kürzer aus. Zur Längenabschätzung diente die REM-Lumineszenzmethode nach Abschnitt 7.1.3.

W, 53 W und 25 W koaxial in die Reaktorröhre eingekoppelt und über eine Spiegeloptik aufgeweitet auf den Ablationskörper gerichtet. Dabei musste festgestellt werden, dass dieses Vorgehen weder die beabsichtigte qualitative Verbesserung noch einen quantitative Vorteil brachte. Abbildung 4.11 repräsentiert die Ergebnisse. Als Ursache dafür kann eine Überstreckung der Reaktionszone in Frage kommen. Hinweise dafür geben die Ramanspektren in Abbildung 4.12. Während das 633 nm RBM-Signal durch den CO<sub>2</sub>-Laser nicht beeinflusst wird, ist bei der 785 nm-Linie eindeutig eine Verbreiterung in Richtung größerer Wellenzahlen und somit kleineren Röhrendurchmessern feststellbar. Somit kommt es bei der simultanen Nutzung des CO<sub>2</sub>-Lasers zur Bildung kleinerer Keime. Kleine Keime bilden sich unter anderem wenn die Reaktionszone zu ausgedehnt ist und die Reaktionspartnerdichte äußerst gering ist. Diesen Eindruck erwecken auch REM-Aufnahmen mit Lummizenzeffekt (Abbildungen 4.10), anhand deren die Länge der Röhren abgeschätzt werden kann. Die gefundenen Röhrenlängen betragen hier überwiegend 2-4 μm. Hingegen wurden bei den unter Ablationsstandardbedingungen hergestellte SWCNTs bis zu 18 μm lange Objekte lokalisiert. Abbildung 4.11 konstatiert im Vergleich zur Referenz einen leichten Anstieg der

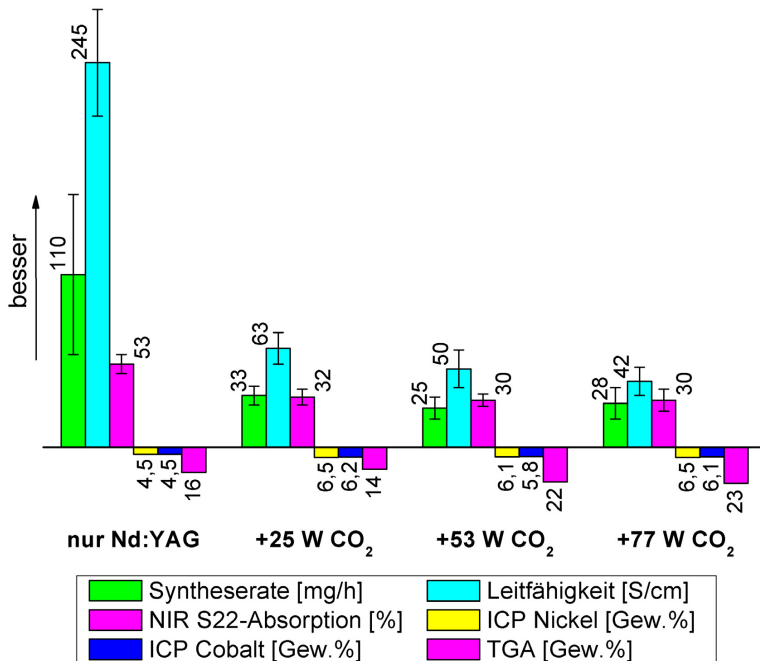


Abbildung 4.11: SWCNT-Syntheserate und ihre qualitativen Eigenschaften bei zusätzlicher Applikation eines CO<sub>2</sub>-Dauerstrichlasers im Vergleich zu SWCNTs aus der Synthese mit Standardbedingungen. Quantitativ und qualitativ lässt sich eine Verminderung feststellen.

ICP-Werte. Bei einer CO<sub>2</sub>-Laserleistung von 25 W fallen die TGA-Werte zunächst kleiner

aus. Diese Reduzierung auf nur 14 Gew.% zeugt von größeren Anteilen an Kohlenstoffallotropen. Sie entsprechen jedoch keinen SWCNTs, wie durch die S22-Absorption belegt werden kann. Anhand von TEM-Bildern kann angenommen werden, dass in der Synthese größere Fraktionen von amorphen und turbostratischen Kohlenstoffen entstanden sind. Erst bei höheren Leistungen ist eine Tendenz zu deutlich höheren TGA-Werten erkennbar. Diese Gewichtszunahme kann analog zum Wasserstoff des vorhergehenden Abschnitts durch die sich ergebenden kleineren Metallpartikeln und der Vergrößerung der spezifischen Oberflächen erklärt werden.

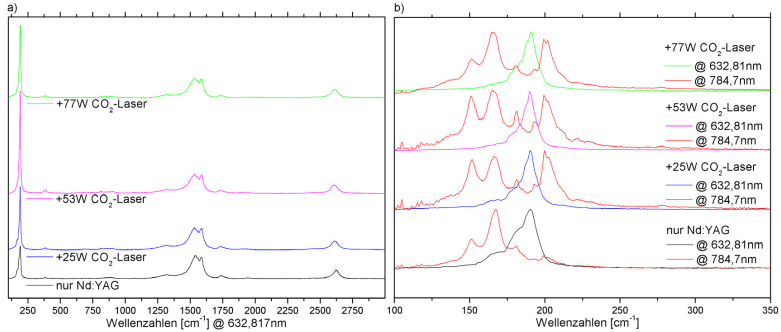


Abbildung 4.12: Ramanspektren des Syntheseproduktes bei der simultanen Nutzung der Nd:YAG- und  $\text{CO}_2$ -Laserenergie. a) Die auf  $D^*$  normierten Spektren bei  $633\text{nm}$  zeigen, mit Ausnahme der Intensität des RBMs, keinen Unterschied. b) Deutlich hingegen ist die Verbreiterung des auf sich selbst normierten RBMs bei  $785\text{nm}$  zu erkennen, sofern  $\text{CO}_2$ -Laserstrahlung in der Synthese involviert ist.

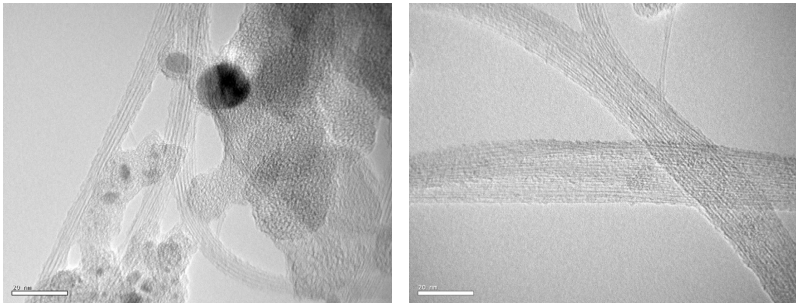


Abbildung 4.13: TEM-Aufnahmen von lasersynthetisierten SWCNTs. Links eine Probe, die mit zusätzlicher  $\text{CO}_2$ -Laserstrahlung synthetisiert wurde, rechts mit Standardablationsbedingungen. Zu erkennen sind in dem linken Bild kleinere Nanoröhrenbündel und deutlich mehr amorpher Kohlenstoff. Die nahezu kreisrunden Objekte sind Katalysatorrückstände. Obwohl in diesem Fall die Unterschiede gravierend sind, kann allgemein eine alleinige TEM-Charakterisierung von Nanoröhren als nicht aussagekräftig angesehen werden, da die Inspektion sehr selektiv ist und auch nur einen kleinen zweidimensionalen Ausschnitt betrachtet (vgl. Abschnitt 7.1.3).

## 4.4 SWCNT-Synthese per Laserablation: Ergebnisse und Zusammenfassung

Für die Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren wurde eine Laserablationsanlage konzipiert, die im Gegensatz zu bestehenden Lasersystemen zwei extrem unterschiedliche Laserlinien nutzt. Dies sind ein Nd:YAG-Laser bei 1064 nm und ein CO<sub>2</sub>-Laser bei 10,6  $\mu\text{m}$ . Zielsetzung war eine effektivere Transformation von atomisierten Kohlenstoffen zu Nanoröhren. Als mögliche Wirkmechanismen wurden vorab eine bessere Atomisierung des Kohlenstoffausgangsmaterials und eine positive Einwirkung auf die Bedingungen in der Ablationsfahne identifiziert. Die durchgeführten Versuche zeigten jedoch, dass sich das Synthesergebnis bei zusätzlicher Applikation des CO<sub>2</sub>-Lasers mit Leistungen zwischen 25 und 77 W quantitativ wie auch qualitativ verschlechtert. Grundlage für die Evaluierung des Synthesergebnisses ist die in Abschnitt 7.1 wiedergegebene Messmethodologie, die innerhalb der vorliegenden Arbeit parallel mitentwickelt wurde.

In der Syntheseanlage kann mittels Variation des Gasdrucks das Abkühlverhalten der reaktiven Lösung beeinflusst werden. Es konnte bestätigt werden, dass der optimale Gasdruck in reiner Argonatmosphäre bei  $P_{Syn} = 600 \pm 50$  mbar liegt. Neben dem quantitativen Erfolg ist für diesen Beweis die erarbeitete Qualitätsmethodologie die entscheidende Grundlage. Eine Veränderung der Durchmesser- und der damit verbundenen Anpassung der Röhrenindizes (n,m) sowie der Röhrenleiterart (metallisch leitend beziehungsweise halbleitend) wurde bei der Variation des Drucks nicht beobachtet.

Als eine weitere Neuerung ist der Einsatz von H<sub>2</sub>-Spuren im Argongas zur laserunterstützten Synthese von SWCNTs einzuordnen. Es konnte gezeigt werden, dass auch hier die reaktive Wirkung des Wasserstoffes einen positiven Einfluss auf die Qualität der SWCNTs hat. Mengenmäßig fällt der Syntheserfolg jedoch unterhalb der Referenz mit 100% Argon aus. Die Ursache des starken Anstiegs der TGA- und ICP-Werte konnte nicht zweifelsohne geklärt werden. Bei weiteren späteren Versuchen mit Wasserstoff während der Synthese sollten zur genaueren Untersuchung alle Baugruppen, die Eisen, Mangan, Nickel und Cobalt beinhalten, durch einen anderen Werkstoff ersetzt werden, wie zum Beispiel durch reines Molybdän. Der positive Effekt des Wasserstoffs, der sich in Form einer höheren Leitfähigkeit und höheren S<sub>22</sub>-Absorptionswerten ausdrückt, besteht nur bei kleinen Konzentrationen um 0,25% im Puffergas. Höhere Konzentrationen reduzieren verstärkt die Syntheserate und die Qualität des Syntheseprodukts. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen ist im Raman eindeutig eine Verschiebung des RBM-Signals zu größeren Wellenzahlen zu beobachten. Dem entspricht ein Übergang zu kleineren Röhrendurchmessern und zu anderen Röhrenindizes (n,m).

Basierend auf den hier durchgeführten Untersuchungen zur laserunterstützten Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren kann festgehalten werden, dass in einem Herstellverfahren mit Spuren von Wasserstoff qualitativ hochwertige Röhrenchargen zu erwarten sind. Für die weiteren Applikationsversuche in Polycarbonat sollen diese jedoch nicht verwendet werden. Gründe hierfür sind zum einen die ungeklärte Ursache des Anstiegs der TGA- und ICP-Werten, zum anderen ein sicherheitstechnischer Aspekt der bestehenden Infrastruktur. In dem zur Verfügung stehenden Labor ist der Einsatz des in Verbindung mit Sauerstoff hochexplosiven Wasserstoffs nur stark eingeschränkt möglich. Daher wurden die nun zum Einsatz in PC vorgesehenen SWCNTs lediglich unter *Standardablationsbedingungen* her-

gestellt. Dem entspricht die Bereitstellung des Targets bei Position 0, der alleinige Einsatz des Nd:YAG-Lasers ( $1,3 \text{ J/cm}^2$ ; 20 Hz), ein Synthesedruck von  $P_{Syn} = 650 \text{ mbar}$ , einem Massenfluss  $\dot{m}_{Ar} = 350 \text{ sccm}$  Argon und einer Ofentemperatur von  $T_{Ofn} = 1166^\circ\text{C}$ . Die Röhreneigenschaften sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Messgröße ( $\rightarrow$ Abschnitt)	Laserablation (LA)
Asche TGA bei $900^\circ\text{C}$ ( $\rightarrow$ 7.1.2)	$16 \pm 2 \text{ Gew.}\%$
gefundene SWCNT-Längen ( $\rightarrow$ 7.1.3)	8 - 18 $\mu\text{m}$
Durchmesser 633/784 nm ( $\rightarrow$ 7.1.5)	1,3-1,5/1,4-1,7 nm
ICP-OES (Ni/Co) ( $\rightarrow$ 7.1.5)	4,5/4,5 Gew.%
Absorbtion NIR ( $\rightarrow$ 7.1.5)	$53 \pm 6 \%$
elektr. Leitfähigkeit im BP ( $\rightarrow$ 7.1.6)	$245 \pm 34 \text{ S/cm}$

Tabelle 4.4: Charakterisierungsergebnisse der SWCNTs aus der Laserablation, die als Füller im Polycarbonat Verwendung fanden. Die Ergebnisse zu den Lichtbogen- und den HiPco<sup>TM</sup>-Röhren sind in Tabelle 7.2 zu finden.



## Kapitel 5

# Kohlenstoffnanoröhrenkomposite mit Polycarbonat

### 5.1 Einleitung

Die Herstellung der Polycarbonatkomposite wurde mit Kohlenstoffnanoröhren aus verschiedenen Synthese- und Funktionalisierungsprozessen ausgeführt. Aufgrund der Verfügbarkeit von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren lag der mengenmäßige Schwerpunkt in der Verwendung von Röhren aus dem Lichtbogen. Nanoröhren aus einem CVD-Process (HiPco<sup>TM</sup>, Abschnitt 2.5.3) und aus dem Laserablationsprozess (Kapitel 4) dienten dem Vergleich. Aus Gründen der Verfügbarkeit von HiPco<sup>TM</sup>-Material aus der selben Charge konnten hier Versuche nur bis zu einem Füllgrad von 1,25 Gew.% ausgeführt werden. Funktionalisierungsversuche mit SOCl<sub>2</sub> (Abschnitt 6.1.7) sowie durch das Anhängen von Carboxylgruppen (Abschnitt 6.1.7) wurden erprobt. Die Herstellung der Kohlenstoffnanoröhren/PC-Kompositen erfolgte per Ausfällen<sup>1</sup> (Abschnitt 6.2.3) und über die Verarbeitung in Schmelzextrudern (Abschnitt 6.2.4) sowie über eine Sprühtechnik (Abschnitt 6.2.5).

### Polycarbonat – Allgemeines

Polycarbonate (PC) sind glasklar, einfärbbar, schweiß- und klebbar, sehr dimensionsstabil, bei 120°C sterilisierbar und besitzen eine hohe Schlagzähigkeit. Sie werden für Spritzgiessartikel, wie zum Beispiel für die Herstellung von CDs, DVDs und Isolierfolien eingesetzt. Weitere Einsatzfelder sind Flugzeugfenster, Front- und Fensterscheiben in speziellen Fahrzeugen (Polizei, etc.), Frontscheiben von Autoscheinwerfern, Vordächern, Elektro- und Apparateteile, Kabelverzweigergehäuse (KVz), Abdeckungen, Verpackungen und Flaschen, großflächige Verglasungen (Gewächshäuser, Glasfronten, etc.), Schutzhelme, Visiere, allgemein maßhaltige, hochfeste technische Teile, medizinische Geräte und biokompatible Dialyse-Folien. Typischerweise wird die Brandschutzklasse B1 erfüllt. Polycarbonate sind chemisch beständig gegen verdünnte Säuren, Öle und Ethanol. Ihre maximale Gebrauchstemperatur liegt bei 135°C, kurzzeitig bei 145°C. Ihre Struktur ist amorph bis gering kristallin, sie sind hart

---

<sup>1</sup>Coagulation

und nahezu unzerbrechlich. Polycarbonate können im Spritzguss, im Prägespritzguss und in Extrusion verarbeitet werden. Ihre Verarbeitungstemperatur liegt typischerweise zwischen 250°C und 300°C. Warmverformung wird bei 150°C bis 180°C durchgeführt. Die chemische Struktur von Polycarbonat ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

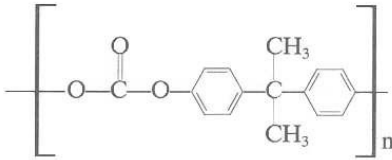


Abbildung 5.1: Chemische Struktur von Polycarbonat.

### Elektrisch leitfähiges Polycarbonat

Elektrostatische Auf- beziehungsweise Entladung kann durch leitfähige Polycarbonate kontrolliert werden, indem sie

- entweder keine hohen Ladungen erzeugen,
- Ladungen ableiten, bevor sie in gefährlichem Maße akkumulieren,
- oder für eine elektrostatische Schirmung sorgen.

Zum Schutz von *elektrostatisch gefährdeten Bauelementen (EGB)*<sup>2</sup> wird gewöhnlich die sogenannte *weiche Erdung* gegen elektrostatische Aufladung angestrebt. Hierbei wird das zu schützende Element über hohe Ableitwiderstände zwischen 750KΩ und 10 GΩ geerdet. Damit fließt eine elektrostatische Aufladung schnell genug ab und die für einen elektrischen Durchschlag erforderlichen hohen Stromdichten können nicht zustande kommen (Leute 2006). Diese Anforderungen werden u.a. in bestimmten Magazinen, wie Chip- und Waferträgern noch verstärkt. So muss das Magazin durch Kurzschluss der Bauelementanschlüsse eine Bauteilschädigung vermeiden, gleichzeitig aber elektrische Prüfungen im Magazin ermöglichen.

Eine Vielzahl von Anwendungen erfordern zum Schutz gegen elektrostatische Aufladungen zusätzlich entsprechende Maßnahmen gegen elektrostatische Felder. Für diese Anwendungen kann ein mehrschichtiger Aufbau von Nutzen sein: Eine schwach leitende, mit dem Objekt in Kontakt stehende Schicht zur Realisierung des hohen Ableitwiderstandes und eine zweite, besser leitende als Schirm gegen elektrostatische Felder.

Eine elektromagnetische Abschirmung von Geräten oder einzelnen Bauelementen und -gruppen schützt die Komponente vor den Einflüssen der Umwelt und umgekehrt. Für die

---

<sup>2</sup>englisch: electrostatic discharge (ESD) sensitive devices

*elektromagnetische Verträglichkeit (EMV)*<sup>3</sup> sind besonders Materialien mit einem geringen elektrischen Widerstand geeignet. In dieser Arbeit soll unter anderem die Applikation von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in Polycarbonat im Rahmen der EGB-/EMV-Problematik untersucht werden.

Stand der Technik für leitfähige Polycarbonate ist die Beimengung von Leitrußen (engl. *Carbon Black - CB*). Ein erheblicher Nachteil bei der Einarbeitung von Leitrußen ist jedoch die mechanische Destabilisierung des polymeren Matrixmaterials, die bis zum Erreichen der elektrischen Perkolationschwelle einsetzt. Das Komposit versprödet zunehmend. Da Kohlenstoffnanoröhren eine andere Struktur als Ruße besitzen und intrinsisch hohe mechanische Festigkeitswerte aufweisen, ist eine Untersuchung von SWCNT-gefüllten Polycarbonaten von besonderem industriellen Interesse. Für die Herbeiführung eines leitenden Charakters ist aufgrund des großen Aspektverhältnisses der Nanoröhren theoretisch ein erheblich geringerer Füllgrad des Polymers notwendig, was sich auf den Kompositpreis auswirkt.

Bedeutende Märkte für leitfähige Polycarbonate sind unter anderem Chip- und Wafermagazine, Transportbehälter für Fest- und Flüssigstoffe, JEDEC-Magazine<sup>4</sup>, Computerperipherie- (Drucker, USB-Geräte, etc.) und Elektronikgehäuse (Leiterplattenabdeckungen, Schaltplatte, etc.), Kopiergeräte, Kabeldurchführungen, Schalter und Regler, Schaltschränke und -leisten, Kassetten, Chip-Karten und -einfassungen, Telekommunikationskomponenten, medizinische Geräte, Navigationsgeräte, Kalibrierungs- und Messgeräte, Filmrollen und elektrostatisch lackierbare Teile (zum Beispiel für den Automobilbau).

## Mechanisch verstärktes Polycarbonat

Mechanisch verstärkte Polycarbonate kommen überall dort zum Einsatz, wo reines Polycarbonat die erforderlichen mechanischen Voraussetzungen nicht erfüllt, beziehungsweise wo eine Substitution durch andere Materialien aus konstruktiven oder Kostengründen ausgeschlossen ist. Beispielhaft seien Einsatzfelder im Automobil- und Flugzeugbau, sowie in der Großgehäuse- beziehungsweise Schaltschrankfertigung genannt. Stand der Technik ist hier der Einsatz von Glas- oder Kohlenstofffasern. Die mechanischen Festigkeitswerte dieser Fasern liegen jedoch unterhalb der von Kohlenstoffnanoröhren. Tabelle 5.2 verdeutlicht dies. Außerdem ist eine Verstärkung von Mikrospritzgießteilen durch mikrometergroße Carbon- oder Glasfasern nicht möglich.

## Thermisch leitendes Polycarbonat

Thermische Leitfähigkeit in Epoxyklebern und anderen Kunststoffen wird meist durch Metalle oder Keramiken realisiert. Die Epoxykleber werden u.a. eingesetzt um elektronische Bauelemente auf Platinen zu fixieren oder um ganze Platinenbaugruppen an Gehäusen zu befestigen. Ziel dabei ist, die in den Bauelementen produzierte Wärmeenergie nach außen zu transportieren, wo sie an die Umgebung über Konvektion und Wärmestrahlung abgegeben werden kann. Soll eine Wärmemenge durch ein geschlossenes Gehäuse geführt werden, muss auch dieses wärmeleitend sein. Hier, wie auch in den Epoxyklebern selbst, könnten Kohlenstoffnanoröhren eine Alternative zu metallischen oder keramischen Fül-

Material	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Streckfestigkeit [GPa]	E-Modul [GPa]
Glasfasern (GF)	2,7	3,4 - 4,6	45 - 90
Kohlenstoff-/Carbonfasern (CF)	1,8	3,5 - 4,5	230
einwandige Nanoröhre (SWCNT)	1,3	300	1000 - 1700
SWCNTs im Bündel	1,8	–	–
mehrwandige Nanoröhre (MWCNT)	1,8	30	1000

Tabelle 5.2: Übersicht der mechanischen Festigkeitswerte und der Dichte verschiedener Materialien im Vergleich zu Kohlenstoffnanoröhren.

Material	Wärmeleitfähigkeit [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
übliche Kunststoffe	0,15-0,45
Edelstahl	30-55
Grafit	170
Siliziumkarbid	60-160
Aluminiumoxid	20-50
Aluminiumnitrid	180-200
Aluminium	200
Bornitrid (BN)	300-400
Kupfer	380
Diamant	1200-2000
MWCNT	~3000
SWCNT	~6000

Tabelle 5.4: Thermische Leitfähigkeit von verschiedenen Materialien im Vergleich zu Kohlenstoffnanoröhren.

lern sein. Kohlenstoffnanoröhren sind nach Berber (2000), Kim u. a. (2001) und Baughman u. a. (2002) bessere Wärmeleiter als Diamant (Tabelle 5.4).

## 5.2 Morphologie der Komposite

Zum Zweck der Ursachenfindung der erzielten elektrischen, mechanischen und thermischen Effekte wurden die hergestellten Komposite morphologisch untersucht. Die folgenden lichtmikroskopischen beziehungsweise elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden repräsentativ für die darauf folgenden Auswertungen herangezogen. Weitere morphologische Untersuchungen wurden per differenzielle Kalorimetrie (DSC) durchgeführt.

<sup>3</sup>englisch: electromagnetic compatibility (EMC)

<sup>4</sup>Joint Electron Devices Engineering Council

### 5.2.1 Lichtmikroskopie

Zur Untersuchung der makroskopischen Verteilung des Füllstoffs wurden von den Proben Dünnschnitte mit einer Schichtdicke von 4 bis 5  $\mu\text{m}$  angefertigt und unter einem Lichtmikroskop bei verschiedenen Vergrößerungen betrachtet. Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen eine repräsentative Auswahl von lichtmikroskopischen Aufnahmen.

Die makroskopische Verteilung der Kohlenstoffnanoröhren in den PC/SWCNT-Kompositen ist in den Abbildungen 5.2 (a-e) ersichtlich. Grundlegend unterscheidet sich die Morphologie der Kohlenstoffnanoröhrenagglomerate des coagulierten Materials (a) von denen der schmelzextrudierten Komposite. Das coagulierte Material weist eine Schlierenstruktur auf, wobei die schmelzextrudierten Komposite eine homogenere SWCNT-Agglomerat-Verteilung zeigen. Im Vergleich zum Komposit mit Lichtbogenmaterial (b) existieren im PC-Komposit mit Laserablationsmaterial (c) größere Agglomerate. Wird der Füllgrad von 5 Gew.% (c) auf zum Beispiel 1 Gew.% (d) Laserablationsmaterial abgesenkt, werden auch die Röhrenagglomerate kleiner. Im visuellen Vergleich der Bilder (d) und (e) mit jeweils 1 Gew.% SWCNT-Anteilen ist die durchschnittliche Agglomeratgröße im HiPco<sup>TM</sup>-beinhaltenden Komposit geringer als in dem Komposit mit Lasermaterial. Allgemein zeigten die HiPco<sup>TM</sup>-Komposite weniger und auch kleinere Röhrenagglomerate. Abbildung 5.2 (f) ist ein Laminat aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Polycarbonatfolien.

Die Bilderserie 5.3 zeigt Aufnahmen von Tripelkompositen aus Polycarbonat, Nanoröhren und Carbonfasern. Da es sich um Dünnschnitte mit einer Dicke von lediglich 4-5  $\mu\text{m}$  handelt, wurden die Kohlefasern beim Anfertigen der Schnitte erheblich gekürzt. Ein Auflösen von Kompositfragmenten in Chloroform zeigte jedoch, dass die Kohlefasern während des Extrudierprozesses nur unwesentlich gekürzt wurden und ihre Längen durchschnittlich oberhalb von 2,5 mm lagen. Abbildungen 5.3 (a-e) repräsentieren eine durchgehend homogene Kohlenstofffaserverteilung in den Kompositen. Bild (a) zeigt neben den größeren Kohlefasern fragmenten homogen verteilte Kleinagglomerate, die im Ramanspektroskop überwiegend als SWCNT identifiziert werden konnten. Somit kann angenommen werden, dass mit den gewählten Compoundierparametern eine makroskopisch homogene Nanoröhrenagglomerat- und Kohlefaserverteilung realisiert wurde.

### 5.2.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kompositen

Zur Untersuchung der lokalen Morphologie an Bruchkanten der PC/SWCNT-Komposite wurden rasterelektronenmikroskopische Studien durchgeführt. Die Bilderserie 5.4 stellt eine repräsentative Auswahl dar. Eine allgemeine Feststellung ist, dass im Vergleich zu den ungefüllten schmelzextrudierten Polycarbonaten (a), die mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren gefüllten Proben (c-d) an der Bruchstelle eine deutlich rauhere Oberfläche aufweisen. Das Bild 5.4 (b) weist an der Bruchkante ein SWCNT-Agglomerat auf, das in Abbildung 5.4 (c) vergrößert dargestellt ist. Bild (d) hingegen zeigt die Oberflächenmorphologie der selben Bruchkante an einer anderen Stelle mit einer homogenen Füllstoffverteilung. Das Gegenstück einer coagulierten Probe ist Bild (f). Die Abbildungen (a), (b) und (c) bieten einen direkten Vergleich der Bruchflächenprägung von einem reinen schmelzextrudierten Polycarbonat, einem mit SWCNTs gefüllten schmelzextrudiertem Polycarbonat und einem coagulierten, mit SWCNT gefüllten Polycarbonat. Die Nanoröhrenfraktion der in der Bilderserie 5.4 aufgeführten gefüllten Proben beträgt jeweils 2 Gew.%.

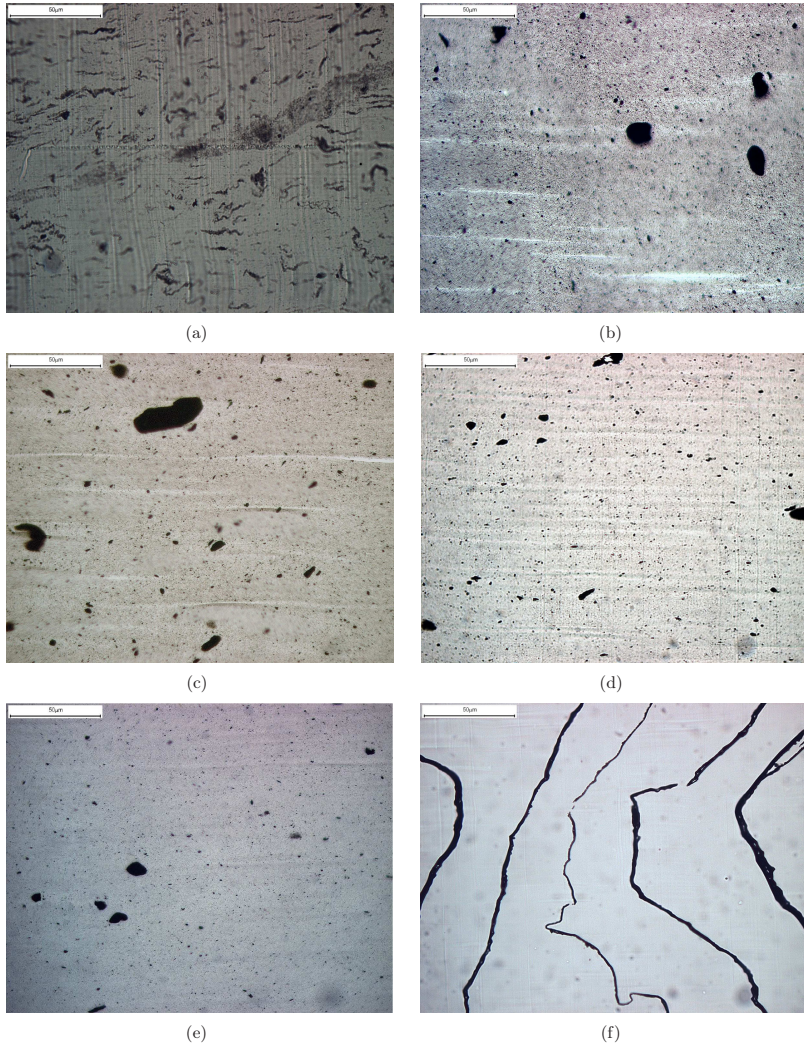


Abbildung 5.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von PC/SWCNT-Kompositen: a) Coaguliertes PC-Komposit mit 5 Gew.% ArcD-Material; b) schmelzextrudiertes PC mit 5 Gew.% ArcD-Material; c) schmelzextrudiertes PC mit 5 Gew.% LA-Material; d) schmelzextrudiertes PC mit 1 Gew.% LA-Material; e) schmelzextrudiertes PC mit 1 Gew.% HiPco<sup>TM</sup>-Material; f) Laminat aus PC-Folien und 6,7 Gew.% SWCNTs.



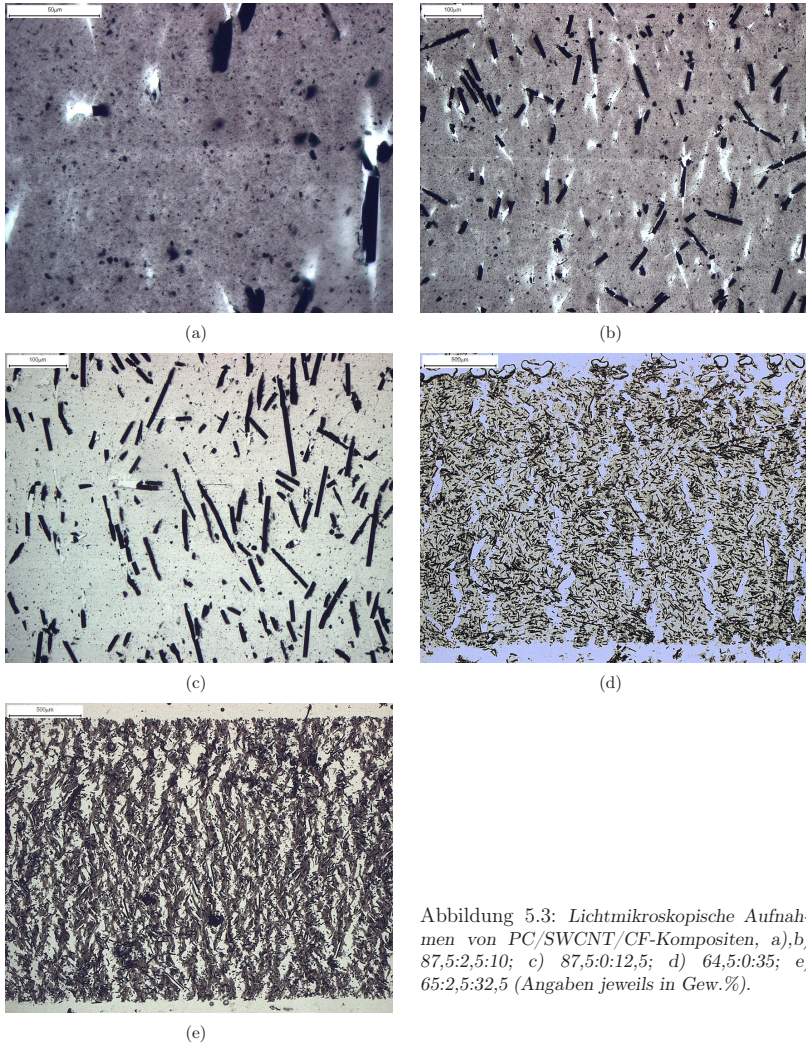


Abbildung 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen von PC/SWCNT/CF-Kompositen, a),b) 87,5:2,5:10; c) 87,5:0:12,5; d) 64,5:0:35; e) 65:2,5:32,5 (Angaben jeweils in Gew.%).

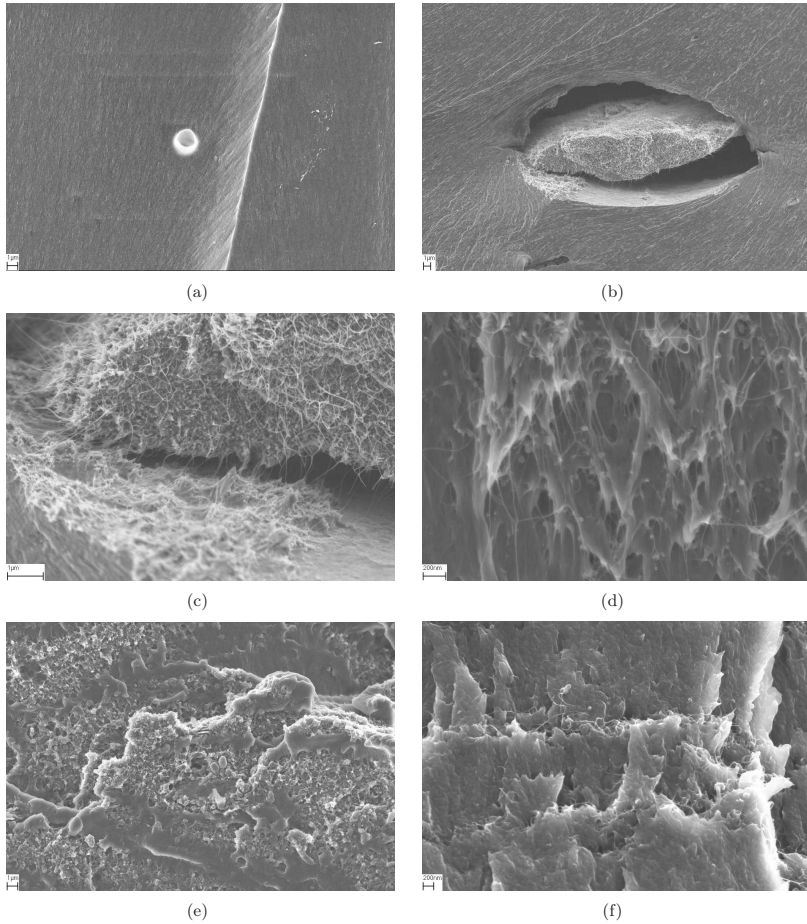


Abbildung 5.4: Aufnahmen an PC-Komposit-Bruchkanten mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM): a) Reines schmelzextrudiertes PC ohne SWCNTs mit einem Lunker; b) schmelzextrudiertes PC mit 2 Gew.% SWCNTs und einem Nanoröhrenagglomerat; c) vergrößerter Ausschnitt des Nanoröhrenagglomerats von (b); d) vergrößerter Ausschnitt einer Region der gleichen Bruchkante (b) mit einer homogenen Röhrenverteilung; e) Coaguliertes PC/SWCNT-Komposit mit mit 2 Gew.%; f) Vergrößerung einer Position an der Bruchkante (e) des coagulierten Komposits.



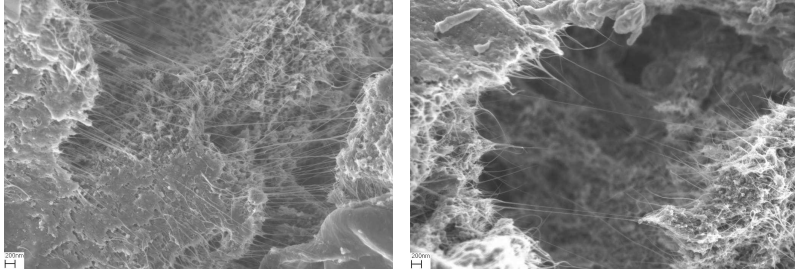


Abbildung 5.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Bruchstelle eines PC/SWCNT-Komposits: Offensichtlich werden die Bündel aus Kohlenstoffnanoröhren zunächst aus dem Polycarbonat herausgezogen bevor sie reißen oder bevor die einzelnen Nanoröhren eines Bündels verstärkt von einander abgleiten.

Die Doppelabbildung 5.5 zeigt Rasterelektronenaufnahmen von Bruchstellenausprägungen eines PC/SWCNT-Komposits. Eindeutig zu erkennen sind Bündel von Kohlenstoffnanoröhren, die aus dem Polycarbonat herausgezogen wurden. Anzunehmen ist dabei auch ein gegenseitiges Abgleiten einzelner Nanoröhren innerhalb eines Bündels (vgl. Abbildung 5.6). Brüche von SWCNTs sind anhand der durchgeführten Elektronenmikroskopie (REM/TEM) nicht zweifelsfrei nachweisbar, jedoch auch nicht völlig auszuschließen.

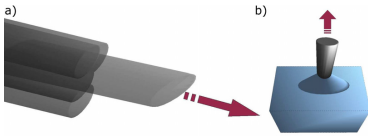


Abbildung 5.6: Schema eines Bündels von Kohlenstoffnanoröhren, die an einander abgleiten (a), und Schema eines Röhrenbündels, das aus dem Matrixwerkstoff bei mechanischer Last herausgezogen wird (b).

### 5.2.3 Differenzielle Kalorimetrie (DSC)

Die entsprechend Abschnitt 7.2.7 durchgeführten DSC-Untersuchungen ergaben, dass die Zugabe von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren einen Einfluss auf den Glasübergangspunkt  $T_G$  der Polycarbonate hat. Die Abbildungen 5.7 (a) und 5.7 (b) zeigen, dass bei schmelzextrudiertem und coaguliertem Polycarbonat mit Lichtbogenmaterial (ArcD) die Glasübergangstemperatur  $T_G$  bei zunehmendem Füllgrad fällt. Gleiches gilt auch für das PC-Komposit mit Laserablationsmaterial (LA), hier aber erst ab einem Füllgrad oberhalb von 3 Gew.%. Auch für Polycarbonate mit HiPco<sup>TM</sup>-Material konnte kein Absinken von  $T_G$  bis zu einem Füllgrad von 1,25 Gew.% beobachtet werden (Abbildung 5.7 (c)). Da unbehandelte einwandige Kohlenstoffnanoröhren aus dem Lichtbogenprozess gegenüber Röhren aus dem Laserablations- (LA) beziehungsweise HiPco<sup>TM</sup>-Prozess  $T_G$  schon bei sehr geringen Fülleranteilen herabsetzen, liegt es nahe, dieses Verhalten auf die geringere Reinheit des Materials in Bezug auf andere Kohlenstoffallotrope zurückzuführen. Längere Röhren im Bündel haben schlechtere Dispersionseigenschaften, da hier die größeren zwischenmolekularen

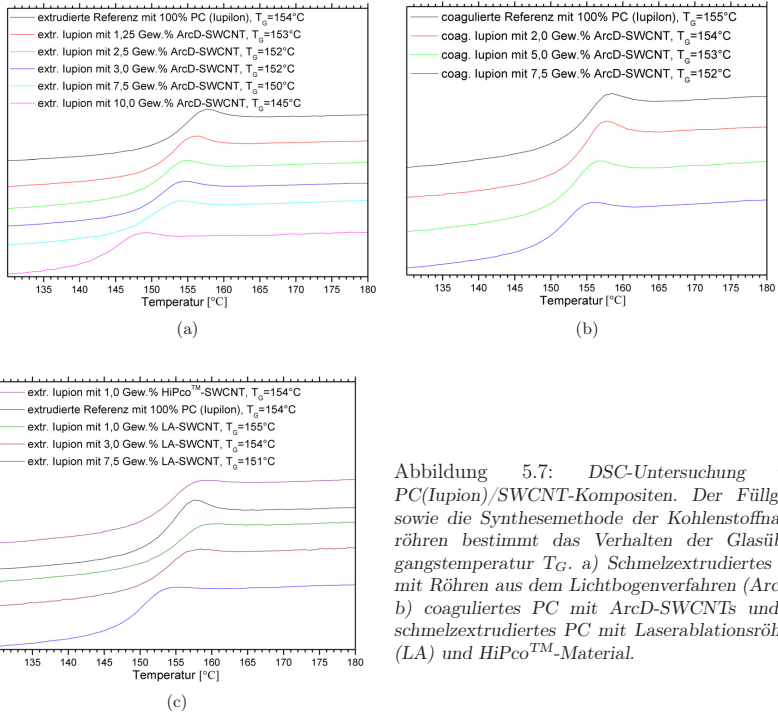


Abbildung 5.7: DSC-Untersuchung von PC(lupion)/SWCNT-Kompositen. Der Füllgrad sowie die Synthesemethode der Kohlenstoffnanoröhren bestimmt das Verhalten der Glasübergangstemperatur  $T_G$ . a) Schmelzextrudiertes PC mit Röhren aus dem Lichtbogenverfahren (ArcD), b) coaguliertes PC mit ArcD-SWCNTs und c) schmelzextrudiertes PC mit Laserablationsröhren (LA) und HiPco<sup>TM</sup>-Material.

Kräfte eine Auffächerung in einzelne Röhren erschweren. Lichtbogenröhren liegen längenmäßig jedoch zwischen LA und HiPco<sup>TM</sup>, so dass dieser Grund ausscheidet. Zwar besitzt HiPco<sup>TM</sup>-Material mit durchschnittlich geringeren Bündelgrößen und einer eher unregelmäßigen Bündelstruktur eventuell vorteilhaftere Dispersionseigenschaften, trotzdem kann diese Erklärung mit Hinblick auf das  $T_G$ -Verhalten der LA-Röhren bis 3 Gew.% Füllanteil in PC nicht allein die Ursache sein. Die verwendeten ArcD-Röhren mit Ni/Y Katalysatoren besitzen eine breitere Durchmesser- und Wandstärkenverteilung mit größeren Röhrendurchmessern als die LA- und HiPco<sup>TM</sup>-Röhren. Somit könnte auch diese Erklärung in Betracht kommen. Weniger kann die Defektdichte an den Nanoröhren, die unter Umständen freie Valenzen aufweisen, verantwortlich gemacht werden, da hier die ArcD-Röhren qualitativ zwischen den beiden anderen rangieren. Eine Rückführung des  $T_G$ -Verhaltens auf die unterschiedlichen Synthesekatalysatoren scheint mit Rücksicht auf das durchgängige Verhalten aller Komposite nicht tragbar. Unterschiede in der Ausprägung des  $T_G$ -Verhalten von ArcD schmelzextrudiert und coaguliert sind auf die Herstellmethode des Komposits und die sich ergebende Morphologie (vgl. Abschnitt 5.2.1) zurückzuführen. Die in der Coagulation eingebrachten Nanoröhren sind weniger homogen verteilt und stören dadurch weniger die Anordnung und den Zusammenhalt der Molekülketten des Polycarbonats.

Mit einem fallenden  $T_G$  präsentieren sich auch die Tripelkomposite in Abbildung 5.8. Die

Glasübergangstemperatur  $T_G$  erscheint hier entweder abhängig vom Verhältnis SWCNT:CF (a), oder vom Gesamtfülleranteil mit SWCNTs (b). Hervorzuheben ist, dass CF  $T_G$  offensichtlich weniger beeinflussen, als einwandige Kohlenstoffnanoröhren. Während 12,5 Gew.% CF in PC lediglich ein Absenken von  $T_G$  um 1 K zur Folge hat, führt die Mischung aus 7,5 Gew.% SWCNTs und 5 Gew.% CF schon zu einer Reduzierung von 5 K (vgl. Abbildung 5.8 a). Aus Abbildung 5.8 b) ist auch erkenntlich, dass  $T_G$  bei hohen Füllgraden von 35,5 Gew.% um lediglich 2 K fällt. Wird eine kleine Fraktion davon jedoch durch einwandige Kohlenstoffnanoröhren aus dem ArcD-Prozess ersetzt und sogar der Gesamtfülleranteil um 0,5 auf 35 Gew.% gesenkt, fällt die Glasübergangstemperatur um weitere 3 K. ArcD-SWCNTs haben offensichtlich einen  $T_G$ -reduzierenden Effekt, dessen Grund im vorherigen Absatz diskutiert wurde. Die Diskrepanz im Verhalten von SWCNTs und CF kann dadurch erklärt werden, dass das in der Matrix von SWCNTs gleichförmig eingenommene Volumen größer ist, als das von CF. Die winzigen Lichtbogenpartikel sind praktisch überall, während das äquivalente Volumen der CF an wenigen Orten zusammengefasst ist. Einen ausgleichenden Einfluss bezüglich  $T_G$  können CF, wie es die Formulierung 87,5 : 10 : 2,5 in Abbildung 5.8 a) suggerieren vermag, daher nicht haben. Das bestätigen die Ergebnisse in Abbildung 5.8 b). Eine Wiederholung der PC/SWCNT/CF-Versuche mit LA-beziehungsweise HiPco<sup>TM</sup>-Material war aufgrund der nötigen großen Füllermengen nicht möglich.

### 5.3 Elektrische Leitfähigkeit in Kunststoffen

#### Allgemeines

Die geordnete Bewegung von elektrisch geladenen Teilchen durch ein Medium wird als elektrische Leitung verstanden. Diese Ladungsträger können entweder Elektronen, Löcher,

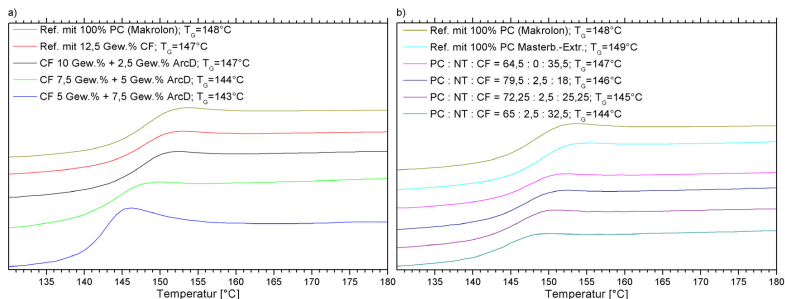


Abbildung 5.8: DSC-Untersuchung von PC(Makrolon)/ArcD-SWCNT/CF-Kompositen. Der SWCNT- und der CF-Füllgrad beeinflussen die Glasübergangstemperatur  $T_G$ , wobei die Wirkung der Kohlenstoffnanoröhren anscheinend dominiert. a) Schmelzextrudiertes PC mit Röhren aus dem Lichtbogenverfahren (ArcD) und Carbonfasern. Die Gesamtfüllermenge beträgt gegenüber der Referenz konstant 12,5 Gew.%. b) Schmelzextrudiertes PC mit u.a. konstanten 2,5 Gew.% ArcD-Material und hohen variablen CF-Mengenanteilen. Die Kompositreihe in b) wurde mit Ausnahme der ersten Referenz per Masterbatchtechnologie (vgl. Abschnitt 6.2.4) realisiert.

positiv oder negativ geladene Ionen sein. Die Transportfähigkeit des Mediums wird physikalisch als Leitfähigkeit  $\sigma$  bezeichnet, die sich auch in Form des reziproken spezifischen Widerstand  $\rho_R$  ausdrücken lässt. Allgemein wird sie definiert als das Verhältnis zwischen Stromdichte  $j$  und angelegter Feldstärke  $E_F$ , oder als Summenprodukt aus Ladungsträgerkonzentration  $n_i$ , deren Ladung  $q_i$  und deren Mobilität  $\mu_i$ . Der Index  $i$  reflektiert hierbei die Beteiligung von verschiedenen Ladungsträgern.

$$\sigma = \frac{1}{\rho_R} = \frac{j}{E_F} = \sum_i q_i n_i \mu_i. \quad (5.1)$$

Gewöhnlich besitzen Kunststoffe eine Leitfähigkeit von weniger als  $10^{-10}$  S/cm und sind damit definitionsgemäß Isolatoren. Eine sichere Ableitung von elektrostatischen Ladungen kann erst über  $10^{-8}$  S/cm erfolgen. Kunststoffe dieser Art werden als antistatisch beziehungsweise als elektrisch leitfähig bezeichnet. Dabei unterscheidet man zwischen *intrinsisch leitenden*, *ionisch leitfähigen* und *leitend gefüllten Kunststoffen*. Im Folgenden sollen die Unterschiede einleitend kurz herausgestellt werden.

### Intrinsisch leitende Kunststoffe

Die intrinsisch leitfähigen Polymere (engl. *ICP - intrinsic conducting polymers*) stellen eine von insgesamt drei Subklassen der leitfähigen Kunststoffe dar. Bei intrinsisch leitenden Kunststoffen erfolgt der Leitungsmechanismus über das molekulare Grundgerüst, indem sich die Elektronen entlang der polymeren Ketten über ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme bewegen. Vergleichbar sind diese  $\pi$ -Elektronensysteme mit den Leitungsbändern in Metallen und Halbleitern. Sie entstehen aufgrund der chemischen Struktur und der konjugierten Doppelbindungen entlang der polymeren Molekülkette. Weitere Gemeinsamkeiten zu Halbleitern bestehen in Bezug auf die Erhöhung der Leitfähigkeit. Auch hier wird die Materialmatrix mit Akzeptoren beziehungsweise Donatoren dotiert. Als Konsequenz wird dabei die Molekülkette ionisiert und es bildet sich ein polymeres Salz. Die durch die Dotierung hervorgerufenen Überschussladungen verteilen sich nicht gleichmäßig entlang der molekularen Ketten. Sie lagern sich zwischen zwei Domänen unterschiedlicher Ausrichtung der konjugierten Doppelbindungen an. Diese Regionen beziehungsweise Gitterdefekte heißen beim Polyacetylen Solitonen. In anderen ICPs<sup>5</sup> werden sie Polaronen genannt. Der Leitungstransport erfolgt aufgrund der axialen Verschiebung neutraler Solitonen/Polaronen entlang der Molekülkette. Wenn dabei das ausgedehnte Defektsystem eines neutralen Solitons beziehungsweise Polaronen in die Nähe eines polarisierten Defektsystems kommt, kann ein Elektron zum nächsten Defekt springen. Für die Stromleitung über makroskopische Entfernungen sind zusätzliche Ladungsübergänge, wie Tunnel- und Hüpf- (*Hopping*-) Prozesse, zwischen den Ketten ausschlaggebend (Abbildung 5.9). Inherent für reine ICP-Systeme ist ihre niedrige Stabilität, die sich nach einer bestimmten Zeit in einem Abfall der mechanischen und elektrischen Eigenschaften bemerkbar macht. Grund dafür sind die vielen ungesättigten Bindungen, die zu einer Quervernetzung von Polymerketten tendieren. Verstärkt wird dieser Abbau durch Feuchtigkeits-, Sauerstoff- und Temperatureinfluss. Daher sind längerfristige Anwendungen von ICPs nur unter gewissen Schutzvorkehrungen, wie Einkapselungen, realisierbar. Gewöhnliche dotierte ICPs haben nur eine beschränkte Anzahl von möglichen Verarbeitungsmethoden. Sie sind aufgrund ihrer salzartigen Struktur nicht mehr schmelzbar und weisen auch nur eine geringe Löslichkeit auf.

<sup>5</sup>Zum Beispiel: Polypyphenylen, Polypyrrrol, Polythiophen, Polyanilin und weitere.

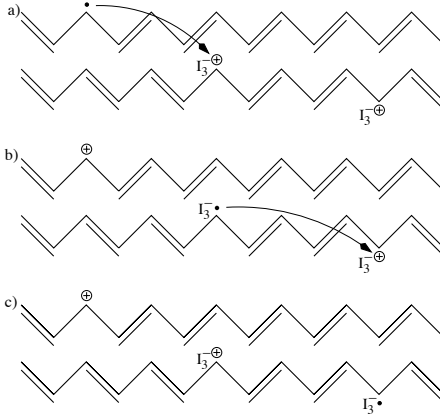


Abbildung 5.9: Schematik des Ladungstransfers in dem intrinsisch leitenden Polyacetylen: a) Das Defektsystem eines neutralen Solitons interferiert mit einem ausgedehnten polarisierten Defektsystem in einer anderen Molekülkette, das durch die Dotierung mit Jod initiiert wurde. Die Wechselwirkungen zwischen beiden Systemen ermöglichen dem Elektron zu springen. b) Das dortige Defektsystem steht seinerseits in Wechselwirkung mit einem anderen Defektsystem in der gleichen Kette. Das Elektron springt weiter (c).

### Ionisch leitfähige Kunststoffe

Die zweite Subklasse der leitfähigen Polymere bilden die ionisch leitfähigen. Hier sind positiv geladene Kationen ( $K^+$ ) beziehungsweise negativ geladene Anionen ( $A^-$ ) die Ursache für die elektrische Stromleitung. Es gehören quasi alle Kunststoffe dieser Subklasse an, denn eine Leitfähigkeit im Bereich  $10^{-11}$  bis  $10^{-19}$  S/cm beruht meist auf diesem Mechanismus. Gemäß Gleichung 5.1 sind eine hohe Konzentration von Ionen und eine hohe Mobilität im Polymer notwendig für eine hohe ionische Leitfähigkeit. Während in anorganischen ionischen Stromleitern die Ionenleitung in einem unbeweglichen Kristallgitter stattfindet, erfolgt der Ionentransport in Polymeren in den amorphen Bereichen (Gauthier u. a. 1988). Der Ladungstransport ist dabei stark mit den Brown'schen Bewegungen der Molekülketten verknüpft und somit temperaturabhängig. In diesem Zusammenhang steht das freie Volumen  $v_f$  zwischen den Molekülketten. Gemäß der *Free Volume Theory* (Cohen u. Turnbull 1959) kann eine Bewegung eines Ions erst dann erfolgen, wenn ihm genügend Platz an einer anderen Stelle eingeräumt wird. In dem Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_G$  bis  $T_G + 150K$ ) nimmt das freie Volumen  $v_f$  linear mit der Temperatur zu. Unterhalb  $T_G$  sind seine Änderungen marginal. Zur Erhöhung der Ionenkonzentration kann ein Salz hinzugegeben werden. Dabei ist zu beachten, dass nicht alle Polymere in der Lage sind, eine ausreichende Dissoziationsenergie zum Aufbrechen der Anion-Kation-Bindung aufzubieten. Polymere, die aber besonders ausgeprägte spezifische Wechselwirkungen mit Ionen zeigen, heißen polymere Elektrolyte. Sie verfügen über spezielle chemische Konformationen. Dadurch kann eine ausreichend große Dissoziationsenergie zum Aufbrechen von Salzen zur Verfügung gestellt werden (Beispiele PEO<sup>6</sup>, PPO<sup>7</sup>, PETO<sup>8</sup>). Die ionische Leitfähigkeit eines Polymers kann unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit  $v_f \propto T - T_0$  und der charakteristischen Temperatur  $T_0 \approx T_G - 50K$  (Ratner 1987) bei vollständiger Dissoziation eines eventuell hinzugegebenen Salzes mittels der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung (VTF-Gleichung) (5.2) abgeschätzt werden.

$$\sigma = A_{VTF} \cdot n_0 \cdot T^{-0.5} \cdot e^{-\frac{B_{VTF}}{T-T_0}} \quad (5.2)$$

<sup>6</sup>Polyethylenoxid

<sup>7</sup>Polypropylenoxid

<sup>8</sup>Polylesteroxid

Diese Gleichung muss jedoch mit Vorsicht betrachtet werden. So kann zum Beispiel nicht von einer stetigen Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Ionenkonzentration gerechnet werden. Dies liegt an der gleichzeitigen Zunahme von  $T_G$  und damit an der Erhöhung von  $T_0$ , was zu einer Abnahme der Ladungsträgermobilität führt. Außerdem berücksichtigt die VTF-Gleichung keine Rekombination von Ionen ( $A^-K^+$ ) und keine Bildung von geladenen Triplets ( $A^-A^-K^+$  oder  $K^+K^+A^-$ ).  $A_{VTF}$  und  $B_{VTF}$  sind Materialkonstanten.

### Leitfähig gefüllte Kunststoffe

Die dritte Subklasse stellen die gefüllten Polymere dar. Allgemein kann das Leitungsverhalten in diesen gefüllten Polymeren anhand der Konnektivitätstheorie und der Perkolations- theorie beschrieben werden. 1978 von Newnham (Newnham u. a. 1978; McLachlan u. a. 1990) eingeführt, beschreibt die Konnektivitätstheorie die Kontaktierung einzelner Phasen in Bi- beziehungsweise in Multiphasensystemen. Die Konnektivität eines Zweiphasensystems wird nach dem Schema a-b beschrieben, wobei a und b mit Werten zwischen jeweils 0 und 3 die Dimension bezeichnen. So hat beispielsweise ein Komposit aus einem an sich isolierenden Matrixmaterial mit einem geringem isotropen, leitfähigen Füllermaterialanteil eine Konnektivität von 0-3. Hier ist jedes Füllerpunktchen von der isolierenden Matrix umgeben. Erhöht man den Füllstoffanteil allmählich, ergibt sich irgendwann eine 3-3 Konfiguration. Für die Kohlenstoffnanoröhrenkomposite ergibt sich eine 1-3 Konnektivität, wenn die Röhren zueinander parallel angeordnet sind und in guter Verteilung vorliegen. Im Fall der einfachen Extrusions- beziehungsweise Ausfallverarbeitung von Kompositen kann keine reine parallele Anordnung bestehen.

Die Perkolations- theorie beschreibt die Leitfähigkeit in einem System mit Metall-Isolator-Übergängen. Als Modell wird ein Matrixmaterial mit einer unendlichen, regelmäßigen Gitterstruktur benutzt. Nun wird per Zufall  $P$  eine Elementarzelle ausgewählt, die mit einer anderen benachbarten durch eine elektrische Verbindung verknüpft wird. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis sich bei einer kritischen Wahrscheinlichkeit  $P_c$  ein unendlich leitender Cluster im unendlichen Gitter gebildet hat. Dies ist der Zeitpunkt, an dem Perkolations- stattfindet (Abbildung 5.10).  $P_c$  beziehungsweise  $p_c$  wird allgemein als *Perkolations- schwelle* bezeichnet. Oberhalb  $p_c$  kann die Leitfähigkeit mit

$$\sigma(p) \propto (p - p_c)^\beta \tag{5.3}$$

beschrieben werden, wobei  $\beta$  mit der Dimensionalität des Matrixgitters einher geht. Für dreidimensionale homogene Strukturen gilt nach Bunde u. Dieterich (2000)  $\beta = 1,99 \pm 0,001$ , für zweidimensionale  $\beta = 1,3 \pm 0,01$ .

### Elektrischer Ladungsträgertransport in einem realen Komposit

Der Ladungsträgertransport kann in zwei Teilschritte gegliedert werden. Zunächst werden die Ladungsträger in das Material emittiert. Dieser Vorgang ist anhand der Fowler-Nordheim oder der Richardson-Schottky Betrachtung physikalisch beschreibbar. Der zweite Teilschritt ist der Transfer des Ladungsträgers durch das Material. Dieser kann durch Hüpfprozesse (engl. *hopping*), Tunneln, ballistischen Transport, Diffusion oder durch metallische Leitung erfolgen (Blythe 2005). Bei sehr geringen Füllgraden eines Komposit ist bei hinreichender homogener Verteilung der elektrisch leitenden Partikel der mittlere Abstand

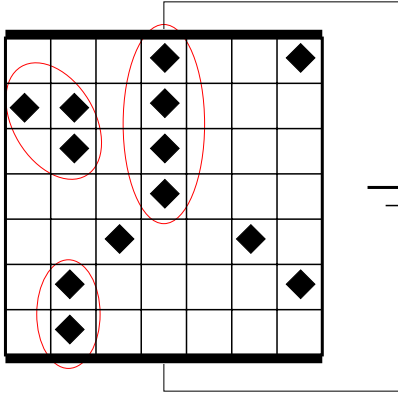


Abbildung 5.10: Mathematisches Modell der Perkolation. In einem regelmäßigen Gitter sind Elementarzellen, hier durch ein Karo symbolisiert, besetzt. Eine elektrische Verbindung existiert dann, wenn besetzte Elementarzellen über ihre Kanten verbunden sind (umrandete Cluster). Das hier dargestellte 2D-Gitter perkoliert also noch nicht.

zueinander groß, das heißt größer als 10 nm. Bei dieser Entfernung ist ein Ladungsträger-tunneln nicht mehr möglich. Ein Einfluss der Partikel auf die elektrische Leitung bei kleinen Feldstärken ist nicht gegeben und der Ladungsträgertransport wird ausschließlich durch die Polymermatrix bestimmt. Wird der Füllerteil erhöht oder die Verteilung der Teilchen dehomogenisiert, so dass der Partikel-Partikel-Abstand im Mittel kleiner als 10 nm ist, kommt es zum Tunneln.

$$j_{Tnl} = A \cdot E_F^n \cdot e^{-\frac{B}{E_F}} \quad (5.4)$$

Alternativ zu diesem von van Beek u. van Pul (1962) vorgeschlagenen Mechanismus kann der Ladungsträgertransfer auch über einen Hopping-Mechanismus erfolgen (Frenkel 1930).

$$j_{HPf} = A_R \cdot T^2 \cdot e^{\frac{K \cdot \Phi \cdot \sqrt{E}}{k_B T}} \quad (5.5)$$

Der Faktor  $e^{-\frac{B}{E_F}}$  ist die mathematische Übergangswahrscheinlichkeit eines Ladungsträgers von einem Partikel in die Matrix und umgekehrt.  $B$  ist dabei ein Maß des Potentials, das überkommen werden muss. Weitere Größen sind  $E_F$  für die angelegte Feldstärke,  $T$  für die Temperatur,  $A_R = 1,2 \cdot 10^6 A/K^2$  für die Schottky-Richardson-Konstante,  $k_B = 1,380658 \cdot 10^{23} \frac{J}{K}$  für die Boltzmann-Konstante,  $\Phi$  für die spezifische Arbeitsfunktion des Füllmaterials und  $A$ ,  $1 \leq n \leq 3$ , sowie  $K$  als weitere Konstanten. Alternativ zu den Gleichungen 5.4 und 5.5 können beide Mechanismen auch wie folgt formuliert werden:

$$\sigma_{Tnl} = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-T_a}{T+T_b}} \quad (5.6)$$

$$\sigma_{HPf} = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{-T_b}{T}\right)^\alpha} \quad (5.7)$$

Nach (Sichel 1978) ist  $50K \leq T_a \leq 200K$  und  $1K \leq T_b \leq 5K$ , beide Parameter charakterisieren den Kontaktbereich der Füllpartikel. Für Gleichung 5.7 gilt  $\frac{1}{4} \leq \alpha \leq \frac{3}{4}$  (Miyachi u. Togashi 1985; Mehdod u. a. 1987).

Schrumpft der Partikel-Partikel-Abstand weiter, so dass diese sich berühren und eine Kette bilden, besteht eine *metallische Leitung*. Die Leitungseigenschaften werden nun durch die mikro- beziehungsweise nanoskopischen Kontakte und durch das Füllmaterial an sich

bestimmt. An den Kontaktpunkten ist der Widerstand und somit der Spannungsabfall am größten. Bei unmittelbarer Berührung kommt es dabei lediglich zu einer Einschnürung des Stromes (vgl. Abbildung 5.11). Ist die Leitungskette nicht perfekt ausgebildet, das heißt einige Partikel liegen nicht schlüssig aneinander an, liefert der Tunnelwiderstand einen weiteren Beitrag. Das Perkolationsverhalten eines Füllers wird neben seiner intrinsisch-elektrischen

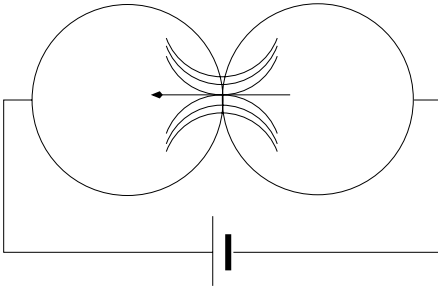


Abbildung 5.11: Schema der Einschnürung des Stromes in der Kontaktzone zweier Partikel. Eine umfangreiche mathematische Beschreibung ist u.a. in (Holm 1967) zu finden.

Eigenart auch durch seine Geometrie und mechanischen Parameter beeinflusst. Mit zunehmendem Partikelradius werden die Kontaktflächen größer und der Stromfluss wird weniger eingeschnürt. Im Allgemeinen können daher bei Kompositen mit größeren Füllpartikeln kleinere Widerstandswerte gemessen werden. Außerdem sinkt die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Partikeln bei größeren Objekten. Damit reduziert sich auch die Wärmeentwicklung, die sich für Ladungsträger zwangsläufig bei jeder Überwindung eines Widerstandes einstellt. Größere Kontaktflächen ergeben sich auch durch die Nutzung von weicheren, das heißt duktileren Füllmaterialien. Diese Füllstoffe (wie zum Beispiel Ag) tendieren auch eher dazu, aneinander zu haften. Als Konsequenz sind die elektrischen Widerstandswerte niedriger. Weitaus wichtigeren Einfluss auf das Perkolationsverhalten hat die geometrische Form des Füllers und seine Verteilung in der Matrix. Auch muss die Charakteristik der Matrix beachtet werden. Teilkristalline Kunststoffe tendieren zur Ausbildung von polykristallinen Strukturen, den Sphärolithen und Lamellen. Dadurch wird das eventuell anfänglich homogen verteilte Füllmaterial in die Grenzgebiete von benachbarten Sphärolithen gedrückt, wo es agglomeriert und ein wabenartiges Leitungssystem bildet. Amorphe Materialien besitzen dieses Verhalten nicht oder nur sehr eingeschränkt. Bei Duromeren ist weiterhin zu berücksichtigen, dass durch ihr sehr stark ausgeprägtes Vernetzungsverhalten beim Aushärten sehr große innere Spannungen und Kräfte aufgebaut werden, die den Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln erheblich minimieren. Ein ähnliches Verhalten tritt bei extrem elastischen Kompositen auf. Gefüllte Elastomere können ihren Widerstand bei Belastung um Größenordnungen senken.

### 5.3.1 Elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren/Polycarbonat-Kompositen

Die Abbildungen 5.12 und 5.13 zeigen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an PC-Kohlenstoffnanoröhren/PC-Kompositen. Die Leitfähigkeit wurde gemäß Abschnitt 7.2.1 bestimmt.



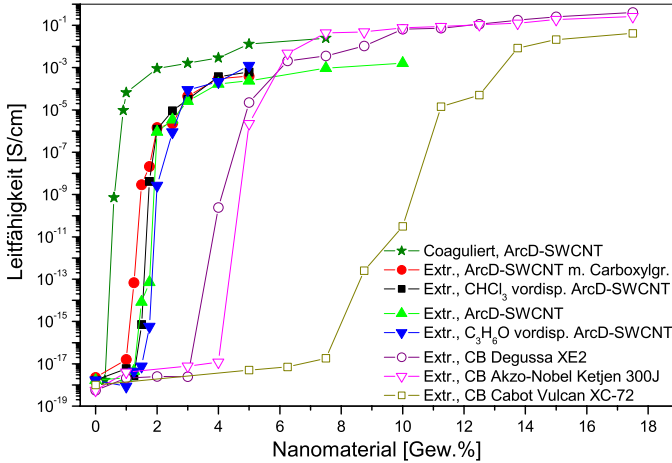


Abbildung 5.12: Leitfähigkeit über den Anteil von funktionalisierten, nicht funktionalisierten und vordispersierten Lichtbogen-Nanomaterial in der Polycarbonatmatrix. Für Vergleichszwecke sind zusätzlich die Perkolationskurven von handelsüblichen Leitrußen (Carbon Black) aufgeführt. Die Lichtbogenanokomposite perkolieren früher als CB-gefülltes Polycarbonat. Besonders früh perkoliert dabei das coagulierte Komposit. Die Reinheit des SWCNT-Materials liegt bei ca. 35%. Für die Evaluation des Nanoröhrenmaterials wurden die in Kapitel 7 aufgeführte Methodologie benutzt.

Die Abbildungen 5.12 und 5.13 zeigen die Perkolationskurven von Kompositen, bei denen stark homogenisiertes Nanomaterial benutzt wurde (vgl. Abschnitt 6.1.6). Es ist erkennbar, dass die Perkolationschwelle bei den PC/SWCNT-Kompositen erheblich früher erreicht wird, als bei den CB/PC-Kompositen. Weiterhin kann gezeigt werden, dass coagulierte Komposite bei der Verwendung des jeweils gleichen SWCNT-Materials früher perkolieren als die extrudierten Mischungen. Die Endleitfähigkeit liegt bei dem coagulierten Lichtbogenmaterial um zwei Größenordnungen höher als bei dem schmelzextrudierten. Darüber hinaus ist erkennbar, dass PC mit HiPco<sup>TM</sup>- und Laserablationsnanoröhren eher perkolieren, was auf eine höhere Reinheit (vgl. Abschnitt 7.1.7) beziehungsweise auf längere Röhren zurückzuführen ist. Die besonders frühe Perkolationschwelle sowie die im Vergleich höhere Endleitfähigkeit der coagulierten Komposite ist anhand ihrer Morphologie (vgl. Abschnitt 5.2.1) erklärbar. Während sich bei der Schmelzextrusion eine relativ gleichmäßige Verteilung des Nanomaterials einstellt, bilden sich in der Ausfällmethode überwiegend größere Agglomerate mit dicht aneinanderliegenden Kohlenstoffnanoröhren und hoher Konnektivität. Sie ermöglichen die frühe Perkolationschwelle. Aufgrund ihrer Größe und der festen Packungsdichte, sowie der dadurch sich ergebenden breiteren leitfähigen Kanäle wird auch die Endleitfähigkeit angehoben.

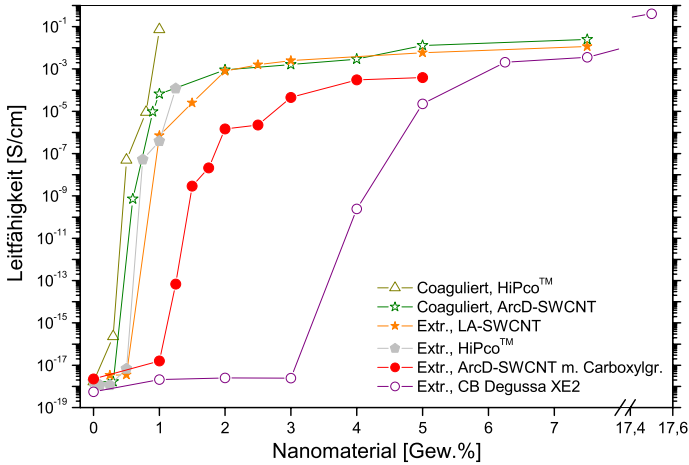


Abbildung 5.13: Perkolationskurven von weiteren PC-Kompositen mit Lichtbogen-, HiPco™- und Laserablation-Nanomaterial, sowie Carbon Black (CB). Auch hier zeigt coaguliertes Material weitaus frühere elektrische Perkolationsgrenzen als die schmelzextrudierten Komposite.

Probenserie	$p_c$	$\beta$	$\beta$ -Fehler $\pm$
Extrudiert, ArcD-SWCNT	1,375	2,98	0,23
Extrudiert, in $\text{CHCl}_3$ vordisp. ArcD-SWCNT	1,375	3,72	0,24
Extrudiert, in $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ vordisp. ArcD-SWCNT	1,625	4,89	1,22
Extrudiert, ArcD-SWCNT mit Carboxylgruppen	1,0	5,66	0,82
Extrudiert, LA-SWCNT	0,75	3,16	0,38
Coaguliert, ArcD-SWCNT	0,5	2,22	0,19
Coaguliert, HiPco™	0,5	–*	–*
Extrudiert, HiPco™	0,75	–*	–*
Extrudiert, CB Degussa XE2	3,5	4,22	0,30
Extrudiert, CB Akzo-Nobel Ketjen 300J	4,5	3,27	0,44
Extrudiert, CB Cabot Vulcan XC-72	8,5	8,06	1,22

Tabelle 5.6: Übersicht über das Perkolationsverhalten der Nanokomposite. Für die mit \* gekennzeichneten Werte stand zu ihrer Bestimmung nicht genügend Material zur Verfügung.

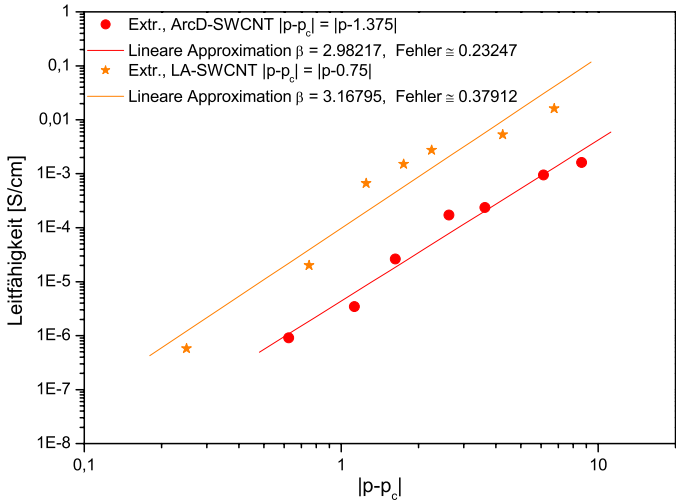


Abbildung 5.14: Doppellogarithmische Darstellung der Perkolationsrelation  $|p-p_c|$  oberhalb von  $p_c$  von zwei ausgewählten Kompositen. Nach der mathematisch-theoretischen Betrachtung (vgl. Gleichung 5.3) sollte in der doppellogarithmischen Darstellung von 3D-Systemen die Steigung der Perkolationsgeraden bei  $\beta = 1,99 \pm 0,001$  liegen. In der Praxis verhalten sich alle PC/SWCNT-Komposite jedoch anders.

Trägt man den Wertebereich um  $p_c$  doppellogarithmisch auf, wie in Abbildung 5.14 beispielhaft anhand zweier Composite dargestellt, kann man einen linearen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Füllgrad erkennen (vgl. Gleichung 5.3). Aus der Steigung der Perkolationsgeraden ist  $\beta$  bestimmbar. Interessanterweise unterscheidet sich der jeweils gefundene Wert erheblich von dem für ein 3D-System theoretisch determinierten von  $\beta_{theor.} = 1,99 \pm 0,001$ . Tabelle 5.6 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Wir müssen uns hier in Erinnerung rufen, dass der theoretisch berechnete Wert nur für eine äußerst homogene Füllstoffverteilung im Matrixmaterial gültig ist und dass sich im Modell die Füllstoffpartikel direkt berühren und quasi somit über eine metallische Kopplung untereinander verfügen. In den gemessenen Kompositen kann von solch einem Verhalten nicht ausgegangen werden. Hier wird ein Großteil der Kohlenstoffnanoröhren beziehungsweise der Kohlenstoffnanoröhren-Bündel nicht unmittelbar aneinander anliegen. Der Ladungstransport erfolgt vornehmlich durch Tunneln oder durch Hüpfprozesse. Abbildung 5.15 schematisiert ein elektrisch perkolierendes Netzwerk aus Kohlenstoffnanoröhren- und Kohlenstoffnanoröhren-Bündeln. Dabei existieren einfach zusammenhängende elektrische Leiter, Blasen, Sackgassen und Knotenpunkte. Innerhalb der Blasen gibt es eine Anzahl von Leitungen, die das eine Ende der Blase mit dem Anderen verbinden und über die der elektrische Strom, eventuell wie in einer elektrischen Parallelschaltung, fließt. Die Sackgas-

sen führen aufgrund des offenen Kreises keinen Strom. An den Knoten, in den Blasen und an den Verbindungsstellen zwischen zwei einfach zusammenhängenden Leitern oder einem einfachzusammenhängenden Leiter und einer Blase wirken die Leitungsmechanismen aus Kapitel 5.3. Es ist wahrscheinlich, dass bei kleinen Aspektverhältnissen des Füllmaterials sich mehr Material als Sackgassen orientiert. Bei Kohlenstoffnanoröhren in PC wird es sich so verhalten, dass der größte Teil in den Blasen (Agglomeraten) steckt, wobei diese zusammen mit den einfach zusammenhängenden Leitern das elektrische Rückgrad bilden. Eine allgemeine Abhandlung über Perkolationsprobleme ist in Stauffer u. Aharony (1995) zu finden.

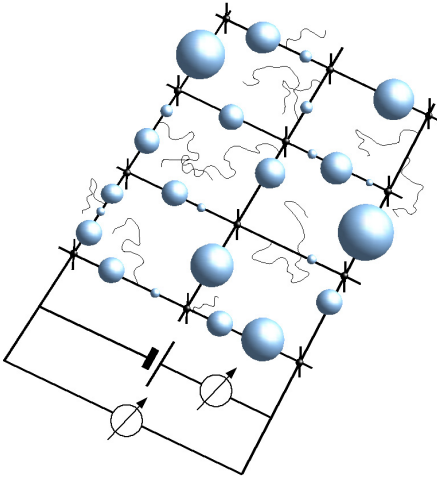


Abbildung 5.15: Das Blasenmodell: Eine schematische Darstellung der anzunehmenden realen Verteilung von Kohlenstoffnanoröhren in der Polymermatrix. Neben den einfach zusammenhängenden Leitern (dicke Linien) und den Sackgassen (dünne Linien) existieren ‚Blasen‘. Aufgrund dieser Struktur und dem darin vorstattgehenden Tunnel- und Hüpf-Leitungsmechanismen ist die Diskrepanz von  $\beta_{\text{gemessen}} \neq \beta_{\text{theoretisch}} = 1,99 \pm 0,001$  für dreidimensionale Systeme zu erklären.

### PC/SWCNT-Komposite: Temperaturabhängige Leitfähigkeit

Abbildung 5.16 zeigt einen geringeren Widerstand bei steigenden Temperaturen. Diese Temperaturabhängigkeit von Kompositwiderständen ist anhand der Gleichungen 5.6 und 5.7 erklärbar<sup>9</sup>. Eine größere Temperaturstabilität könnte durch spezielle Funktionalisierungen an den Röhren erreicht werden. Dabei muss auf einen überwiegend direkten

<sup>9</sup>Bei der Benutzung anderer Materialpaarungen als SWCNT/PC kann es zu einem gegenläufigen Verhalten kommen, nämlich zu einem Anstieg des Widerstandes. Einer der möglichen Gründe ist ein viel größerer Ausdehnungskoeffizient des Matrixsystems. Bei teilkristallinen Matrizen mit eingelagertem Leitruß ist zunächst eine Erhöhung des Widerstandes feststellbar. Dieser Bereich wird als PTC-(Positive Temperature Coefficient)-Bereich bezeichnet. Ab einem gewissen Temperaturwert geht dieser PTC-Bereich in einen NTC-Bereich über. NTC- und PTC-Effekt können bei teilkristallinen Kompositen nicht ausschließlich auf einen unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zurückgeführt werden. Hauptverantwortlich für das Ansteigen des Widerstands sind hier kristalline Strukturen im Material (Wabner 2003). Bis zu einem bestimmten Temperaturwert liegen die kristallinen Sphärolite in festem Zustand vor, während sich zwischen den Sphäroliten amorphes Matrixmaterial mit dispergiertem Füllstoff befindet. Der Füllstoff im amorphen Teil ist so dispergiert, dass ein perkolierendes Netzwerk besteht. Wird die Temperatur weiter erhöht, schmelzen die Kristallite auf und es kommt zu einer sprunghaften Volumenvergrößerung der amorphen Bereiche, was eine Trennung der Füllstoffteilchen von einander zur Folge hat. Mit dem weiteren Temperaturanstieg

Kontakt zwischen jeder Einzelnen abgezielt werden, so dass metallische Kontakte gegenüber indirekten Kopplungen, Tunneln beziehungsweise Hüpfen, dominieren. Die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Funktionalisierungen durch Carboxylgruppen (Abschnitt 6.1.7) beziehungsweise durch SOCL<sub>2</sub> (Abschnitt 6.1.7) haben nicht zu dem erhofften Ergebnis geführt. Eine andere Möglichkeit bestünde durch das Zuführen einer dritten Phase in das Materialsystem. Die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen mit CF sind in Abschnitt 5.3.2 aufgeführt.

Wird das System gekühlt, steigt der Widerstand des Komposits exponentiell an. Grund hierfür ist die Bildung von Coulomb-Blockaden im Füllermaterial. Ladungsträger, die auf einem Füllerpartikel sitzen und eigentlich auf ein benachbartes Füllerpartikel wechseln möchten, können hierfür bei tieferen Temperaturen nicht genügend Energie aufnehmen. Ihre Anwesenheit an der *Absprungstelle* stellt ein für nachrückende Ladungsträger unüberwindliches Hindernis dar.

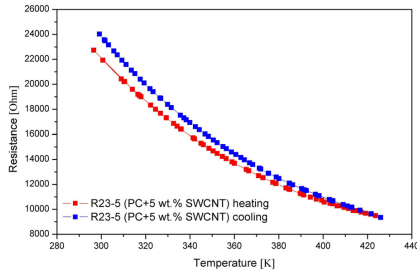


Abbildung 5.16: Widerstandsänderung als Funktion der Temperaturänderung des SWCNT/PC-Komposits. Die treibenden Mechanismen sind thermisch induzierte Hüpf- und Tunnelprozesse. Beim Herunterkühlen kommt es verstärkt zu Coulomb-Blockaden und damit zu einem Anstieg des Widerstandes. Hier wirken nur noch direkte, d.h. metallische Kopplungen. Der Versatz der Kurven ist bedingt durch eine Veränderung der elektrischen Kontaktpunkte an der Probe.

### 5.3.2 Elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren-Kohlefaserkompositen

Die elektrische Leitfähigkeit der Tripelkomposite wurde analog zum Zweiphasensystem PC/SWCNT bestimmt. Die Messergebnisse sind in der Abbildung 5.17 dargestellt. Aus den Messdaten kann gefolgert werden, dass CF einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Dieser ist jedoch im Vergleich zu dem der Kohlenstoffnanoröhren geringer. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch eine Verdreifachung des Gesamtfüllgrades von 12,5 auf 35,5 Gew.% mit ausschließlich Kohlefasern kaum verbessert. Im Vergleich schneiden die Komposite mit geringem SWCNT-Anteil besser ab. Besonders hervorzuheben ist das PC-Komposit mit 7,5 Gew.% Nanoröhren und 5 Gew.% Kohlefasern. Die erreichte Leitfähigkeit ist mit  $10^{-1}$  S/cm relativ hoch. Das bewegt zu der Annahme, dass SWCNTs und CF in Polycarbonat sich synergetisch beeinflussen. Postuliert werden kann eine teilweise

und dem Aufschmelzen des Matrixmaterials ist eine erhebliche Verringerung der Viskosität verbunden. Da zwischen den Füllstoffteilchen die anziehende van-der-Waals-Kraft wirkt, kommt es zur Agglomeration zwischen benachbarten Füllstoffteilchen. Aufgrund elektrostatischer Anziehung im angelegten Feld richten sich die Teilchen zusätzlich aus und es kommt zu einer Erhöhung der Berührungsstellen. Dies resultiert in einem Absinken des Kompositwiderstands. Ein entsprechendes Verhalten ist bei amorphen Materialien, wie Polycarbonat, nicht zu erwarten.

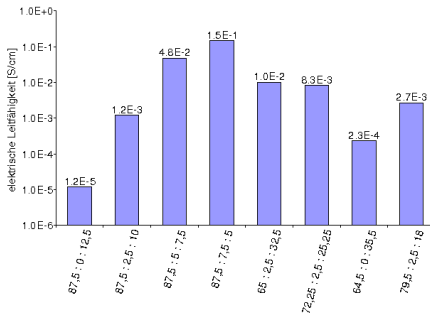


Abbildung 5.17: Elektrische Leitfähigkeit der PC/SWCNT/CF-Komposite. Auch hochgefüllte PC/Kohlefaser-Komposite erreichen nicht die hohe elektrische Leitfähigkeit von PC-Kompositen mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren.

Ausrichtung der Nanoröhren an den Kohlefasern, und somit eine vorteilhaftere Konnektivität der involvierten Nanoröhren. Hervorzuheben ist, dass die eingesetzten SWCNTs aus dem Lichtbogenprozess stammen und eine Reinheit von lediglich 30-40% aufweisen.

### PC/SWCNT/CF-Komposite: Temperaturabhängige Leitfähigkeit

Die Abbildung 5.18 zeigt die elektrische Leitfähigkeit über der Temperatur auf. Dabei wird ein Zweiphasenkomposit einem Tripelkomposit gegenüber gestellt. Die untere Kurve repräsentiert ein PC/SWCNT-Komposit, dessen elektrische Leitfähigkeit aufgrund vieler nicht-metallischer Kontakte und einer relativ niedrigen Konnektivität einer besonders temperaturabhängigen Änderung über mehrere Größenordnungen unterliegt. Weniger stark ausgeprägt scheint dieses Leitungsverhalten in dem PC/SWCNT/CF-Komposit zu sein. Diese Kurve zeigt eine geringere Steigung bei einer stets höheren Leitfähigkeit. Der Ladungsträgertransport ist also weiterhin abhängig von der Temperatur, was auf Tunnel- und Hüpfprozesse hinweist, jedoch kann aufgrund der über mehrere Größenordnungen höheren Leitfähigkeit auf eine bessere Konnektivität geschlossen werden. Diese Konnektivität wird durch die Orientierung der SWCNTs erreicht, die sich zu einem Teil ausgerichtet an der CF-Außenwand angelagert haben. Die zuvor durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur zeigten, dass die CF im Vergleich zu den SWCNTs wenig zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Der überwiegende Teil des Stromes wird über die Nanoröhren geführt, die bildlich als eine besser leitende *Ummantelung* an den CF vorstellbar sind.

### 5.3.3 Elektrische Leitfähigkeit von PC/Kohlenstoffnanoröhren-Laminaten

An den elektrisch leitfähigen Laminaten (Herstellung siehe Abschnitt 6.2.8) wurde der Durchgangswiderstand aufgrund ihres Schichtaufbaus per Ringelektrode und der Widerstand per Vier-Kontakt-Methode bestimmt. Anschließend wurde die elektrische Leitfähigkeit gemäß Gleichung 7.3 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die höhere Leitfähigkeit in der Vier-Kontakt-Methode ist über den schichtweisen Aufbau der Laminare und der damit planaren Orientierung der Kohlenstoffnanoröhren begründbar.

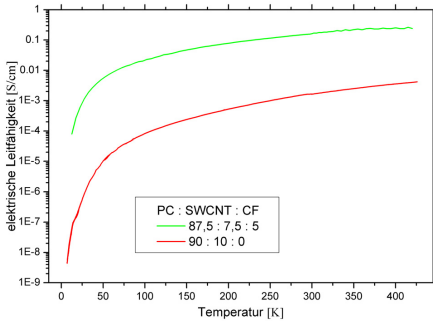


Abbildung 5.18: Temperaturabhängige Leitfähigkeit eines Zweiphasen- und eines Tripelkomposits. CF ermöglichen eine Orientierung der SWCNTs, wodurch die Konnektivität und die Leitfähigkeit in Tripelkompositen bei ähnlichen Gesamtfüllgraden ansteigt. Hüpf- und Tunneffekte der Elektronen bleiben jedoch ausgeprägte Leitungsmechanismen, da weiterhin eine merkliche Temperaturabhängigkeit besteht.

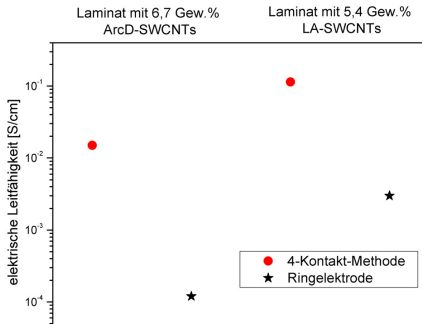


Abbildung 5.19: Durchgangs- und Vier-Kontakt-Leitfähigkeit von SWCNT-Laminaten mit 6,7 Gew.% Lichtbogenmaterial und 5,4 Gew.% Laserablationsmaterial.

### 5.3.4 Elektromagnetische Abschirmung mit Polycarbonat-Kompositen

Bei der Abschirmung von Wellen wird in der Wirkung im Nah- und Fernfeld unterschieden. Das Nahfeld beschreibt den unmittelbaren Bereich um eine elektromagnetische Strahlungsquelle und beträgt in etwa  $\lambda/2\pi$ . In diesem Bereich hat sich noch kein Gleichtakt der Feldtypen, magnetische Strahlung  $H$  und elektrische Strahlung  $E_F$  herausgebildet. Aufgrund der erheblichen Entfernungs- beziehungsweise Laufzeitunterschiede zwischen den unterschiedlichen Ortspunkten dieses Quellbereichs und der nicht möglichen kohärenten Summation der Signale ist das Feld ein Wechselfeld. Positioniert man einen Schirm fest in einem Nahfeld eines Emitters und erhöht die Sendefrequenz, schrumpft der Nahfeldbereich. Der Schirm, der zuvor gegen Wechselfelder schirmte, muss dann bei weiter steigenden Frequenzen gegen elektromagnetische Wellen schirmen. Bei dieser Schwelle beginnt der Fernfeldbereich.

Alle Wellen haben miteinander gemeinsam, dass beim Auftreffen auf eine Grenzfläche zwischen Gebieten mit unterschiedlichem Wellenwiderstand, ein Teil der Welle reflektiert wird. Dieses Verhalten nennt man Impedanzsprung. Bei einem Schirm aus einem verlustlosen Dielektrikum sind Reflexionen der einzige Mechanismus zur Schwächung der Welle. Besteht der Schirm aus einem leitfähigen Material kommt der Mechanismus der Absorption hinzu, die in Zusammenhang mit der Eindringtiefe  $\delta$  steht. Die Schwächung des Feldes  $E_F$  durch Absorption erfolgt exponentiell über den im Schirmmaterial zurückgelegten Weg  $x$

(Gleichung 5.8).

$$E(x) = E_F(x=0) \cdot e^{-\frac{x}{\delta}} \quad (5.8)$$

Unter Annahme eines unendlich ausgedehnten Schirmes der Dicke  $d$  kann die Absorption  $a_A$  eines Feldes der Frequenz  $f_\nu$  nach Gleichung 5.9 berechnet werden. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  des Schirmmaterials wird dabei in Relation mit der Leitfähigkeit  $\sigma_{Cu}$  eines Schirmes aus Kupfer gesetzt.

$$a_A = 130 \cdot d \cdot \sqrt{f_\nu \cdot \mu_r \cdot \sigma / \sigma_{Cu}} \quad (5.9)$$

Der Anteil der Zweigrenzflächenreflexionsdämpfung zur gesamten Schirmdämpfung ist über den Wellenwiderstand<sup>10</sup> und Gleichung 5.12 berechenbar. Der Wellenwiderstand im Raum ist nach

$$\frac{|E_F|}{|H|} = Z = \sqrt{\frac{\mu_0 \cdot \mu_r}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}} \quad (5.10)$$

bestimmbar. Für leitende Materialien, d.h. hier für Materialien mit einer elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma \gg 2\pi f_\nu \epsilon_0 \epsilon_r$  gilt Gleichung 5.11.

$$Z_S = \sqrt{\frac{2\pi \cdot f_\nu \cdot \mu_0 \cdot \mu_r}{\sigma}} = \frac{\sqrt{2}}{\sigma \cdot \delta} \quad (5.11)$$

$$a_R = 20 \lg \frac{(Z_0 + Z_S)^2}{4 \cdot Z_0 \cdot Z_S} \quad (5.12)$$

Die gesamte Schirmdämpfung ergibt sich gemäß

$$a = a_R + a_A \quad (5.13)$$

Entsprechend der obigen Formeln ist erkennbar, dass die Reflexionsdämpfung unabhängig von der Materialdicke ist. Die bei tiefen Frequenzen verschwindend kleine Absorptionsdämpfung steigt mit steigenden Frequenzen steil an und dominiert dann das Dämpfungsverhalten. Für Kunststoffe ist in diesem Zusammenhang die Formel 5.14 von Bedeutung. Schirmwände aus Kunststoff gelten als *elektrisch dünn*, so dass die Absorption praktisch keine Rolle spielt. Es bleibt die Reflexionsdämpfung, deren Frequenzabhängigkeit von der Eindringtiefe  $\delta$  in Gleichung 5.11 bedingt wird. Ist die Wanddicke  $d$  deutlich kleiner als die Eindringtiefe  $\delta$ , wird die volle Wandstärke ausgenutzt und die Frequenzabhängigkeit verschwindet (Möbius 1988; Wilson 1988). Eine weiterführende praxisorientierte Betrachtung der EMV ist in Leute (2006) zu finden.

$$a \approx 20 \lg (1 + Z_0 \cdot d \cdot \sigma / 2) \quad (5.14)$$

---

<sup>10</sup>Auch als Feldwellenwiderstand oder Impedanz bezeichnet und wird in Ohm ausgedrückt. Im luftleeren Raum gilt  $\mu_r = \epsilon_r = 1$  und somit  $Z_0 = 377 \Omega$ .



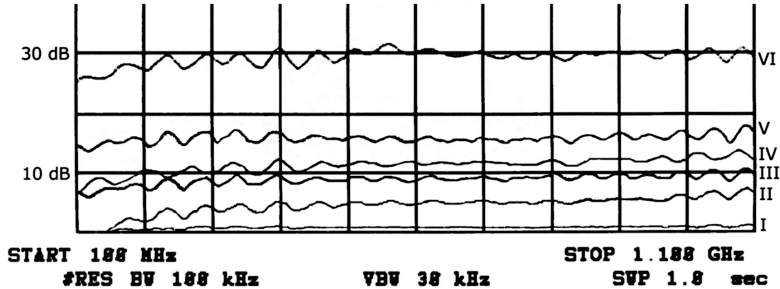


Abbildung 5.20: Ausgewählte Messkurven der erzielten elektromagnetischen Abschirmung nach ASTM D 4935 von PC-Kompositen, aufgetragen über der Frequenz: I) Komposit mit 7,5 Gew.% LA-SWCNTs (schmelzextrudiert); II) Komposit mit PC:ArcD-SWCNT:CF = 87,5:7,5:5 (schmelzextrudiert); III) Komposit mit 7,5 Gew.% ArcD-SWCNT (coaguliert), IV) PC-Laminat mit 6,7 Gew.% ArcD-SWCNTs, V) Komposit mit 20 Gew.% ArcD-SWCNT (coaguliert), VI) PC-Laminat mit 5,4 Gew.% LA-SWCNTs. Die wellige Ausprägung der Messkurven wird durch Interferenzerscheinungen bei der Reflexion verursacht (Messkurven separater Ausdrucke, digital zusammengeführt und überarbeitet.)

Abbildung 5.20 zeigt die aufgezeichnete Schirmdämpfung im Fernfeld einer Messzelle nach ASTM D 4935 (vgl. Abschnitt 7.2.3) von gefüllten PC-Kompositen. Die Messungen repräsentieren ein vom Füller und vom Herstellverfahren abhängiges Dämpfungsverhalten. Da mit der zur Verfügung stehenden Ausrüstung keine konstanten Probenkörperdicken realisiert werden konnten, wurde die Dicke des jeweiligen Probenkörpers ausgemessen und das Schirmungsverhalten für dickere Probenkörper mit 2 mm und 3 mm Wandstärke anhand Gleichung 5.14 berechnet. Die Dicken der Messkörper betragen  $1,1 \pm 0,2$  mm. Eine Übersicht der Mess- und Rechenergebnisse zeigt Abbildung 5.21.

Es können folgende Ergebnisse abgelesen werden:

- In Polycarbonat extrusionstechnisch eingebrachte Kohlefasern dämpfen elektromagnetische Wellen. Ihre alleinige Wirksamkeit ist jedoch gering.
- In Polycarbonat durch Schmelzextrusion homogen eingearbeitete einwandige Kohlenstoffnanoröhren aus dem Laserablationsprozess zeigen bei 7,5 Gew.% kein Dämpfungsverhalten.
- In den Tripelkompositen aus PC/SWCNT/CF lässt sich ab bestimmten Füllgraden eine effektivere Dämpfung erkennen.
- Coagulierte PC/SWCNT-Komposite dämpfen im Vergleich zu den schmelzextrudierten Proben effektiver. Ein 3 mm starkes, coaguliertes Komposit mit 7,5 Gew. % ArcD-SWCNTs kommt auf 27 dB.
- Lamine überzeugen mit großen Dämpfungswerten bei geringen Röhrenfraktionen. Bei zirka 6,7 Gew.% ArcD-SWCNTs liegt die an einem 1,1 mm starkem Probenkörper gemessene Schirmung bei 13,5 dB, bei einem Laminat mit nur 5,4 Gew. % LA-SWCNTs sogar bei 30 dB. Übertragen auf eine 3 mm Probe bedeutet das eine Dämpfung von 27 beziehungsweise 47 dB.

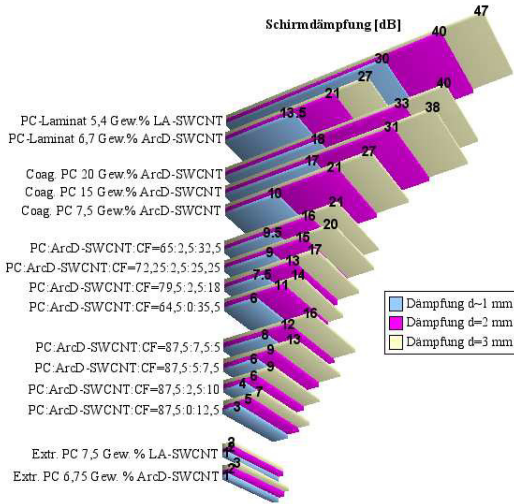


Abbildung 5.21: Übersicht zur elektromagnetischen Schirmdämpfung im Fernfeld verschiedener PC-Komposite bei unterschiedlichen Materialstärken.

Anhand der Ergebnisse kann postuliert werden, dass eine bessere Konnektivität des Füllmaterials eine höhere Schirmwirkung erzielt. In den Coagulationskompositen existieren großflächige, zusammenhängende Nanoröhren-Agglomerate, die offensichtlich in dem Matrixsystem bessere Schirmungseigenschaften bieten als die in der Schmelzextrusion homogener verteilten Röhren. Durch die gezielt flächige Realisierung von Nanoröhren-Agglomeration in der Lamination konnte die höchste Schirmwirkung gemessen werden. Die Hypothese in Abschnitt 5.3.2, dass sich die Nanoröhren an den Kohlefasern ausrichten, kann durch die Beobachtungen bei der elektromagnetischen Schirmung unterstützt werden. Die Schirmwirkung der reinen PC/CF-Komposite konnte durch die Zugabe einer dritten Phase, den Kohlenstoffnanoröhren verbessert werden. Dabei wurde der Gesamtfülleranteil im Komposit gehalten oder minimiert. Während die Schirmung in dem 3 mm starken Komposit PC : ArcD-SWCNT : CF = 87,5 : 0 : 12,5 zum Beispiel lediglich 7 dB beträgt, erreicht sie bei gleichem Gesamtfülleranteil mit PC : ArcD-SWCNT : CF = 87,5 : 7,5 : 5 schon 21 dB. Die Schirmung ist hier auch höher als bei 64,5 : 0 : 35,5, obwohl sich der Gesamtfülleranteil in etwa auf das Dreifache beläuft. Es kann somit festgehalten werden, dass einwandige Kohlenstoffnanoröhren in Polycarbonat in Abhängigkeit von Füllgrad, Reinheit und besonders morphologischer Orientierung elektromagnetische Wellen gut dämpfen. Die Tabelle 5.8 bietet noch eine Übersicht über die erzielten Schirmwerte in verschiedenen Schirmmaßen. Demnach ist eine Abschwächung der Feldstärke um 99,55% im PC-Laminat mit 5,4 Gew.% LA-SWCNT erreichbar, was einer Leistungsreduktion von 99,998% entspricht.

## 5.4 Wärmeleitfähigkeit in Polycarbonat-Kompositen

Innerhalb eines Festkörpers beruht die Wärmeleitfähigkeit auf den vier Transportmechanismen Elektronenanregung und -leitung, Gitterschwingungen (Phononen), elektromagneti-

Komposit	$a$ [dB]	$Q = 10^{\frac{a}{20}}$	$\frac{H_0}{H} = \frac{1}{Q} = 10^{-\frac{a}{20}}$	$\frac{P_0}{P_L} = 10^{\frac{a}{10}}$	AF [%] = $100 - \frac{100}{Q}$	AL [%] = $100 - \frac{100}{\frac{P_0}{P_L}}$
Extr. PC 7,5 Gew.% LA-SWCNT	2	0,794	1,26	1,58	20,57	36,904
PC:SWCNT:CF = 87,5 : 0 : 12,5	7	0,447	2,24	5,01	55,33	80,047
PC:SWCNT:CF = 87,5 : 2,5 : 10	9	0,355	2,82	7,94	64,52	87,411
PC:SWCNT:CF = 87,5 : 5 : 7,5	13	0,224	4,47	$2,00 \cdot 10^1$	77,61	94,988
PC:SWCNT:CF = 87,5 : 7,5 : 5	16	0,158	6,31	$3,98 \cdot 10^1$	84,15	97,488
PC:SWCNT:CF = 64,5 : 0 : 35,5	14	0,200	5,01	$2,51 \cdot 10^1$	80,05	96,019
PC:SWCNT:CF = 79,5 : 2,5 : 18	17	0,141	7,08	$5,01 \cdot 10^1$	85,87	98,005
PC:SWCNT:CF = 72,25 : 2,5 : 25,25	20	0,100	$1,0 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^2$	90,00	99,000
PC:SWCNT:CF = 65 : 2,5 : 32,5	21	0,089	$1,12 \cdot 10^1$	$1,26 \cdot 10^2$	91,09	99,206
Coag. PC 7,5 Gew.% ArcD-SWCNT	27	0,045	$2,24 \cdot 10^1$	$5,01 \cdot 10^2$	95,53	99,800
Coag. PC 15 Gew.% ArcD-SWCNT	38	0,013	$7,94 \cdot 10^1$	$6,31 \cdot 10^3$	98,74	99,984
Coag. PC 20 Gew.% ArcD-SWCNT	40	0,010	$1,00 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^4$	99,00	99,990
PC-Laminat 6,7 Gew.% ArcD-SWCNT	27	0,045	$2,24 \cdot 10^1$	$5,01 \cdot 10^2$	95,53	99,800
PC-Laminat 5,4 Gew.% LA-SWCNT	47	0,004	$2,24 \cdot 10^2$	$5,01 \cdot 10^4$	99,55	99,998

Tabelle 5.8: Umrechnung der Schirmdämpfung  $a$  [dB] an 3 mm dicken Probenkörpern in verschiedene Schirmungsmaße: Schirmfaktor  $Q$ , Feldgröße  $\frac{1}{Q}$ , Energiegröße  $\frac{P_0}{P_L}$  sowie die relative Abschwächung der Feldstärken AF und der Leistungen AL in Prozent.

sche Strahlung und magnetische Anregung, wobei sich die Gesamtwärmeleitfähigkeit additiv ergibt. Der letztgenannte Mechanismus ist bei der Betrachtung der Wärmeübertragung in PC/SWCNT-Kompositen bedeutungslos. Bei Materialien, die über ein freies *Elektronengas* verfügen, wie Metalle oder Legierungen, ist die Energieweitergabe über Elektronen besonders ausgeprägt. Da Graphit ebenfalls einen metallischen Charakter hat, steuert dieser Mechanismus zu den theoretischen erreichbaren  $3000 - 6000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  in Kohlenstoffnanoröhren einen erheblichen Beitrag bei. Zusätzlich wirken Phononen über das Kohlenstoffgitter. Phononen wirken auch im amorphen Polycarbonat, hier besonders intramolekular ausgeprägt entlang der Molekülstränge. Diese Schwingungen werden über chemische und physikalische Sekundärbindungen intermolekular weitergegeben.

Die erreichbare Wärmeleitfähigkeit eines isolierenden Matrixsystems durch die Zugabe eines leitenden Füllers lässt sich anhand von *Mischungsregeln* theoretisch abschätzen. Tabelle 5.10 listet dazu Gleichungen entsprechender analytischer Modelle auf.

Diese Mischungsregeln scheinen jedoch für PC/SWCNT-Komposite nicht anwendbar zu sein. Abbildung 5.22 zeigt neben den gemessenen Leitfähigkeitswerten die nach Tabelle 5.10 errechneten Modellwerte. Den Messdaten zu Folge lässt sich die per Laserblitz (vgl. Abschnitt 7.2.2) bestimmte Leitfähigkeit im Wärmetransport über die Zugabe von SWCNTs (und CF) erhöhen. Die dabei eintretende Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit

kommt jedoch den Erwartungen in Angesicht eines Füllers mit einer theoretischen Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{W(F)} = 6000 \text{ W/(mK)}$  bei SWCNTs nicht nach. Das beobachtete Leitungsverhalten dieser Komposite kann mit den existierenden theoretischen Modellen nicht beschrieben werden. Im Fall des in Abbildung 5.22 aufgetragenen Lewis-Nielsen-Modells wurde nach Nielsen (1974) der Parameters  $p_m = 0,52$  für eine dreidimensionale und willkürliche Verteilung von Stäbchen in einer Matrix angenommen. Der Parameter  $p_m$  ist dabei die maximal zulässige Dichtefraktion eines Füllers in einer Matrix. Sie definiert das Verhältnis zwischen dem wahren Volumen der Füllerpartikel und dem Volumen, das durch die Partikel bei maximaler Packungsdichte okkupiert erscheint. Eine Kurvenapproximation der Punktwerte für die schmelzextrudierten PC/ArcD-SWCNT- und PC/LA-SWCNT-Komposite ergibt  $A_{LN} \sim 3,8$ . Mit dem so ermittelten  $A_{LN}$  scheint das Lewis-Nielsen-Modell nur für geringe Füllgrade näherungsweise zu stimmen. Denn das Setzen des Parameters  $p$  mit  $p = p_m = 0,52$  in der Lewis-Nielsen-Gleichung ergibt eine theoretische Leitfähigkeit von  $\lambda_W \approx 3878 \text{ W/(mK)}$  im Komposit, die, wie weiter unten gezeigt, jedoch auch nicht im *Bucky Paper*, also bei 100% SWCNTs, erreicht werden konnte.

Modell	Beziehung	Gleichung
Parallel	$\lambda_W = p \cdot \lambda_{W(F)} + (1 - p) \cdot \lambda_{W(M)}$	(5.15)
Seriell	$\lambda_W = \left( \frac{p}{\lambda_{W(F)}} + \frac{1-p}{\lambda_{W(M)}} \right)^{-1}$	(5.16)
Geometrisches Mittel	$\lambda_W = \lambda_{W(F)}^p \cdot \lambda_{W(M)}^{(1-p)}$	(5.17)
Maxwell	$\lambda_W = \frac{2 \cdot \lambda_{W(M)} + \lambda_{W(F)} - 2p \cdot (\lambda_{W(M)} - \lambda_{W(F)})}{2 \cdot \lambda_{W(M)} + \lambda_{W(F)} + p \cdot (\lambda_{W(M)} - \lambda_{W(F)})} \cdot \lambda_{W(M)}$	(5.18)
Cheng-Vachon	$\lambda_W = \left[ \frac{1-B_{CV}}{\lambda_{W(M)}} + (4\Delta^2 + 4 \cdot \lambda_{W(M)}\lambda_{W(F)}B_{CV})^{-\frac{1}{2}} \cdot \ln \frac{\sqrt{\lambda_{W(M)}B_{CV}\Delta + \sqrt{B_{CV}\Delta}}}{\sqrt{\lambda_{W(M)} + B_{CV}\Delta - \sqrt{B_{CV}\Delta}}} \right]^{-1}$ <p style="text-align: center;">mit <math>\Delta = \lambda_{W(F)} - \lambda_{W(M)}</math> und <math>B_{CV} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot p</math></p>	(5.19)
Lewis-Nielsen	$\lambda_W = \lambda_{W(M)} \cdot \frac{1 + (A_{LN} - 1) \cdot B_{LN} \cdot p}{1 - \Psi \cdot B_{LN} \cdot p}$ <p style="text-align: center;">mit <math>\Psi = 1 + p \cdot (1 - p_m) \cdot p_m^{-2}</math> und <math>B_{LN} = \frac{\lambda_{W(F)} \cdot \lambda_{W(M)}^{-1} - 1}{\lambda_{W(F)} \cdot \lambda_{W(M)}^{-1} + A_{LN} - 1}</math></p>	(5.20)

Tabelle 5.10: Mischungsregeln (Batzer 1985; Maxwell 1873; Cheng u. Vachon 1970; Lewis u. Nielsen 1970; Nielsen 1974) zur theoretisch erreichbaren Wärmeleitfähigkeit eines schlecht leitenden Matrixmaterials durch die Zugabe eines besser leitenden Füllers.

Bei den coagulierten PC/SWCNT-Kompositen ist aufgrund des Herstellverfahrens und der sich dadurch ergebenden Morphologie (vgl. Abschnitt 5.2) das Leitungsverhalten sehr unste-  
tig. Die PC/CF-Komposite mit geringen oder gar keinen SWCNT-Anteilen erreichen in Be-  
zug auf den Gesamtüllgrad eine Wärmeleitfähigkeit, die unter der von reinen PC/SWCNT-  
Kompositen liegt. Da die Wärmeleitfähigkeit von Kohlefasern maximal der von reinem  
Grafit entsprechen kann (nach Tabelle 5.4 beträgt sie  $170 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), wurde dieses Ver-  
halten erwartet, sollten keine Synergieeffekte im Wärmetransport zwischen beiden Füllern  
auftreten.

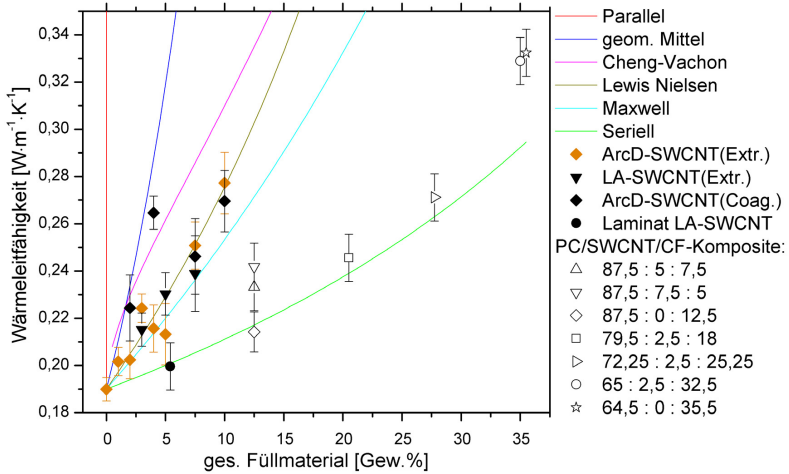


Abbildung 5.22: Gemessene Wärmeleitfähigkeiten von PC-Kompositen und nach Tabelle 5.10 berechnete Wärmeleitmodellen mit  $\lambda_{W(M)} = 0,19 \text{ W/(mK)}$  und  $\lambda_{W(F)} = 6000 \text{ W/(mK)}$ . Den Erwartungen, dass sich die Komposite mit SWCNT aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit gemäß des parallelen Modells oder mindestens nach dem geometrischen Mittel verhalten, konnte nicht entsprochen werden.

Folgende Hypothesen können zur Erklärung der geringen Wärmeleitfähigkeit in PC/SWCNT-Kompositen angeführt werden:

1. Die theoretischen 3000 beziehungsweise 6000  $\text{W/(mK)}$  können aufgrund der extrem großen spezifischen Oberflächen von Kohlenstoffnanoröhren nicht erreicht werden. Die Oberflächen führen schon innerhalb einer Nanoröhre überwiegend zu einer Abgabe der Wärme durch Strahlung. Der Wärmetransport über Phononen und Elektronen spielt somit nur eine untergeordnete Rolle. Zu diesem Ergebnis kommt auch eine Gruppe um Ray H. Baughman (Aliv u. a. 2006).
2. Bei unmittelbarer gegenseitiger Berührung der SWCNTs ist die Kontaktfläche sehr klein, so dass nach  $R_W = (\alpha_W \cdot A)^{-1}$  ein sehr hoher thermischer Widerstand für die Phononen- und Elektronenleitung existiert.

3. Die Benetzung der Kohlenstoffnanoröhren mit dem Matrixsystem ist unzureichend, so dass die Wärme nur schlecht übertragen werden kann.
4. Bei einer guten Benetzung der SWCNTs durch das in diesem Fall amorphe Matrixsystem werden die Gitterschwingungen derart gedämpft und schlecht weitergegeben, dass ein hoher thermischer Widerstand besteht.

Um die nur leichte Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit nach der Zugabe von SWCNTs in das Polycarbonat zu erklären, wurden thermische Leitfähigkeitsmessungen an dichten Netzwerken, sogenannten *Bucky Papers* (vgl. Abschnitt 7.1.6), durchgeführt. Überraschenderweise konnten an diesen zirka 60 – 100  $\mu\text{m}$  dicken Messobjekten nur 5–6  $\text{W}/(\text{mK})$  gemessen werden, was weit unterhalb der theoretischen 6000  $\text{W}/(\text{mK})$  liegt. Somit ist keine Korrelation zwischen den gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerten in PC/SWCNT-Kompositen und den Modellen in Tabelle 5.10 unter Annahme von  $\lambda_{W(F)} = 6000 \text{ W}/(\text{mK})$  möglich. Fazit: Unter Berücksichtigung der 5–6  $\text{W}/(\text{mK})$  in *Bucky Papers* aus 100% SWCNTs kann daher auch nur eine moderate Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in einem Matrixsystem wie PC erreicht werden.

## 5.5 Mechanische Analyse der PC-Komposite

### 5.5.1 Zugeigenschaften von PC/Kohlenstoffnanoröhren-Kompositen

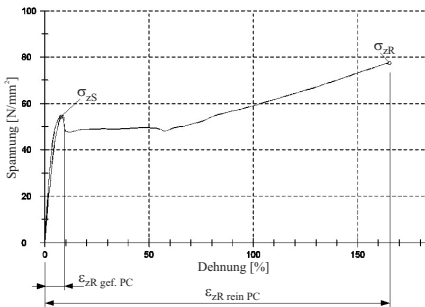


Abbildung 5.23: Zugversuch von reinem Polycarbonat und Polycarbonat mit Kohlenstoffnanoröhren aus der Laserablation. Reines PC weist einen sehr ausgeprägten Streckbereich  $\epsilon_{zR}$  auf. Durch die Zugabe von Füllern versprödet das Material. Die wichtigen mechanischen Kennwerte Streckfestigkeit  $\sigma_{zS}$  und Reißfestigkeit  $\sigma_{zR}$  sind in der Zugkurve des reinen PC gekennzeichnet.

Aus dem Zugversuch lassen sich die für den technologischen Einsatz bedeutende Steifigkeit und Festigkeit eines Materials bestimmen. Als mechanischer Grundversuch erlaubt dieser, neben Aussagen zum Festigkeitsverhalten, auch qualitative Angaben zum Deformationsverhalten bei quasistatischer Beanspruchung. Er stellt mit seiner uniaxialen Zugbelastung und der daraus resultierenden homogenen Spannungsverteilung über den Probenquerschnitt bei gleichzeitigem Ausschluss von geometrischen Imperfektionen jedoch den einfachsten Belastungsfall dar. Abbildung 5.23 zeigt einen Vergleich zwischen reinem Polycarbonat und Polycarbonat mit Kohlenstoffnanoröhrenanteilen. Zu erkennen ist die Abnahme der Dehnfähigkeit (Versprödung) des Materials durch die Zugabe von SWCNTs. Der ausgeprägte Streckbereich des reinen PC endet vor dem Bruch nach einem weiteren Anstieg der Zugspannung. Diese Zunahme der Spannung wird durch die verstreckten Polymerketten verur-

sacht. Der Verstreckungsvorgang läuft bis zur weitgehenden Parallel-Orientierung der Kettenmoleküle ab. Diese Orientierung bewirkt einen erneuten Spannungsanstieg mit weiterer Dehnung bis zum Erreichen der maximalen Reißfestigkeit. Hierauf erfolgt der Bruch. Durch die Zugabe von SWCNTs kommt es schon vor dem Erreichen der Kettenversteifung zum Versagen des Werkstoffs. Die Abbildung 5.24 zeigt die im Zugversuch ermittelten E-Moduli

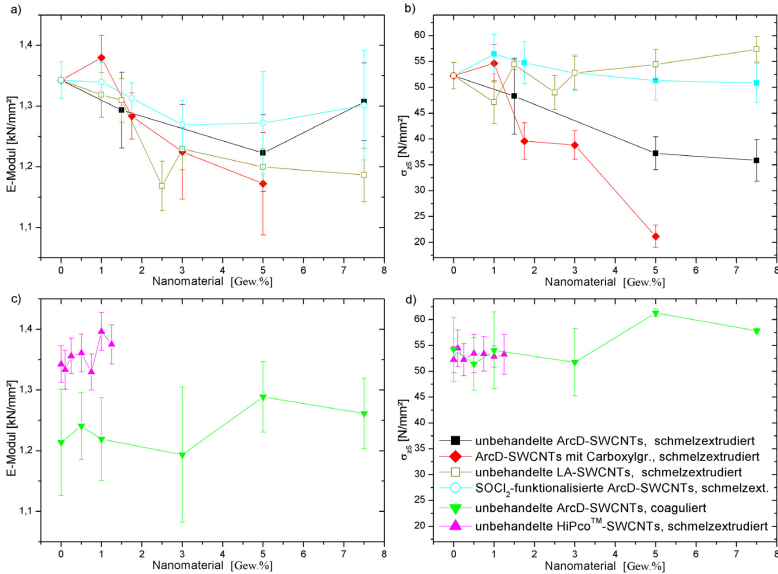


Abbildung 5.24: E-Moduli und Streckfestigkeiten  $\sigma_{25}$  der PC/SWCNT-Komposite. Entgegen der Annahme, eine hochgradige Verbesserung der mechanischen Streckfestigkeit von PC durch die Zugabe von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren zu erzielen, ist bei den Verbunden aus unbehandelten beziehungsweise carboxylierten ArcD-Material und PC ein gegensätzlicher Trend abzulesen. Ein leicht positives Verhalten zeigen die coagulierten und die mit  $\text{SOCl}_2$ -funktionalisierten ArcD-Röhren gefüllten Komposite, sowie die schmelzextrudierten Komposite mit HiPco<sup>TM</sup>- und LA-SWCNTs. Eine ausgeprägte Erhöhung von E kann nicht beobachtet werden.

und Streckfestigkeiten. Offensichtlich kommt es durch die Zugabe von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in Polycarbonat nicht zu der erwarteten hohen mechanischen Verstärkung. Allgemein kommen dafür nach Berücksichtigung der morphologischen Untersuchungen in Abschnitt 5.2 als Ursache

- ein Bruch der Nanoröhren,
- ein Abgleiten der Nanoröhren voneinander und
- ein Herausgleiten der Nanoröhren aus dem Matrixsystem (PC) aufgrund geringer Adhäsion

in Betracht. Maßgeblich für die mangelnde mechanische Performanz dürfte jedoch das Abgleiten der SWCNTs aus dem Matrixsystem sein. Folglich agieren die eingebrachten Kohlenstoffnanoröhren nicht als verstärkendes Element, sondern, aufgrund mangelnder Lastübertragung zwischen den beiden Komponenten, als *Löcher*.

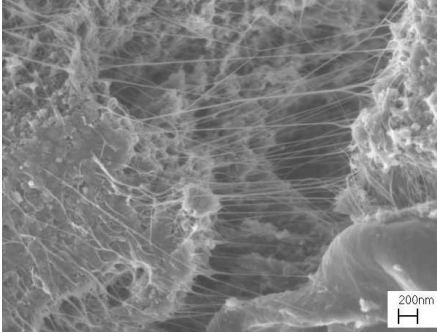


Abbildung 5.25: *Bruchkante eines PC/SWCNT-Komposits. Die REM-Aufnahme zeigt Bündel von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, die offensichtlich aus dem Matrixmaterial herausgezogen wurden. Ein gegenseitiges Abgleiten von Nanoröhren eines Bündels kann dabei nicht ausgeschlossen werden.*

Im Vergleich zu den Kompositen mit unbehandelten beziehungsweise carboxylierten ArcD-SWCNTs, verringern HiPco<sup>TM</sup>-, laserablatierte und mit SOCl<sub>2</sub> funktionalisierte SWCNTs die Streckfestigkeit nicht. Dieses Verhalten ist mit der unterschiedlichen Morphologie der Füllmaterialien und ihrer Reinheit, sowie mit der Morphologie des sich ergebenden Verbundes begründbar. HiPco<sup>TM</sup>-Nanoröhren lassen sich längenmäßig zwischen den ArcD- und den Laserablationsröhren einordnen, bilden aber im Gegensatz zu diesen viel dünnere und unregelmäßigere Bündelstrukturen. Dadurch besitzen sie in der Polymermatrix ein anderes Dispersionsverhalten. Die sich in der Matrix nun ergebende Struktur erlaubt daher auch eine vorteilhaftere Lastverteilung bei mechanischer Belastung. Ob die typisch größere Defektdichte an CVD-Röhren in Hinblick auf potentielle Andockpunkte zwischen Röhre und Polymer einen Einfluss hat, kann nicht zweifelsfrei festgestellt werden.

Die hier verwendeten Laserablationsröhren sind reiner als ArcD-Röhren. Außerdem sind sie im Vergleich zu den verwendeten HiPco<sup>TM</sup>- beziehungsweise ArcD-Nanoröhren mit 8-18  $\mu\text{m}$  bedeutend länger (vgl. Tabelle 7.2). Aufgrund dieser Länge kann ihnen ein besseres Adhäsionsverhalten zur Matrix und innerhalb eines SWCNT-Bündels zugeschrieben werden, was neben der höheren Chargenreinheit den leicht positiven Trend in der Streckfestigkeit erklären kann.

Die ArcD-Röhren mit Carboxylgruppen schneiden bei den Komposit-Zugversuchen im E-Modul und in der Streckfestigkeit schlechter ab als die unbehandelten Lichtbogenröhren. Grund dafür können die während des Trockenoxidierens in heißer Luft teilweise verbrannten SWCNTs sein. Bei dieser Funktionalisierung ist ein Teil des unerwünschten amorphen Kohlenstoffs verbrannt, was die Reinheit einer SWCNT-Probe erhöht. Jedoch können bei den hohen Temperaturen im Luftsauerstoff auch die Kohlenstoffnanoröhren durch die Wirkung der Katalysatorpartikel angegriffen werden. In diesem Fall würde sich die Qualität des Röhrenmaterials verschlechtern, obwohl sich die, mit den Methoden in Abschnitt 7.1, messbare Reinheit verbessert. Das gilt insbesondere für den elektrischen Charakter. Die oxidierten und defektreichen Röhren leiten weiterhin den elektrischen Strom sehr gut. In einem Matrixsystem wie PC kann zudem die elektrische Perkolationschwelle früher erreicht werden,



da volumenmäßig mehr teiloxydierte SWCNTs bei gleichem gewichtsmäßigem Füllgrad im Vergleich zu unbehandelten Röhren zugeführt werden.

Gegenüber dem PC-Komposit mit unbehandeltem Lichtbogenmaterial liegt bei dem coagulierten Material in  $E$  und  $\sigma_{zS}$  ein kleiner positiver Trend vor. Der Auslöser hierfür dürfte rein morphologischer Natur sein, da für beide Komposite das gleiche Röhrenmaterial benutzt wurde. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen (vgl. Abschnitt 5.2.1) sind in den coagulierten Kompositen große zusammenhängende Einphasengebiete auszumachen. Wahrscheinlich bilden diese großen SWCNT-Agglomerate im PC feste *Anker*, die ein Abgleiten unterbinden und einen besseren Lasttransfer als im schmelzextrudierten Material zulassen. Zu beachten ist, dass die Komposite der Ausfällmethode trotz positivem Trend bei steigenden Füllgraden ein geringerer E-Modul als die schmelzextrudierten Polycarbonatverbunde haben (vgl. Abbildung 5.24). Mögliche Ursachen sind das Herstellverfahren selbst, also die Ausfällmethode, und eventuelle Lösungsmittelrückstände im Kompositgefüge. Die  $\text{SOCl}_2$ -funktionalisierten ArcD-SWCNTs verfügen in der Schmelzextrusion über ein äußerst schlechtes Dispersionsverhalten. Es bilden sich relativ große globulare Agglomerate. Die zur Referenz nahezu gleichbleibende Streckfestigkeit dieses PC-Komposits kann daher entsprechend dem Verhalten der coagulierten Komposite erklärt werden (vgl. Abbildung 5.24 b)).

### 5.5.2 Zugeigenschaften von PC/Kohlenstoffnanoröhren/Kohlefaser-Kompositen

Aufgrund der ausbleibenden hohen mechanischen Verstärkung von PC/SWCNT-Kompositen mit natürlichen und funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren wurden Versuchsreihen mit Tripelkompositen initiiert. Neben Polycarbonat und einwandigen Nanoröhren wurde dabei eine dritte Komponente, Kohle- beziehungsweise Carbonfasern (CF), dem Werkstoffsystem zugeführt. Bei der Herstellung der Tripelkomposite musste aus technologischen Gründen ein anderer Extruder (Rheomex PTW 16/25D, Haake), und wegen der Verfügbarkeit, ein anderes Polycarbonat (Makrolon 2805, Bayer Materialscience) verwendet werden. In dem ersten Ansatz wurde der Gesamtfülleranteil mit 12,5 Gew.% konstant gehalten, der sich auf SWCNT und CF aufteilt. Die Graphen in Abbildung 5.26 repräsentieren die gemessenen E-Moduli, Streckfestigkeiten  $\sigma_{zS}$  und Bruchfestigkeiten  $\sigma_{zR}$ . Die Ergebnisse zeigen, dass schon kleine Mengen an Kohlefasern den mechanischen E-Modul des PC/SWCNT-Verbundes erhöhen.

Die erste Versuchsreihe mit lediglich 12,5 Gew.% Fülleranteil und die erreichten mechanischen Werte motivierten zu einem neuen Anlauf mit höheren Füllgraden, mit dem Ziel einer eindeutigen Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit. Die folgende Versuchsreihe (vgl. Abbildung 5.27) beinhaltet einen lichtbogentechnisch synthetisierten Nanoröhrenanteil von nur 2,5 Gew.%. Diese Nanoröhrenmenge wurde aufgrund der festgestellten elektrischen Perkolationschwelle (vgl. Abschnitt 5.3.1) im Zweiphasensystem als zweckmäßig gefunden. Der Kohlenfaseranteil beträgt 18 bis 35,5 Gew.%. Da hier eine *Masterbatch*-Technologie zum Einsatz kam und eine Schädigung des reinen Polymers bei mehrmaliger Extrusion nicht auszuschließen war, wurde eine mehrmalige Schmelzextrusion von reinem Polycarbonat für die Funktion als zweite Referenz durchgeführt. Genaueres zum Vorgehen ist in Abschnitt 6.2.4 beschrieben. Abbildung 5.27 stellt die Versuchsergebnisse vor. Deutlich ist ein Anstieg des E-Moduls und der Streckfestigkeit zu beobachten.

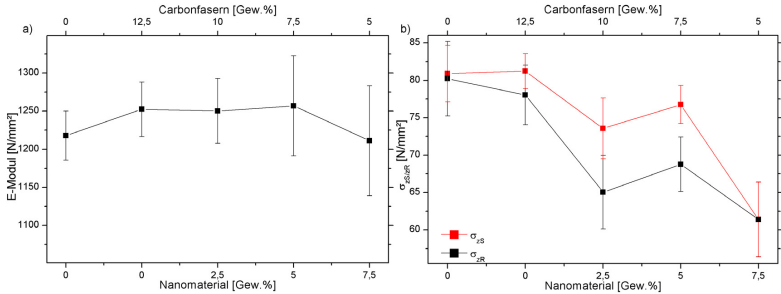


Abbildung 5.26: E-Moduli a) und Zugfestigkeiten b) der Tripelkomposite PC:SWCNT:CF bei unterschiedlichen SWCNT:CF-Verhältnissen. Der Gesamtfilleranteil von 12,5 Gew.% wurde stets konstant gehalten.

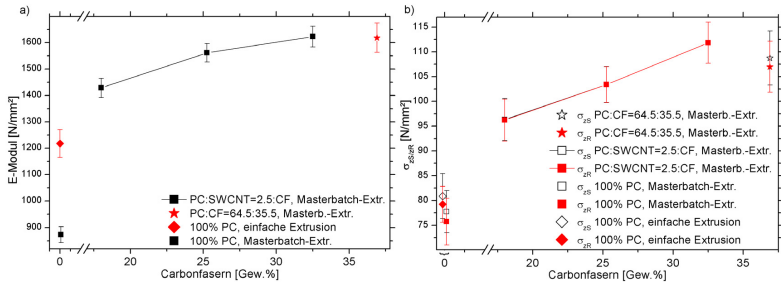


Abbildung 5.27: Tripelkomposite mit 2,5 Gew.% ArcD-SWCNTs und hohem Kohlefasergehalt. Eine Verbesserung der mechanischen Werte ist klar zu erkennen. Die  $\sigma_{zS}$ - und  $\sigma_{zR}$ -Werte des PC/SWCNT(= 2,5Gew.)/CF-Komposits sind in der Abbildung b) deckungsgleich.

### 5.5.3 Dynamisch mechanische Analyse (DMA) von PC/SWCNT-Kompositen

Während die klassischen Zug-/Spannungsmessungen in Abschnitt 5.5.1 in der Lage sind, statische mechanische Charakteristika aufzunehmen, bietet die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) die Möglichkeit, zeitvariante Deformationen aufzuzeichnen. Zu den besonders zeitvarianten Werkstoffen gehören Polymere. Mittels der DMA kann das elastische Verhalten und das Dämpfungsverhalten bei dynamischer Beanspruchung in Abhängigkeit von der Frequenz oder der Temperatur gemessen werden. Der statische E-Modul kann nicht aus dem dynamischen E-Modul  $E'$  (Speichermodul) berechnet werden.

Abbildung 5.28 zeigt das DMA-Verhalten von PC/SWCNT-Kompositen in der Zugkonfiguration. Während die schmelzextrudierten Komposite mit unbehandeltem Lichtbogenmaterial (ArcD) eine deutlich fallende Tendenz in  $E'$  vorweisen, liegen die  $E'$ -Werte des coagulierten Materials oberhalb ihrer Referenz. Das schmelzextrudierte Polycarbonat mit Lasermaterial (LA) liegt knapp oberhalb der Referenz der schmelzextrudierten Kunststoff-

fe, während sich die Lagen der LA-Messkurven kaum unterscheiden. Die Tendenzen der DMA-Messungen von  $E'$  korrelieren weitgehend mit den Ergebnissen des E-Moduls aus dem Zugversuch (Abschnitt 5.5.1). An dieser Stelle sei vermerkt, dass die Glasübergangstemperatur  $T_G$ , die auch in DMA-Messungen bestimmbar ist, aus den vorliegenden Messergebnissen nicht zuverlässig abgelesen werden kann. Grund dafür ist die Anordnung des Temperaturfühlers in der verwendeten DMA-Anlage, die bei der Zugkonfiguration relativ undefiniert ist. Somit ist ein Vergleich mit den  $T_G$ -Werten aus Abschnitt 5.2.3 hier nicht möglich.

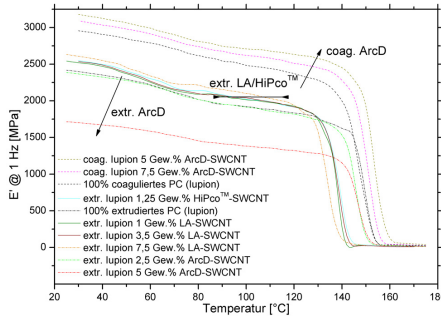


Abbildung 5.28: DMA-Messungen von PC/SWCNT-Kompositen gegenüber einer Schmelzextrusions- und einer Coagulationsreferenz. Das extrudierte PC/ArcD-SWCNT-Komposit zeigt wie in den Zugversuchen eine deutlich fallende Tendenz. Die Coagulationsproben residieren oberhalb ihrer Referenzprobe. Die  $E'$ -Kurven der Komposite mit Laser- und HiPco<sup>TM</sup>-Material liegen knapp oberhalb der Schmelzextrusionsreferenz. Variationen im Füllerteils beeinflussen die Lagen der LA- $E'$ -Kurven kaum.

#### 5.5.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA) von PC/SWCNT/CF-Kompositen

Im Gegensatz zu den Messungen der Bikomposite in Abschnitt 5.5.3 wurde bei den Tripelkompositen nicht die DMA-Zugapparatur, sondern der Biegeaufbau benutzt. Hier ist der Temperaturfühler auch in einer Weise positioniert, dass die Tendenz der Glasübergangstemperatur  $T_G$  qualitativ für wahr angenommen werden kann. Die als Wendepunkte der DSC-Kurven ermittelbaren Glasübergangstemperaturen entsprechen nicht exakt denen der DSC (vgl. Abschnitt 5.2.3). Gründe hierfür sind eine andere Heiz- und Kühlrate, die Frequenzabhängigkeiten von Phasenumwandlungen und die mechanischen Einschränkungen des DMA-Prinzips für die Messung von  $T_G$ . Die mechanischen Messergebnisse in der Abbildung 5.29 korrelieren mit den Zugergebnissen aus Abschnitt 5.5.2 und zeigen steigende  $E'$ -Moduli.

#### 5.5.5 Härtebestimmung von PC/SWCNT-Kompositen

Unter der Härte eines Werkstoffs versteht man den mechanischen Widerstand, den der Werkstoff dem Eindringen eines anderen härteren Körpers entgegensetzt. Die Abbildung 5.30a) zeigt die Abhängigkeit der Vickershärte von PC/SWCNT-Kompositen über dem Füllerteil. Abbildung 5.30b) bietet einen Vergleich zwischen dem unbehandelten ArcD-SWCNT-Material aus a), einen mit Carboxylgruppen funktionalisiertem ArcD-SWCNT-Material und zu einem PC-Komposit mit Carbon Black. Das Kohlenstoffnanoröhrenausgangsmaterial stammt jeweils aus der gleichen Charge. Allgemein ist eine Steigerung der

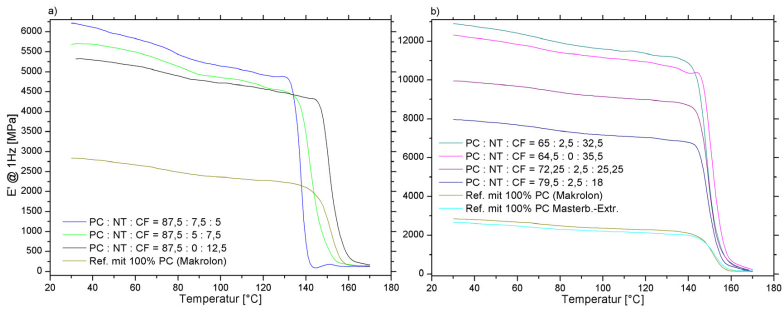


Abbildung 5.29: Biege-DMA an Tripelkompositen aus PC/SWCNT/CF. Wie auch schon in den Zugversuchen ( $E$ ,  $\sigma_{zS}$ ,  $\sigma_{zR}$ ) beobachtet, beruht die mechanische Verstärkung der Tripelkompositen, hier im Speichermodul  $E'$ , ausschließlich auf der Wirkung der Carbonfasern und nicht auf der der ArcD-SWCNTs.

Härte durch die Zugabe von Kohlenstoffnanoröhren erkennbar. Der Vergleich mit Leitruß, hier Carbon Black CB XC-72 von Cabot, legt jedoch nahe, dass für eine reine Härtesteigerung die Applikation von Leitruß gegenüber SWCNTs vorteilhafter ist. Dies gilt jedenfalls für Füllermengen unter 10 Gew.%. Die Funktionalisierungen der SWCNTs durch  $\text{SOCl}_2$  (in den Abbildungen 5.30 nicht dargestellt) hatte ebenso wenig Erfolg, die Vickershärte des Kompositos verstärkt zu erhöhen, wie die Funktionalisierung durch Carboxylgruppen. Offensichtlich ist die Struktur beziehungsweise das Dispersionsverhalten des Cabot Leitrußes bei kleinen Füllermengen gegenüber einwandigen Kohlenstoffnanoröhren vorteilhafter.

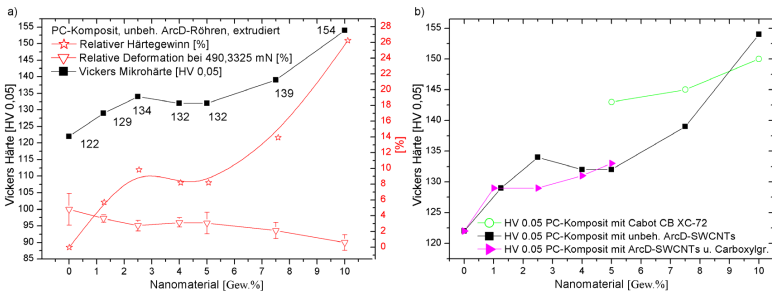


Abbildung 5.30: Härtebestimmung nach Vickers für PC-Komposite mit unbehandelten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, a), sowie für PC-Komposite mit Leitruß (Cabot CB XC-72) und funktionalisierten ArcD-SWCNTs, b). Bei Füllerkonzentrationen unter 10 Gew.% ist die Wirkung des Leitrußes auf die Vickershärte (HV) größer als die von einwandigen Nanoröhren. Ein Einfluss der durchgeführten Funktionalisierungen kann nicht belegt werden.

### 5.5.6 Härtebestimmung von PC/SWCNT/CF-Kompositen

Für die Härtemessung der Tripelkomposite wurde eine Universalhärteprüfmaschine verwendet. Damit wurden Universalhärte  $H_U$ , Eindringhärte  $H_{IT}$  und elastischer Eindringmodul  $E_{IT}$  simultan bestimmt. Die Abbildungen 5.31 a) und b) zeigen die Ergebnisse der Tripelkomposite mit 12,5 Gew.% Gesamtfülleranteil. Zu erkennen ist ein Anstieg der Härten  $H_U$

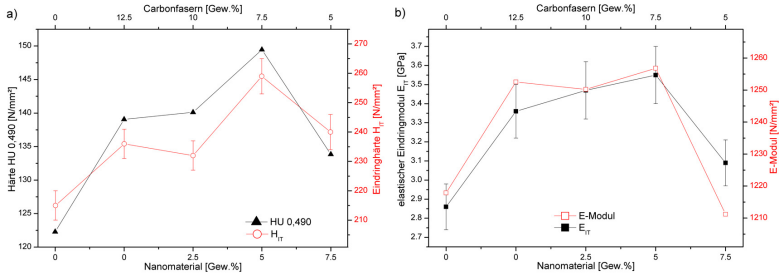


Abbildung 5.31: Werkstoffparameter der Tripelkomposite mit 12,5 Gew.% Gesamtfülleranteil, bestimmt mit der Universalhärteprüfmaschine. a) gibt die Härtewerte „ $H_U$ “ und „ $H_{IT}$ “ wieder, worauf nach ansteigenden Härtewerten bei 7,5 Gew.% ArcD-SWCNT-Anteil ein Einbrechen der Härte folgt. b) zeigt die Korrelation des elastischen Verhaltens der Komposite in der Zugmaschine, „ $E$ “, und in der Universalhärteprüfmaschine, „ $E_{IT}$ “.

und  $H_{IT}$ , sowie des elastischen Eindringmoduls  $E_{IT}$ . Dieser Anstieg setzt sich bis zu einem Nanofülleranteil von 7,5 Gew.% fort, wo er dann einbricht. Dieser Einbruch ist auch im E-Modul aus dem Zugversuch (vgl. Abschnitt 5.5.2) zu beobachten. Die Abbildung 5.31b) zeigt für den direkten Vergleich  $E_{IT}$  und  $E$ . Als Ursache kann eine Zunahme des *Löcherdefekts* oder eine Mischproblematik im Kompoundierprozess in Betracht gezogen werden. Wie

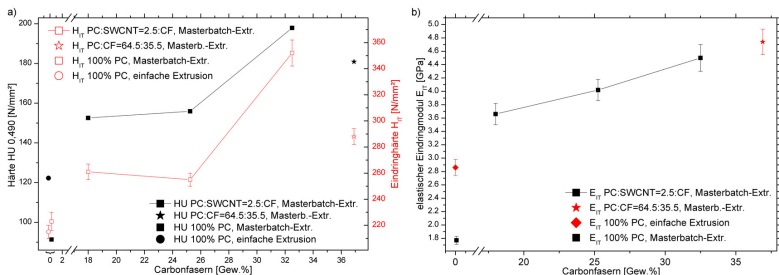


Abbildung 5.32: Härteuntersuchungen mittels Universalhärteprüfmaschine von PC/SWCNT/CF-Kompositen mit hohem CF-Anteil.

bei der ersten Versuchsreihe mit lediglich 5 bis 12,5 Gew.% CF-Anteil ist auch bei höheren Füllgraden eine Verbesserung der mechanischen Werte abzulesen (Abbildungen 5.32). Der Nanofülleranteil von 2,5 Gew.% SWCNTs fördert den Anstieg der Härten. Der Wert des elastischen Eindringmoduls  $E_{IT}$  von dem Komposit PC:SWCNT:CF = 64,5:0:35,5 liegt

zwar ohne Kohlenstoffnanoröhrenanteil über dem des SWCNT-enthaltenden Komposits PC:SWCNT:CF = 65:2,5:32,5, wie ersichtlich aus Abbildung 5.32 b), aber unter Berücksichtigung der Fehlerbalken, Compoundierdifferenzen, und der Sachlage einer geringfügig höheren Gesamtfüllerkonzentration von 0,5 Gew.% auf Seiten des SWCNT-freien Komposits, nivelliert sich der Unterschied in  $E_{IT}$ . Damit korrespondieren die  $E_{IT}$ -Werte mit den  $E$ -Werten des Zugversuchs (Abbildung 5.27) und der DMA (Abbildung 5.29b).

# Kapitel 6

## Experimenteller Teil

### 6.1 Kohlenstoffnanoröhren

#### 6.1.1 Verwendete Materialien

- Grafitstifte; C-Reinheit 99,9995%; Abmessungen  $\phi = 6,15$  mm,  $l = 152$  mm; Alfa Aesar; Nr.: 040767
- Grafit-Pulver Typ Timrex SFG6 AB-222M; Partikelgröße  $d_{90} \sim 6,5$   $\mu\text{m}$ ; TIMCAL, CH-6743 Bodio
- Nickel-Pulver; Reinheit 99+; Merck; Nr. 1.12277.0250
- Cobalt-Pulver; Reinheit 99+; Merck; Nr. 1.12211.0100
- Yttrium-Pulver; Reinheit 99,9; Aldrich; Nr. 261327-25G
- Helium, Reinheit 99,999 Vol.%
- Argon, Reinheit 99,999 Vol.%
- Wasserstoff, Reinheit 99,999 Vol.%

#### 6.1.2 Anodenpräparation für die Bogenentladung

In Grafitstiften (Alfa Aesar) wurden Löcher mit einem Durchmesser von  $\phi = 3$  mm und einer Tiefe von  $t = 100$  mm gebohrt. Die Bohrungen wurden anschließend mit einem Katalysator-Grafit-Gemisch durch Stopfen ausgefüllt. Anhand von Vorversuchen wurde für die Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in dem benutzten Krätschmer-Reaktor eine Anodenkomposition von C:Ni:Y = 98,5 at. %:1,3 at. %:0,2 at. % gewählt. Das Anodenmaterial und die präparierten Anoden wurden bis zu ihrer Benutzung in einem Exzikator trocken gelagert.

### 6.1.3 Synthese per Bogenentladung im Krätzscherreaktor

Nach dem Einbau der präparierten Anoden wurde der Reaktor verschlossen und evakuiert. Um evtl. Feuchtigkeit aus dem Reaktor besser abzuführen, wurde die Reaktorkammer während des Evakuierens über ein elektrisches Heizband aufgeheizt. Vor dem Synthesestart wurde die Anlage zwei Mal mit Helium gespült und jeweils wieder evakuiert. In der Synthese selbst brannte der Lichtbogen bei etwa 700 mbar Absolutdruck in He-Schutzgasatmosphäre bei einer Gleichspannung von 20-30 V und einem Strom von 100 A. Nach dem Abkühlen des Reaktors wurde das Nanoröhrenmaterial eingesammelt, wobei das Material der Reaktorwände, des Netzes und des Collarts (vgl. Abbildung 2.12) für die Homogenisierung (siehe Abschnitt 6.1.6) und die Kompositherstellung zusammen genommen wurde.

### 6.1.4 Targetpräparation für die Laserablation

Das im Exzikator getrocknete Targetmaterial wurde zu zirka 8 g großen Portionen abgewogen, wobei Katalysatormischungen aus C : Ni : Co = 98 : 1 : 1 [mol.%] verwendet wurden. Die Portionen wurden jeweils sorgfältig per Hand trocken vermengt und vor dem Verpressen in einem selbstgebauten Presswerkzeug bei 150°C 2 h entfeuchtet und vorgewärmt. Nach dem Pressen in einer hydraulischen Presse (Paul-Otto Weber GmbH, D-73630 Remshalden) bei 8 kN und einer Haltezeit von 15 Minuten wurde der zylindrische Pressling mit einem Durchmesser von  $\phi = 15$  mm entnommen und bis zu seiner Benutzung als Target trocken gelagert.

### 6.1.5 Synthese per Laserablation

Nach dem Einbau eines Targets in die Ablationsanlage wurde die Reaktionskammer durch eine Drehschieberpumpe evakuiert. Sobald der Absolutdruck  $10^{-2}$  bar betrug, wurde der Ofen auf Betriebstemperatur hochgeheizt. Die Drehschieberpumpe wurde fortwährend betrieben. Nach dem Erreichen der Betriebstemperatur wurden Synthesedruck und -volumenstrom eingeregelt. Mit dem Einschalten der/des Laser/s wurde die Kohlenstoffnanoröhrensynthese gestartet. Nach dem Synthesedurchlauf und nach dem Abkühlen der Reaktionskammer auf unter 250°C wurde der Atmosphärendruck in der Kammer mit Argon wieder auf Umgebungsnorm angehoben. Anschließend konnte das am Kühlfinger und das an den Wänden der anschließenden Kammerwandung haftende Nanomaterial eingesammelt werden.

### 6.1.6 Behandlung des Syntheseprodukts und seine Homogenisierung

Nach dem Absammeln (*Ernte*) des Nanomaterials ist es für die Weiterverarbeitung von Vorteil, wenn das mattenartige, kompakte Material pulverisiert wird. Zusätzlich gilt es, insbesondere bei dem Lichtbogenmaterial, Konzentrationsschwankungen an Nanoröhren durch eine umfangreiche Homogenisierung auszugleichen. Beide Zielsetzungen lassen sich durch einen zweistufigen Prozess realisieren.



1. Das Nanomaterial wird zunächst in einem handelsüblichen Küchen-Standmixer (Braun, Typ 4184) zirka 3 Minuten lang gemixt. Alternativ wird ein batteriebetriebener Milchaufschäumer (Unold Electro, Quirly Plus, Typ 8775) oder Pürierstab (Siemens, Mixino, Typ CNHR6) für das Pulverisieren/Homogenisieren kleinerer Mengen an Rohmaterial benutzt. Die Rührwendel beziehungsweise der Pürierkopf wird dabei zirka 5 Minuten in einem Behälter mit Deckel manuell geführt.
2. Im anschließenden Schritt wird das Nanomaterial in eine industrielle Taumelmischanlage (WAB AG, CH-4005 Basel, Typ T2F) gegeben, wobei die Mischbehälter für eine gute Durchmischung maximal halb gefüllt sind. Die Mischzeit beträgt 24h.

Bei SWCNT-Chargengrößen von über 200 g, die zu groß für die vorhandenen Mixeinrichtungen waren, wurden kleinere Portionen eingeteilt. Jeweils zwei Portionen wurden nun 2 Minuten lang im Standmixer miteinander homogenisiert. Das Mischergebnis wurde nun wieder in zwei Portionen aufgeteilt und später mit zwei anderen Proben auf die selbe Art und Weise homogenisiert. Der zweite Homogenisierungsschritt wurde entsprechend ausgeführt.

### 6.1.7 Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren

Als Funktionalisierung bezeichnet man das Anhängen von chemischen Gruppen an Kohlenstoffnanoröhren durch chemische Bindungen. Dabei sind Defekte im Atomgitter des Röhrchens Andockpunkte. Funktionalisierungen können einer besseren Haftung der Röhre mit der Matrix oder besonderen elektrischen Charakteristika dienlich sein. Darüber hinaus kann das Ziel einer Funktionalisierung ein besseres Dispersionsverhalten in einer Matrix sein.

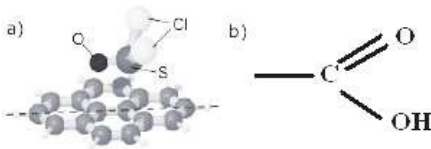


Abbildung 6.1: a) *Thionylchlorid-Funktionalisierung. Das korrosiv-reaktive  $\text{SOCl}_2$ -Molekül verbindet sich mit einer C-Valenz eines Kohlenstoffnanoröhren-segments (Abbildung aus (Dettlaff u. a. 2005)).* b) *Carboxylgruppe.*

**Funktionalisierung mit Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ )** Die Wirksamkeit einer Funktionalisierung an *Bucky Papers* (BPs) zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und der mechanischen Zugfestigkeit wurde u.a. in (Dettlaff u. a. 2005) beschrieben. So konnte die Leitfähigkeit von BPs um das Fünffache und die mechanische Zugfestigkeit um das Dreifache erhöht werden. Innerhalb dieser Arbeit stellte sich die Frage, ob ein ähnliches Verhalten auch an PC-Kompositen nachweisbar ist, die mit  $\text{SOCl}_2$  funktionalisierten Röhren gefüllt sind (Abbildung 6.1a).

Das Röhrenmaterial wurde in einem  $45^\circ\text{C}$  warmen  $\text{SOCl}_2$ -Bad 24-h-lang unter Rühren funktionalisiert. Nach der  $\text{SOCl}_2$ -Behandlung wurde das Röhrenmaterial abfiltriert und an der Luft getrocknet. Das nun in granulatähnlicher Form vorhandene, funktionalisierte Nanomaterial wurde zum Schluss wieder zu einem Pulver zerrieben. Die Funktionalisierung

brachte eine etwa 30 prozentige Gewichtszunahme des Röhrenmaterials. Thionylchlorid ist sehr korrosiv. Mit Wasser bildet es Salzsäure (HCl) und SO<sub>2</sub>, so dass nur unter speziellen Sicherheitsvorkehrungen und unter einem Abzug gearbeitet werden kann.

**Funktionalisierung mit Carboxylgruppen** Eine Carboxylgruppe<sup>1</sup> ist die funktionelle Gruppe der Carbonsäuren. An einem Kohlenstoffatom, das an einem Defekt des Kohlenstoffnanoröhrchens freie Valenzen hat, kann über eine Doppelbindung ein Sauerstoffatom und über eine Einfachbindung eine Hydroxylgruppe gebunden werden (Abbildung 6.1b). Aufgrund seiner Elektronegativität hat das Sauerstoffatom einen elektronenanziehenden Effekt. Dadurch wird das Kohlenstoffatom positiv polarisiert und erhält eine positive Partiaalladung. Der partielle Elektronenmangel am C-Atom bewirkt, dass die polare Atombindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe noch stärker polarisiert wird, so dass das positiv polarisierte Wasserstoffatom leicht als Proton auf ein anderes Molekül übertragen werden kann. Über diesen Mechanismus wurde eine Anbindung an ein Polycarbonatpolymer versucht.

Zum Erreichen dieser Funktionalisierung wurden Kohlenstoffnanoröhren bei 275°C durch einen Durchlaufofen befördert. Das Nanomaterial wurde dabei 60 Minuten lang einer strömenden Luftatmosphäre ausgesetzt. Durch diese Behandlung wurden nicht nur Carboxylgruppen an den Röhren initiiert, sondern auch Fullerene und Teile anderer Kohlenstoffallotopen im Luftsauerstoff verbrannt. Das funktionalisierte Nanomaterial wurde anschließend noch einmal homogenisiert.

## 6.2 Komposite

### 6.2.1 Verwendete Materialien

- Polycarbonate (PC), gemahlen
  - Makrolon 2805; Schmelzindex (MFR) (ISO 1133, 300°C, 1,2kg) 10 g/(10 min), Dichte 1,2 g/cm<sup>3</sup>; Bayer Materialscience
  - Iupilon E2000; Schmelzindex (MFR) (ISO 1133) 5,3 g/(10 min), Dichte 1,2 g/cm<sup>3</sup>; Mitsubishi Engineering Plastics Company
- Makrofol ID 6-2; Dicke 50 µm, Dichte 1,2 g/cm<sup>3</sup>; Bayer Materialscience
- Polyimidfolie *DuPont* Kapton<sup>TM</sup>200 HN 50 µm; August Krempel Soehne GmbH + Co. KG, 71665 Vaihingen/Enz
- Leitruß Degussa XE2
- Leitruß Akzo-Nobel Ketjen 300J
- Leitruß Cabot Vulcan XC-72
- Kohlenstoff-/Carbonkurzfasern Typ Tenax®-U 201 3 mm, ø= 7 µm, Dichte 1,8 g/cm<sup>3</sup>; Toho Tenax Europe GmbH, 42103 Wuppertal

---

<sup>1</sup>Carboxygruppe

- Dimethylformamid (DMF); Reinheit 99,8%; Sigma-Aldrich; Nr. 154814-2L
- Chloroform; Merck; Nr. 1.02445.2500
- Ethanol (technisch)

### 6.2.2 Vorbehandlung der verwendeten Füllmaterialien

Kohlenstoffnanoröhren, die einem Matrixmaterial zur Generierung eines Struktur- oder Funktionswerkstoffes zugeführt werden, bedürfen entsprechender Vorbehandlungsstufen. Zwingend erforderlich ist die Bereitstellung des Nanomaterials in einer makroskopisch homogenen Form, die für die vorhandenen Verarbeitungsanlagen frei von großen Agglomeraten sein sollte (siehe Abschnitt 6.1.6). Als nachfolgender Arbeitsgang ist das Nanomaterial zu trocknen. Entsprechendes gilt für die eingesetzten Leitruke und Carbonfasern. Da eine ausreichende Auftrennung der in pillenähnlicher Form vorliegenden Carbonfasern während des Schmelzextrudierens in den zur Verfügung stehenden Extrusionsanlagen nicht sichergestellt werden konnte, wurden die Pillen vorher in einer zentrifugenähnlichen Apparatur zu Einzelfasern aufgetrennt. Durch die Zentrifugalkraft wurden die zugeführten Pillen Richtung Außenwand beschleunigt und dort zerborsten. Eine Verkürzung der durchschnittlichen Faserlänge konnte nicht beobachtet werden.

### 6.2.3 Kompositpräparation im Coagulationsverfahren

Vorbehandlung: Für die, industriell gesehen, *kleinen Mengen* an Kohlenstoffnanoröhren und Polycarbonaten (Iupilon) im Grammbereich wurde vorausgehend eine vierstündige Vakuumtrocknung ( $\approx 10^{-3}$  mbar) bei 120°C durchgeführt.

Die Wirkweise des Ausfällverfahrens beruht auf der Inkompatibilität von Trägerflüssigkeiten in einer Fällflüssigkeit. Die Trägerflüssigkeiten bestehen dabei aus organischen Lösungsmitteln in denen jeweils eine Komponente gelöst bzw. suspendiert wurde. Der jeweilige Lösungs- bzw. Suspendierprozess wird durch die Zuführung von mechanischer Energie unterstützt. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu Ultraschall über eine Sonotrode zugeführt. Nach der vollständigen Suspension/Lösung werden die Trägerflüssigkeiten miteinander vermengt, so dass sich eine homogene Mischung ausbildet. Das Gemisch wird dann unter Rühren in die Ausfällflüssigkeit gegeben. Die Menge der Ausfällflüssigkeit sollte in etwa das fünffache Volumen der suspendierten PC/SWCNT-Mixtur betragen. Aufgrund der oben erwähnten Inkompatibilität flocken die gelösten Stoffe aus und bilden Agglomerate. Nach einer Abfiltrierung der Agglomerate wird das Fällungsprodukt im Vakuumofen lösungsmittel- und wasserfrei getrocknet. Das Ergebnis ist ein Komposit. Bei der Verarbeitung von Polycarbonat wurde Chloroform als Lösungsmittel benutzt. Die SWCNT wurden in DMF suspendiert. Als Fällungsflüssigkeit diente ein Ethanolbad, das mittels Magnetfisch in zirkularer Bewegung gehalten wurde. Das Verfahren ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

### 6.2.4 Kompositpräparation in Extrusionsverarbeitung

Um eine gute Verteilung des Kohlenstoffnanoröhrenmaterials in der polymeren Matrix mittels der hierfür nicht optimierten Extruderschnecken und Zuführeinrichtungen sicherzu-

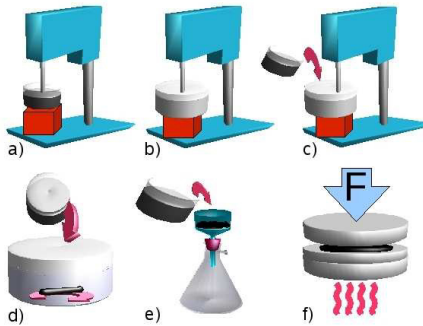


Abbildung 6.2: SWCNT/PC-Komposit-Herstellung mittels der Ausfällmethode. a) Suspension einer signifikanten Menge des Nanomaterials in DMF. b) Dissolution des PC in Chloroform. c) Zusammenführen beider Lösungen. In den Schritten a)-c) wird Ultraschall zur Dissoziierung der PC-Ketten beziehungsweise der SWCNT-Bündel und zum Durchmengen der Gesamtmischung benutzt. d) Ausfällen/Coagulieren. e) Filtration des gefällten Komposits. f) Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel, Verpressung des Komposits zu makroskopischen Messproben (siehe Abschnitt 6.2.7).

stellen, wurden die Komponenten jeweils vor dem Compoundierprozess manuell in kleinen Portionen vorgemischt. Die Zuführung des Materials in den jeweiligen Extruder erfolgte per Hand.

### DACA Miniextruder

Vorbehandlung der Nanoröhren und des Polycarbonats (Iupilon): Vierstündige Vakuumentrocknung ( $\approx 10^{-3}$  mbar) bei  $120^\circ\text{C}$ .

Das trockene, vorgemischte Material wurde in Mengen von zirka 5 g dem Miniextruder zugeführt. Der Extruder arbeitete mit zwei konischen Schnecken mit gleichsinniger Drehrichtung. Durch ein integriertes Kreislaufsystem konnte das zu verarbeitende Material mehrmals durch die beiden Mischschnecken geführt werden. Am Ende des Mischvorgangs wird das Material aus dem Extruder durch eine Düse gefördert. Der sich ergebende, zirka 2 mm starke Strang kann zu Prüflingen heiß verpresst werden. Anhand von eigenen vorherigen Arbeiten mit MWCNTs und einer Reihe von Vorversuchen mit SWCNTs (Hornbostel u. a. 2004; Pötschke u. a. 2004, 2005a, b) wurden die Prozessparameter für den DACA-Schmelzextrusionsprozess mit SWCNTs und PC bestimmt. Dabei wurde für die Herstellung aller folgenden SWCNT/PC-Komposite unter Nutzung des Miniextruders festgelegt: Verarbeitungstemperatur  $280^\circ\text{C}$ , Drehzahl  $50 \text{ min}^{-1}$  und 15 Minuten Mischzeit unter der Verwendung des Kreislaufsystems.

### Rheomex Haake PTW 16/25D

Da bei den Versuchen mit Kohlenstoffnanoröhren, Kohlenstofffasern und Polycarbonat (Makrolon) insgesamt größere Mengen verarbeitet wurden, kam ein herkömmlicher Umlufttrockenofen zum Einsatz. Dem Material wurde dabei die Feuchtigkeit bei  $120^\circ\text{C}$  in einem 12 h langen Prozess entzogen.

**PC:SWCNT:CF-Komposite** Das vorgemischte Material wurde per Hand dem Rheomex Haake PTW 16/25D<sup>2</sup> durch einen Trichter zugeführt. Bei dem Extruder handelt es sich um einen Zweischneckenextruder der gleichsinnig drehend betrieben wurde. Die Drehzahl wurde entsprechend der Viskosität des zu compoundierenden Gemisches angepasst. Das sich daraus und aus der manuellen Materialzuführung ergebende Drehmoment wurde im Bereich 40 - 45 Nm gehalten. Die mittlere Strangaustrittstemperatur an der Düse betrug  $T_{MD} = 285^\circ\text{C}$ , während der Austrittsdruck  $P_D$  je nach Viskosität und maximal zulässigen Compoundierparametern zwischen 6 und 15 bar lag. Die Temperatur im Einzugsbereich der Schnecken wurde auf  $T_A = 220^\circ\text{C}$  eingeregelt. Alle anderen Schneckenzonen wurden bei  $T_{Extr} = 285^\circ\text{C}$  betrieben. Der extrudierte Kompositstrang wurde abschließend mit einem Häcksler in Granulatform gebracht.

**PC:SWCNT:CF-Komposite mit hohem CF-Anteil** Bei der Herstellung dieser Komposite wurde aufgrund der hohen Gesamtfüllerkonzentration auf eine *Masterbatch*-Technik zurückgegriffen. Dabei wurde zunächst ein Komposit mit 7,5 Gew.% SWCNTs und 5 Gew.% Kohlefasern compoundiert. 350 g Masterbatchgranulat wurde dann mit reinem Makrolon sowie CF vorgemischt und dem Extruder zugeführt. Die Herstellung des Masterbatches und des Endkomposits erfolgte entsprechend dem Vorgehen aus dem vorherigen Absatz. Die Referenzprobe PC:SWCNT:CF = 64,5:0:35,5 wurde aufgrund der Vergleichbarkeit auch mit einem Masterbatch hergestellt. Dieses PC-Masterbatch enthielt 12,5 Gew.% Kohlefasern. Zu weiteren Vergleichszwecken wurde reines Polycarbonat zweimal extrudiert, um eine eventuelle Schädigung des Polymers bei mehrmaliger Extrusion festzustellen. Der extrudierte Kompositstrang wurde abschließend mit einem Stranggranulator in Granulatform gebracht.

## 6.2.5 Kompositpräparation mit Aufsprühtechnik

Das Kohlenstoffnanoröhrenmaterial wurde in einer einprozentigen SDS/DI-Wasser-Lösung per Ultraschallsonotrode suspendiert und anschließend auf Makrofol ID 6-2 Polycarbonatfolien aufgesprüht. Als Trägermedium diente Argon. Die Sprühsuspension entsprach 500 mg SWCNT zu 120 ml SDS-Lösung. Der Vorratsbehälter der Sprüheinrichtung wurde permanent mit Schall über einen Ultraschallsonotrode beschickt, so dass die Sprühsuspension einen homogenen Charakter hatte. Die Folien wurden beidseitig drei- bis vierlagig beschichtet. Nach den einzeln aufgesprühten Schichten wurden die Substratfolien auf einer Heizplatte bei ca.  $105^\circ\text{C}$  getrocknet. Das SDS wurde durch ein ca. 20 Sekunden langes Eintauchen der beschichteten Folien zu großen Teilen entfernt.

## 6.2.6 Probenkörperpräparation durch Spritzgießen

Einen Teil der Komposit-Granulate aus den Rheomex Haake PTW 16/25D Extrusionsprozessen wurden in einer Babypplast 6/10 Spritzgussmaschine (Christmann Kunststofftechnik GmbH, D-58566 Kierspe) zu Schulterstäben für den Zugversuch verspritzt. Die Füllmenge betrug 100 g pro Charge. Das Granulat wurde vorher bei  $120^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

<sup>2</sup>Schneckendurchmesser  $D = \varnothing = 16$  mm, Schneckenlänge  $l = 25 \cdot D = 625$  mm

Zugeführt wurde die Spritzmasse der Form bei 280°C und einem Einspritzdruck von 60-100 bar. Die Spritzzeit betrug 0,5-1,0 Sekunden pro Formfüllung.

### **6.2.7 Probenkörperpräparation durch Formpressen**

Das jeweilige Produkt aus dem Füllen oder der Schmelzextrusion wurde anschließend durch Heißpressen in eine für die Charakterisierung erforderliche geometrische Form gebracht. Dabei wurde es bei 255-280°C zwischen zwei Polyimidfolien in einer Edelstahlform zu Scheiben gepresst, aus denen u.a. kleinere Probenkörper gestanzt oder geschnitten wurden. Der Pressdruck entsprach 120 N/mm<sup>2</sup>.

### **6.2.8 Probenpräparation durch Laminierung**

Die beschichteten PC-Folien aus Abschnitt 6.2.5 wurden in 20 bis 30 mm breite Streifen geschnitten. Daraus wurde ein ebenes Geflecht hergestellt. Die Beschichtungen auf Ober- und Unterseite wurden somit untereinander elektrisch verbunden. Insgesamt wurden 18 bis 20 beschichtete (beziehungsweise für die Referenz unbeschichtete) PC-Folien auf diese Weise kreuzgelegt und anschließend nach 6.2.7 zu einem Probenkörper verpresst.

# Kapitel 7

## Charakterisierungsmethoden

### 7.1 Kohlenstoffnanoröhren

#### 7.1.1 Einleitung

Ein gegenwärtiges Hauptproblem bei der Arbeit mit Kohlenstoffnanoröhren ist die Situation, dass es kein Messverfahren gibt, das die zuverlässige Bestimmung des Nanoröhrenanteils von einem *schwarzen Pulver* ermöglicht. Daher wurde innerhalb dieser Arbeit parallel an einer Messmethodologie mitgewirkt, die eine Abschätzung des Nanoröhrenanteils ermöglicht. Dies war notwendig, um die Syntheseresultate des Lichtbogenprozesses und der Laserablation zu evaluieren, und um das Nanomaterial zur Kompositherstellung nach seiner Homogenisierung zu prüfen. Aus dem daraus entstandenen *Qualitätsprotokoll* werden im Folgenden die in dieser Arbeit vorrangig benutzten Charakterisierungsverfahren vorgestellt. Vor der Charakterisierung einer Probe mit unbehandelten Kohlenstoffnanoröhren wurde diese im Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) bei Temperaturen über  $800^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt, um eventuelle Dotierungen und Funktionalisierungen zu entfernen.

#### 7.1.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

- TGA/DSC STA 409 C/7/F So; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb

Die Thermogravimetrie ist eine thermoanalytische Methode zur Bestimmung der Änderung der Masse einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur beim Erhitzen. Es lassen sich dabei einerseits Aussagen über Zersetzungstemperaturen und Zersetzungsmechanismen machen, zum anderen ermöglichen die Thermogramme (Abbildung 7.1) für unterschiedliche Nanoröhrenchargen einen Rückschluss auf den Metalloxid- und den kristallinen Kohlenstoffgehalt. Letzteres wurde hauptsächlich für die hier durchgeführte Evaluierung angewendet. Für die TGA-Messungen wurden kleine Keramiktiegel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit einer definierten Menge (18 mg) Nanomaterial gefüllt. Die TGA wurde bei einer Heizrate von 10 K/min. in strömender Luft (100 ml/min.) bis zum Erreichen der Endtemperatur ( $900^{\circ}\text{C}$ ) durchgeführt. Die TGA-Messung einer homogenisierten Charge wurde an mindestens zwei Proben durchgeführt. Anschließend wurde der arithmetische Mittelwert von  $M_{\text{Asche}}$  gebildet.

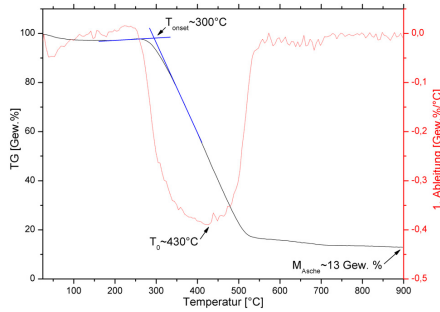


Abbildung 7.1: TGA-Thermogramm einer Nanoröhrenprobe aus der Laserablation.  $T_{\text{onset}}$  entspricht der Temperatur, bei der eine Oxidation einsetzt.  $T_0$  kann als Maß für die thermische Stabilität (hier in Luft) einer Nanoröhrenprobe verstanden werden.  $M_{\text{Asche}}$  ist der prozentuale Anteil der bis  $900^\circ\text{C}$  nicht verbrannt wurde. In dieser Arbeit wurde lediglich der  $M_{\text{Asche}}$ -Wert als ausschlaggebendes Kriterium der TGA für die Chargenevaluierung von SWCNTs benutzt.

### 7.1.3 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie, hier Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie, ist nicht geeignet um Chargen von Nanoröhren nach ihrer Reinheit zu evaluieren. Eine elektronenmikroskopische Betrachtung ist nur auf ein kleines zweidimensionales Feld beschränkt und gibt daher keine Aufschlüsse über die Qualität im Volumen. Darüber hinaus hat das durch den Untersuchenden herbeigeführte Ergebnis einen eher *selektiven* aber nicht *repräsentativen* Charakter, da ein sehr starkes individuelles Empfinden einfließt. Trotzdem kann die Elektronenmikroskopie dem Wissenschaftler hilfreiche Hinweise geben, ob eine Synthese- oder Reinigungsmethode erfolgversprechend ist.

#### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

- Rasterelektronenmikroskop LEO 1530VP; Leo Elektronenmikroskopie, Oberkochen

Elektronenmikroskopische Bilder wurden entweder an *Bucky Papers* oder an dünnen, trockenen Schichten auf Siliziumchips aufgenommen. Für Letzteres wurde das Nanomaterial entweder in dem organischen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF) oder in 50-prozentiger SDS/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung per Ultraschallgitation suspendiert und anschließend auf dem Substrat abgeschieden. Das Abscheiden geschah entweder im Tröpfchentransfer aus einer Pipette oder durch *molekulares Kämmen*. Zum Betröpfeln wurde der Chip auf eine Temperatur von zirka  $140^\circ\text{C}$  aufgeheizt, so dass ein schnelles Verdunsten des Lösungsmittels sicher gestellt wurde. Beim *molekularen Kämmen* wurde das Substrat mit einer sehr langsamen Geschwindigkeit ( $\bar{v} \leq 35 \mu\text{m/s}$ ) in die Suspension eingetaucht und ebenso langsam wieder herausgezogen. Dabei scheiden sich die Nanoröhren an der Oberfläche des eingetauchten Substrats ab. Die beschichteten Substrate befanden sich nach dem Herausziehen aus der Suspension in einer trockenen Argonatmosphäre, bis sie endgültig trocken waren.

Bei den REM-Untersuchungen der Chips wurde unter anderem ein Lumineszenzeffekt der Nanoröhren ausgenutzt. Für diesen Lumineszenzeffekt ist eine elektrische Isolation gegen Masse während der Rasterelektronenmikroskopie erforderlich. Die Isolationsschicht wurde durch eine Siliziumoxidschicht auf dem Si-Chip realisiert. Entsprechende Wachstumsbedingungen dieser Schicht wurden durch eine normale Luftatmosphäre bei  $150^\circ\text{C}$  und einer Pro-



zessdauer von 1 h realisiert. Auf dieser Schicht wurde wie beschrieben das Nanomaterial abgeschieden. Der Lumineszenzeffekt im REM wurde bei einem geringen Feldemitterabstand (1 - 3 mm zu der Probenoberfläche) und bei einer sehr geringen Beschleunigungsspannung (zirka 0,5 - 1 kV) initiiert. Die Röhren beziehungsweise Röhrenbündel auf dem Rasterbild erscheinen durch ihre Lumineszenz etwas dicker. Die Lumineszenzmethode ermöglicht eine Längenabschätzung der Nanoröhren. Für einen visuellen Eindruck der Probenreinheit ist die Standardinspektion, d.h. mit elektrischem Massekontakt, jedoch vorteilhafter (Abbildungen 7.2).

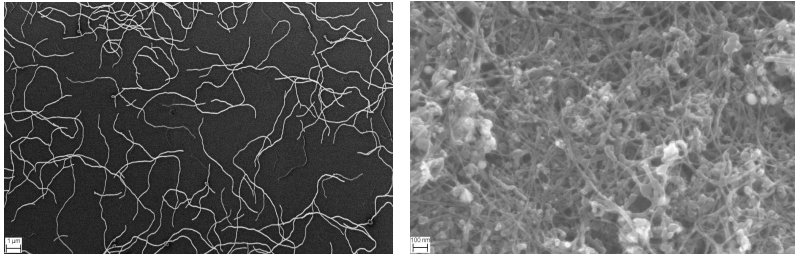


Abbildung 7.2: Raserelektronenmikroskopie an Kohlenstoffnanoröhren. Links, Lumineszenzeffekt zur Bestimmung der Längen (LA-SWCNTs). Rechts, Standardverfahren mit Massekontakt an einem Bucky Paper (ArcD-SWCNTs).

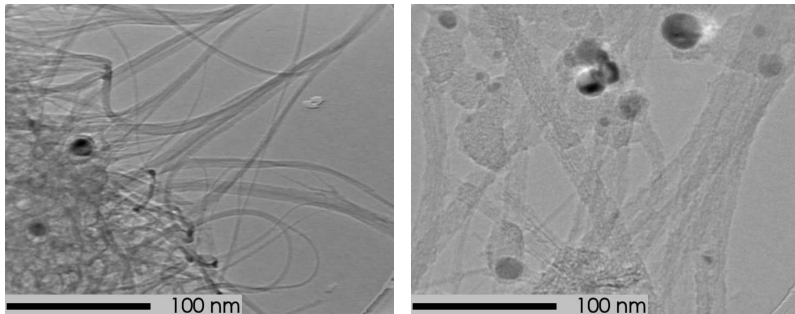


Abbildung 7.3: TEM-Bilder einer HiPco<sup>TM</sup>-Probe (links) und einer SWCNT-Probe aus dem Lichtbogenverfahren (rechts). Rein visuell können die Unterschiede in Reinheit und Struktur zweier verschiedener TEM-Proben gravierend sein, eine objektive, qualitativ-quantitative Evaluierung ist jedoch anhand der Bilder nicht möglich. Die schwarzen Punkte sind Katalysatorpartikel. Im rechten Bild sind die Kohlenstoffnanoröhren mit einer Schicht aus amorphen Kohlenstoff überzogen.

## Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

- Transmissionselektronenmikroskop CM 200; Philips

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht Aufnahmen in der Nanometerauflösung (Abbildung 7.3). Es können Röhrentypen, also SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs und andere C-Allotrope, identifiziert werden. Auch kann eine durchschnittliche Bündelgröße von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, die Bündelstruktur oder der Durchmesser einzelner Röhren abgeschätzt werden. Einflüsse von Prozessparametern bei der Synthese können in der Postbetrachtung anhand einer TEM-Analyse der Katalysatorpartikel visualisiert werden. Dazu zählen zum Beispiel Form und Größe. Die Aufnahmen wurden an Kupfergittern (Maschenzahl 400) mit aufgetropfter Nanoröhrensuspension (zirka 1 mg auf 10 ml Aceton, ultraschallsuspendiert) durchgeführt.

### 7.1.4 Röntgendiffraktometrie

- Röntgendiffraktometer Stadi-P mit ortsempfindlicher 140° Bildplatte, Cu-K- $\alpha$ 1-Strahlung durch Ge(111) Johannson-Primär Monochromator; STOE & Cie GmbH, Darmstadt
- Röntgendiffraktometer D8 advance mit Cu-K- $\alpha$ 1-Strahlung; Bruker Optik GmbH, Ettlingen

Per Röntgendiffraktometrie<sup>1</sup> können Elemente identifiziert werden. Charakteristisch sind dabei die Gangunterschiede der verschiedenen Elemente, die sich durch den Abstand der Netzebenen ergeben und der dadurch entstehenden interferierenden Röntgenstrahlung. Anhand der Bragg-Gleichung kann die Kristallstruktur der Probe aus dem sich ergebenden Beugungsmuster errechnet werden. Voraussetzung dafür ist eine Dreidimensionalität sowie eine Periodizität der zu detektierenden Elemente, d.h. sie müssen einen kristallähnlichen Charakter haben. Demnach können zum Beispiel Metalle, Metalloxide, Carbide oder kristalliner Kohlenstoff per Röntgendiffraktometrie in einer Nanoröhrenprobe identifiziert werden. Liegen die Kohlenstoffnanoröhren in einer regelmäßigen Struktur vor, können auch diese erkannt werden. Laserablationsröhren existieren für gewöhnlich in äußerst regelmäßigen Bündeln. Hier ist die für SWCNTs charakteristische Spitze ab  $2\theta = 6^\circ$  bei Kupfer K $\alpha$ -Strahlung häufig zu finden. Ein Lösen der Bragg-Gleichung für  $2\theta = 6^\circ$  und  $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154056$  nm ergibt eine Gitterkonstante von 1,47 nm, was dem mittleren Abstand der Röhrenachsen eines (regelmäßigen) Bündels entspricht. Die SWCNT-Spitze ist im HiPco<sup>TM</sup>-Material trotz hoher Probenreinheit nicht lokalisierbar. Ursache dafür sind die relativ kleinen und unregelmäßigen Bündelstrukturen ohne hohen Ordnungsgrad. Lichtbogenmaterial zeigt häufig eine Schulter in der Region überhalb von  $6^\circ$ , was im Vergleich zu den HiPco<sup>TM</sup> für einen höheren Ordnungsgrad spricht. In dieser Arbeit wurden die Kohlenstoffnanoröhren auf einem rotierenden Flachbettprobenträger analysiert, wobei die Probenmenge 10 mg betrug.

### 7.1.5 Spektroskopie

#### Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas

- ICP-OES Gerät Vista-Pro; Varian Deutschland GmbH, Darmstadt

---

<sup>1</sup>Synonyme: Röntgenbeugung, Röntgenstreuung

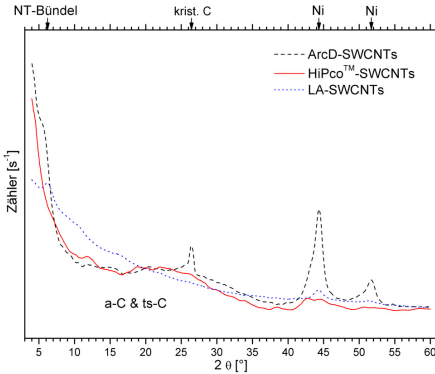


Abbildung 7.4: Röntgendiffraktometriespektren von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Unterhalb von  $2\theta = 35^\circ$  zeigen alle Kohlenstoffnanoröhrenproben einen strukturlosen Charakter, der u.a. auf amorphen und turbostratischen Kohlenstoff zurückzuführen ist. Deutlich zu erkennen ist die charakteristische  $6^\circ$ -Spitze im Lasermaterial, in Form einer Schulter im Lichtbogenmaterial und gar nicht im HiPco™-Material.

Die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (engl. *Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - ICP-OES) beruht auf der Verwendung eines 6000 -12000 K heißen Argonplasmas, in das eine Lösung der zu analysierenden Probe fein zerstäubt eingebracht wird. Dabei wird das Probenaerosol ionisiert. In der anschließenden energetischen Entspannung der ionisierten Aerosolelemente werden die Atomorbitale durch Elektronen neu besetzt, wodurch elementspezifische Quanten ausgesandt werden. Ein Detektor registriert das emittierte Licht und eine nachgeschaltete Elektronik identifiziert die in der Probe enthaltenen Elemente. Normalproben mit bekannter quantitativer Elementenzusammensetzung ermöglichen eine Bestimmung der Konzentration dieser Elemente in der Messprobe. Für die Messung der Metallfraktionen einer Nanoröhrenprobe per ICP-OES ist die Trennung von allen Kohlenstoffallotropen notwendig. Kohlenstoff kann in der ICP-OES messtechnisch nicht aufgelöst werden. Er kann aber Metallfraktionen einkapseln und damit von der Analyse ausschließen. Das würde zu falschen Messergebnissen führen. Zur Trennung werden 5 mg SWCNTs zusammen mit 3 ml konzentrierter Salzsäure und 1 ml konzentrierter Salpetersäure in einen PTFE-Tiegel gegeben. In einem geschlossenen Edelstahlbehälter wird dieser PTFE-Tiegel 18 h lang bei  $200^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur können die unauflösbaren, festen Kohlenstoffe abfiltriert werden. Die übrige Lösung wird mit zirka 50 ml deionisiertem Wasser verdünnt und schließlich dem ICP-OES zugeführt. Das Ergebnis der ICP-OES spiegelt die elementaren Nicht-Kohlenstofffraktionen, also die Katalysatoren, der SWCNT-Probe in Gewichtsprozent wider.

### Absorptionsmessungen im nahen Infrarot

- Spektrofotometer Lambda 19 UV/VIS/NIR; Perkin-Elmer, Wellesley, Massachusetts, USA

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren besitzen im nahen Infrarot (NIR) etwa zwischen  $4\,800$  und  $19\,000\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Spitzen, die sogenannten *van Hove-Spitzen*, deren Ursache elektronische Zustandsdichten (vgl. Abschnitt 2.4) sind. S11 und S22 in der Abbildung 7.5a) rühren von halbleitenden SWCNTs her, während M11 den metallisch leitenden zugeschrieben wird. Die Spitze S11 ist besonders sensitiv gegenüber dem chemischen Umfeld und ist daher für quantitative Auswertungen weniger geeignet. Die durchgeführten

quantitativen NIR-Analysen lehnen sich an das Verfahren von Itkis u. a. (2003) an. Das Verfahren nutzt die S22-Spitze für die Bestimmung eines abstrakten relativen Reinheitswerts  $RRW$  einer Charge von Kohlenstoffnanoröhren. Die Breite der S22-Spitze entspricht der Durchmesserverteilung der (halbleitenden) SWCNTs. Der Flächeninhalt dieser Spitze kann somit als Maß der SWCNT-Häufigkeit begriffen werden. Zur Durchführung wurde wie folgt vorgegangen: Zirka 1,5 mg an Laser-Röhrenmaterial wurde in 10 ml DMF suspendiert. Von dieser Muttersuspension wurden wiederum einige Tropfen in weitere 10 ml DMF gegeben und per Ultraschallfinger suspendiert. Diese Messsuspension wurde in eine Quartzküvette gefüllt und in das Spektrometer mit einer Referenz (reines DMF) gegeben. Messungen an Lichtbogenröhren wurden aufgrund größerer Inhomogenität des Materials an größeren Mengen durchgeführt. Hier entsprach das Verhältnis der Erstsuspension 15 mg / 100 ml. Es wurde mindestens drei Mal eine Erstsuspension von einer Röhrencharge hergestellt, um Fehlinterpretationen durch Inhomogenitäten aufzufangen. Um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, musste die vom Spektrometer angezeigte Anfangsabsorption der Messprobe bei einer definierten Wellenlänge (hier: bei 1300 nm) in einem bestimmten Bereich liegen (hier:  $0,12 \pm 0,01$ ). Das aufgezeichnete Spektrum des S22-Bereichs wurde mit Hilfe eines eigens dafür programmierten Skripts am PC ausgewertet. Innerhalb der vorliegenden Arbeit stellte sich heraus, dass für verschiedene Synthesebedingungen unterschiedliche Referenzwerte, und somit -proben, erforderlich sind. Ursache dafür könnten unterschiedliche Extinktionskoeffizienten der Proben und somit unterschiedliche Oszillatorstärken sein. So wurde für die quantitative Untersuchung des Lichtbogenmaterials  $A_{Ref}(S22)/A_{Ref}(Total) = 0,141$  im Bereich  $7750\text{-}11750\text{ cm}^{-1}$  (Itkis u. a. 2003) und für das Laserablationsmaterial  $A_{Ref}(S22)/A_{Ref}(Total) = 0,102^2$  im Bereich  $8750\text{-}13600\text{ cm}^{-1}$  als Referenzwert für eine *quasi* 100%-SWCNT-Probe gewählt. Gleichung 7.1 ist die mathematische Beschreibung der quantitativen NIR-Auswertung.

$$RRW = \frac{A_{Probe}(S22)/A_{Probe}(Total)}{A_{Ref}(S22)/A_{Ref}(Total)} \quad (7.1)$$

Für spektroskopische Untersuchungen einer Probe in einem größeren Wellenzahlenbereich über S22 hinaus (Abbildung 7.5a)) bietet sich die Nutzung des hygroskopischen Substrats Kalium-Brom (KBr) an, da es in einem breiten Bereich, auch innerhalb der *van Hove-Spitzen*, keine Eigenabsorption zeigt. Das in Chloroform *frisch* suspendierte Röhrenmaterial wurde dazu auf exsikatorgetrocknete KBr-Scheiben getropft, die auf einer zirka  $105^\circ\text{C}$  warmen Heizplatte vorgewärmt wurden. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurden die im Exsikator abgekühlten KBr-Substrate gegen eine Referenz aus nur KBr im Spektrometer gemessen.

## Raman

- Mikroraman Labram 010; Dilor/HORIBA Jobin Yvon GmbH, Bensheim
- Laserlinie 1: 632,817 nm (HeNe)
- Laserlinie 2: 784,7 nm (Diodenlaser)

Die Ramanspektroskopie nutzt die inelastische Streuung von Laserlicht<sup>3</sup> an der zu untersuchenden Materie. Das gestreute Licht wird spektral analysiert, indem die Frequenzen

<sup>2</sup>Der Wert entspricht dem Verhältnis  $A_{Probe}(S22)/A_{Probe}(Total)$  der reinsten Probe, die (ohne zusätzliche Reinigung) an der realisierten Laserablationsanlage synthetisiert wurde.

<sup>3</sup>Stokes Raman-Streuung

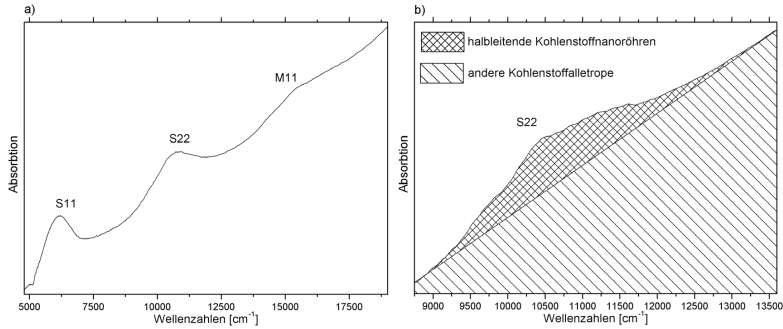


Abbildung 7.5: Nahes Infrarot Spektrum (NIR) einer Kohlenstoffnanoröhrencharge. a) Gesamtspektrum ( $4800\text{-}19000\text{ cm}^{-1}$ ) mit den charakteristischen Spitzen S11 und S22 für die halbleitenden Röhren, sowie M11 für die metallisch leitenden. b) Zur quantitativen Evaluation des Nanoröhrenanteils einer Charge dient das flächennähe Verhältnis zwischen der S22-Spitze (karoschraffiert,  $A_{\text{Probe}}(S22)$ ) und der Gesamtfläche (quer- und karoschraffiert,  $A_{\text{Probe}}(\text{Total})$ ) im Vergleich zu dem entsprechenden Verhältnis der Referenzprobe.

beobachtet werden, die sich gegen die des eingestrahnten Laserlichts spektral verschieben. Die Frequenzverschiebungen korrespondieren in der für das Material charakteristischen Anregungsenergie. Bei der Analyse von Kohlenstoffnanoröhren zeigt sich die charakteristische *G-Linie* bei  $\omega \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ . Ihre Ursache ist das Strecken der konjugierten Doppelbindungen des Kohlenstoffs während der Einstrahlung von Laserlicht. Die *D-Linie* bei  $\omega \sim 1300\text{ cm}^{-1}$  steht in Verbindung mit der Mehrfachstreuung von Photonen an Gitterdefekten der Nanoröhren. Für die Evaluierung von SWCNT-Proben mittels Raman wurde in dieser Arbeit ausschließlich der *Radial Breathing Mode (RBM)* in der Region  $\omega \sim 200\text{ cm}^{-1}$  herangezogen. Die Linien des RBM sind abhängig von den Nanoröhrendurchmessern einer Probe. Mit Hilfe von Gleichung 7.2 kann der Durchmesser  $d_t$  einer einzelnen Röhre oder eine durchschnittliche Durchmesserverteilung einer Nanoröhrencharge bestimmt werden. Zur rechnerischen Bestimmung weiterer Röhrenparameter dient Tabelle 2.2.

Ursache des RBM ist die radiale Ausdehnung des Nanoröhrens bei der Bestrahlung mit Laserlicht. Bei der Arbeit mit Raman ist jedoch zu beachten, dass für verschiedene (n,m)-Kohlenstoffnanoröhren unterschiedliche Anregungsenergien nötig sind. Das heißt, dass für eine Visualisierung des gesamten RBM eine Vielzahl von verschiedenen Laserlinien zum Einsatz kommen muss. Einflüsse von Parametervariationen in Syntheseprozessen können zum Teil jedoch schon mit einer Laserlinie anhand der Durchmesserverteilung sichtbar gemacht werden. In dieser Arbeit wurde zum Zweck der Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Probenspektren das jeweils gemessene Ramanspektrum normiert. Die Normierung bezog sich entweder auf die *D\*-Linie* bei  $\omega \sim 2600\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 7.6) oder auf den RBM.

$$d_t = \frac{234}{\omega - 10} \quad (7.2)$$

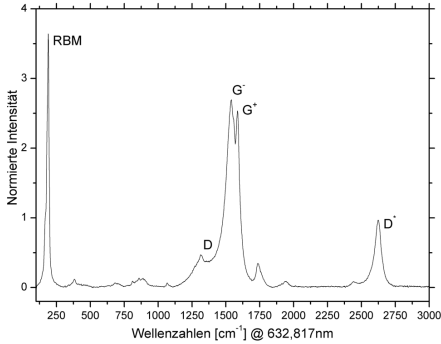


Abbildung 7.6: Zu  $D^*$  normiertes Ramanspektrum einer Probe von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren aus der Laserablation. In dem dargestellten Spektrum ist eine in der Literatur übliche Nomenklatur der Spitzen wiedergegeben.

### 7.1.6 Elektrische Leitfähigkeit von dichten Nanoröhrennetzwerken

**Bucky-Paper-Herstellung** Dichte Nanoröhrennetzwerke sind zum Beispiel *Bucky Papers*. Ein Bucky Paper besteht aus ineinander verflochtenen Kohlenstoffnanoröhren, die zuvor sorgfältig in einer Suspensionslösung suspendiert wurden. Das Prinzip ist in Abbildung 7.7 schematisch dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde als Suspensionsmittel eine einprozentige SDS<sup>4</sup>/DI<sup>5</sup>-Wasserlösung benutzt. Das Mischungsverhältnis betrug mindestens 1 ml SDS/DI-H<sub>2</sub>O auf 1 mg Nanoröhrenmaterial. Die Suspension wurde mit Hilfe eines Ultraschallfingers (Typ UP 200s, Dr. Hilscher GmbH, 65795 Hattersheim) mischtechnisch präpariert. Das Gemisch wurde dann vorsichtig auf den Filter gegeben. Größere Agglomerate wurden zurückbehalten und nochmals suspendiert, bevor sie ebenfalls auf den Filter gegeben wurden. Bei der durchgeführten Vakuumfiltration wurde ein Polycarbonatfilter mit einer Porengröße von 0,45  $\mu\text{m}$  benutzt. Nach dem Durchlauf der Röhrensuspension wurde DI-Wasser auf den Filter und auf das Bucky Paper gegeben, um Reste des Suspensionsmittels SDS herauszuspülen.

**Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit** Aus den *Bucky Papers* wurden 1 cm-breite Streifen gestanzt. Anschließend wurden ihre Dicken gemessen, die über 70  $\mu\text{m}$  betragen mussten. Streifen mit geringerer Dicke wurden nicht berücksichtigt. Die Messung der elektrischen Eigenschaften des *Bucky Papers* erfolgte mit dem gleichen Vier-Kontakt-Messaufbau wie für die Komposite nach Abschnitt 7.2.1. Die Leitfähigkeit wurde mit Gleichung 7.3 bestimmt.

Die elektrische Leitfähigkeit eines *Bucky Papers* gibt nicht direkt Aufschluss über die Reinheit oder den Röhrenanteil einer Probe, da zum Beispiel die Betrachtung der Röhrenlängen oder ihrer Zusammensetzung von halb- und metallisch leitenden fehlt. Trotzdem ist sie als Vergleichsgröße zwischen verschiedenen Röhrenchargen und Chargen aus verschiedenen Syntheseprozessen besonders hilfreich.

<sup>4</sup>Sodium-Dodecyl-Sulphat = Natrium-Dodecyl-Sulphat

<sup>5</sup>DI steht für *deionisiert*

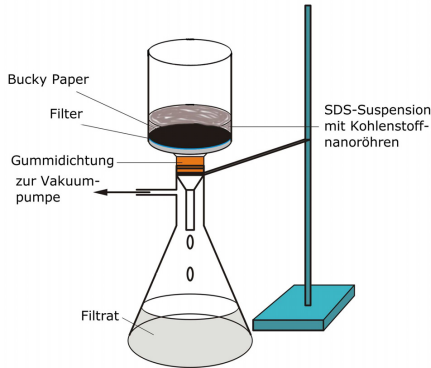


Abbildung 7.7: Bucky Paper-Herstellung. Eine Nanoröhrensuspension wird auf einen Filter gegeben, auf dessen Unterseite ein Unterdruck herrscht. Nach der Abfiltration muss das Bucky Paper mit deionisiertem Wasser gespült werden, so dass keine Reste des Suspensionsmittels verbleiben. Anschließend kann das trockene Bucky Paper entnommen werden.

### 7.1.7 Charakterisierungsergebnisse der im PC verwendeten Nanoröhren

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Laserablationsröhren finden sich in Kapitel 4. Für das HiPco<sup>TM</sup>- und Lichtbogenmaterial fasst Tabelle 7.2 die Eigenschaften zusammen.

Messgröße (→ Abschnitt)	Lichtbogen (ArcD)	HiPco <sup>TM</sup>
Asche TGA bei 900°C (→ 7.1.2)	21±3 Gew.%	19,5±2 Gew.%
gefundene SWCNT-Längen (→ 7.1.3)	2 - 4 µm	1 - 3 µm
Durchmesser 633/784 nm (→ 7.1.5)	1,3-1,9/1,5-1,7 nm	0,8-1,2/0,9-1,7 nm
ICP-OES (→ 7.1.5)	11,1/1,6 Gew.% (Ni/Y)	16,4 Gew.% (Fe)
Absorbtion NIR (→ 7.1.5)	37±7 %	—*
elektr. Leitfähigkeit im BP (→ 7.1.6)	56±14 S/cm	155±26 S/cm

Tabelle 7.2: Charakterisierungsergebnisse des Nanoröhrenmaterials aus dem Lichtbogen- und dem HiPco<sup>TM</sup>-Prozess, das als homogenisiertes Füllmaterial im Polycarbonat Verwendung fand. Die Eigenschaften des Laserablationsmaterials sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. \*) Bei CVD-Materialien besteht das Problem, dass keine verlässlichen NIR-Absorptionswerte gemessen werden können. Die physikalische Ursache dafür ist noch ungeklärt.

## 7.2 Komposite

### 7.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

- Vier-Kontakt-Messapparatur nach DIN EN ISO 3915:1999 (Eigenbau)
- Ringelektroden-Messapparatur nach DIN IEC 93:1993 (Eigenbau)
- Mikrovoltmeter 197; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA

- Nanovoltmeter 181; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA
- programmierbare Konstantstromquelle 220; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA
- Teraohmmeter Typ H12 10V/100V/500V; Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin

Der elektrische Durchgangswiderstand von hochohmigen Proben, d.h. mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $> 10^8 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , wurde mit Ringelektroden gemäß des Standards DIN IEC 93:1993 bestimmt. Der Widerstand aller besser leitenden Proben wurde per Vier-Kontakt-Methode gemessen. Ein leichtes Anrauen der Probenoberflächen mit Schmirgelpapier P400 beeinflusste den gemessenen Spannungsabfall unwesentlich bis gar nicht. Die Messapparatur und das Vorgehen wurden der DIN EN ISO 3915:1999 angelehnt. Abweichend von der Norm wurde ein kürzerer Abstand zwischen den stromliefernden Elektroden ( $l_{eff} = 20$  mm) gewählt. Außerdem betrug die Dicke der Messproben lediglich 0,3 bis 2,0 mm. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  wurde entsprechend der Gleichung 7.3 berechnet.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{d \cdot b} \quad (7.3)$$

$R$  ist der gemessene elektrische Widerstand. Die Länge des Leitungskanals zwischen den Messelektroden wird durch  $l$  ausgedrückt.  $d$  und  $b$  definieren den Messquerschnitt der Probe. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt.

### Widerstandsmessung über größere Temperaturbereiche

- Cryostat (Eigenbau)
- Temperaturregler 332; Lake Shore Cryotronics Inc., Westerville, Ohio, USA
- Multimeter 2000; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA

Der temperaturabhängige Widerstand der Komposite wurde in einem Cryostaten bestimmt. Als Kühlmedium diente Helium. Die Probe wurde elektrisch über aufgemalte Leitsilberelektroden kontaktiert.

### 7.2.2 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

- Laser Flash Apparat LFA 427; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb

beziehungsweise

- Laser Flash Apparat LFA 447 Nanoflash; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb

Für die thermische Temperaturleitfähigkeit (thermische Diffusivität)  $a$  wurden zwei Laserblitzanlagen (LFA) von Netzsch benutzt. Das Technische Prinzip ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  wurde mit der LFA aus einer Vergleichsmessung einer Standardprobe (Inconel) mit bekannter Dichte und  $c_p$ -Werten bei identischen



Messparametern ermittelt. Die Dichte  $\rho$  wurde durch eine Volumenbestimmung mittels digitaler Schieblehre und mittels Massebestimmung durch eine Analysewaage (auf  $\pm 10 \mu\text{g}$ ) bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit ließ sich anhand der Beziehung  $\lambda_W = \rho \cdot c_p \cdot a$  berechnen.

Probenpräparation: Die Messproben wurden mit einem Durchmesser von 12,7 mm ausgestanzt. Auf beiden Seiten des Probenkörpers wurde eine zirka 500 nm dicke Silberschicht aufgedampft, ohne einen Kurzschluss zwischen den beiden Ag-Schichten zu verursachen. Die reflektierende Silberschicht sollte Strahlungsverluste vom Probenkörper her vermeiden. Die Silberschichten wurden abschließend mit einer Schicht aus aufgesprühtem koloidalem Grafit versehen. Diese diente besseren Emissionseigenschaften auf der Detektorseite und einem höheren Absorptionsverhalten auf der Seite des Lasers- beziehungsweise des Xenon-Blitzlicht.

Messung: Die Messungen wurden bei  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Standardabweichung der einzelnen Messwerte für die Temperaturleitfähigkeit lag bei unter 1%.

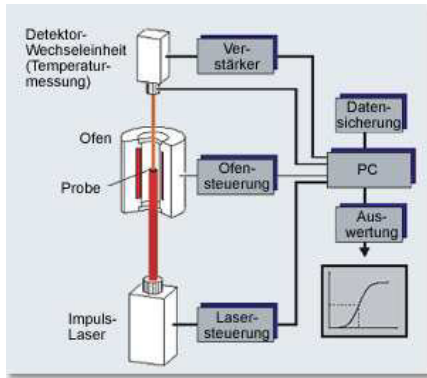


Abbildung 7.8: Messung der Temperaturleitfähigkeit per Laserblitz (engl. Laserflash). Die Probe wird auf der einen Seite durch Lichtblitze aufgeheizt. Die Wärmeentwicklung wird mittels IR-Detektor auf der anderen Seite über der Zeit gemessen (Bildquelle: Internetseite des FZ Jülich).

### 7.2.3 Elektromagnetische Abschirmung

- Transmission Linen Messzelle nach ASTM D 4935 (Eigenbau)
- Spektrum Analysator HP 8591A; Hewlett-Packard GmbH, Böblingen

Alle durchgeführten Messungen wurden im Fernfeld betrieben. Zur Anwendung kam eine *Transmission Line* Messzelle nach ASTM D 4935:1989. Die Abbildung 7.9 gibt den Aufbau der Zelle wieder. Es wurde im Frequenzbereich zwischen 100 MHz und 1,1 GHz durchfahren. Die Kompositproben, wie auch die (jeweilige) Referenz, wurden per Fällverfahren, Schmelzextrusion und Lamination hergestellt. Die Abmessungen der Testscheiben betragen  $\phi = 120$  mm mit einer Dicke von  $d \approx 1,1 \pm 0,2$  mm. Durch Vergleichsmessungen an dünneren Proben konnte die Anwendbarkeit von Gleichung 5.14 für die vorliegenden Materialkompositionen bestätigt werden.

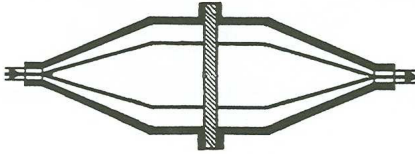


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung einer Transmission Line Messzelle nach ASTM D 4935 aus Leute (2006).

### 7.2.4 Zugversuche

- Zugversuchmaschine Z2.5/TN1S; Zwick/Roell, Ulm
- Kraftaufnehmer KAF-Z 2,5kN, A.S.T. GmbH, Dresden
- Schneidpresse ZCP020; Zwick/Roell, Ulm
- Schneidwerkzeug mit Auswurf für Standard-Probenkörper Typ 1BB nach DIN EN ISO 527-2; Zwick/Roell, Ulm

Die geometrische Form der Prüfkörper für alle Zugversuche entsprach DIN EN ISO 527-2 und dem darin beschriebenen Standard-Probenkörper Typ 1BB. Einzige Ausnahme bildet die Probenkörperdicke. Sie konnte aufgrund des nicht in größeren Mengen zur Verfügung stehenden Nanoröhrenmaterials nicht eingehalten werden. Die Dicken der PC/SWCNT-Komposite liegen daher zwischen 0,33 und 0,4 mm. Bei den PC/SWCNT/CF-Kompositen konnte die Dicke von 1,4 mm realisiert werden.

Die E-Modulmessungen wurden mit 1 mm/min im Bereich 0,05-0,25 % gefahren (DIN EN ISO 527:1996). Nach der E-Modulmessung wurde die konstante Zuggeschwindigkeit durch das System auf 10 mm/min hochgeregelt. Um bei Kunststoffen die üblichen starken Varianzen zwischen den Probenkörperen einer gleichen Charge abzufangen, wurden mindestens fünf Prüfkörper pro Charge gemessen und statistisch bewertet.

### 7.2.5 Härtemessungen

#### Vickers-Prüfmikroskop

- Leitz Durimet Härteprüfer
- Mikroskop Laborlux 12ME ST mit Objektiv 50x/0.85; Leitz, Wetzlar
- CCD-Kamerasystem, Zeiss AxioCAM Color; Software: Carl Zeiss AxioCam HR, Version 5.07.03 und Matrox Meteor, Version 5.01.34

Aufgrund der geringen Dicken einiger Probenkörper wurde die Methode nach Vickers (DIN EN ISO 6507:2004) zur Härtebestimmung, speziell die Mikrohärteprüfung, durchgeführt. Dabei wird eine quadratische Diamantpyramide mit der Kraft  $F$  senkrecht in die Probe gedrückt. An dem sich ergebenden Stempelabdruck werden die Diagonalen ausgemessen und anhand Gleichung 7.4

$$HV = 0,102 \frac{2 \cdot F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (7.4)$$

die Vickershärte berechnet. Die Konstante erschließt sich aus  $\frac{1}{g} \approx \frac{1}{9,80665} \approx 0,102$ . Der Winkel zwischen den gegenüberliegenden Flächen des pyramidenförmigen Eindringkörpers beträgt  $136^\circ$ .  $F$  ist die eingestellte Prüfkraft. Der arithmetische Mittelwert der in den Prüfkörper eingedrückten Diagonalen ist  $d$ . Da der verwendete Eindringkörper nicht die Idealform einer Pyramide besitzt, muss eine Abgleichung der gemessenen Werte mit Messdaten an einem Silizium-Einkristall erfolgen. Neben dem benutzten Mikrohärtbereich<sup>6</sup> ( $0,09807 \text{ N} \leq F < 1,961 \text{ N}$ ) existieren der konventionelle Härtebereich ( $F \geq 49,03 \text{ N}$ ) und der Kleinkrafthärtebereich ( $1,961 \text{ N} \leq F < 49,03 \text{ N}$ ). Aus den unter dem Mikroskop bis auf 0,002 mm genau bestimmbaren Diagonallängen wird das arithmetische Mittel gebildet. Aufgrund von nicht auszuschließender Anisotropie im Kohlenstoffnanoröhren-Kompositprüfung wurden pro Prüfling mindestens 20 Messungen und eine statistische Auswertung durchgeführt. Die in dieser Arbeit gemessenen Prüflinge wurden zunächst mittels Heißkleber bei  $100^\circ\text{C}$  auf einen gläsernen Objekträger geklebt. Der Wärmeeintrag in den Prüfling selbst wurde dabei durch ein entsprechendes Vorgehen gering gehalten.

### Universalhärteprüfmaschine

- Härteprüfstand Fischerscope H100VP XY; Helmut Fischer GmbH + Co.KG, Sindelfingen
- Prüfcontroller Fischerscope H100
- Prüfsoftware Fischerscope H100V-HCV, Version 2.1D

Die Mehrkomponentenprüflinge mit Carbonfasern wurden an einer Universalhärteprüfmaschine gemessen. Der Eindringkörper entsprach der oben genannten Vickerspyramide. Vorteil bei der Benutzung der Universalprüfmaschine ist die simultane Bestimmung mehrerer Materialparameter, wie Universalhärte  $HU$ , Eindringhärte  $H_{IH}$  und elastischer Eindringmodul  $E_{IH}$ . Die Universalhärte  $HU$  entspricht bei pyramidenförmigen Eindringkörpern der Martenshärte  $HM$ . Die hier aufgebrachte Endprüfkraft betrug 490 mN. Dabei wurde die Prüfkraft sequentiell in 15 Schritten auf den Probenkörper ausgeübt, wobei  $d\sqrt{F}/dt = konst.$  galt. Die Pause zwischen den Schritten betrug jeweils 1 s. Weiterführende Informationen zum Messverfahren finden sich in DIN EN ISO 14577:2003.

### 7.2.6 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

- DMA 242; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb

Die für die PC/SWCNT-Komposite angewendete DMA ist die Zugkonfiguration, für die PC/SWCNT/CF-Komposite die Biegekonfiguration. Bei der Zugkonfiguration wird der Probenkörper an einem Ende fest in ein unbewegliches Futter eingespannt, während das andere in einem oszillierenden Futter sitzt. Die zweite Variante, die Biegekonfiguration, benutzt eine stabförmige Probe, die beidseitig eingespannt wird. Ein Dorn wirkt oszillierend und mittig normal zur Probenoberfläche. Aus dem DMA-Schwingversuch wird direkt der

<sup>6</sup>Die Auflagekräfte werden üblicherweise nicht in der Si-Einheit *Newton* (N) angegeben, sondern in der *kilogram-force*-Einheit kgf angegeben. 1 kgf = 1 Kilopond = 9,807 N.

dynamische Elastizitätsmodul  $E'$  (Speichermodul) und der Verlustmodul  $E''$  ermittelt. Die Summe aus dem Realteil  $E'$  und dem Imaginärteil  $E''$  bildet der komplexe Elastizitätsmodul  $E^*$ . Der Quotient  $E''/E' = \tan\delta$  ist der mechanische Verlustfaktor und ein Relativmaß für die Energieverluste bei der Schwingung im Vergleich zur wiedergewinnbaren Energie. In der vorliegenden Arbeit wird wegen der inhaltlichen Zweckmäßigkeit nur der Speichermodul  $E'$  betrachtet. Aus dem Verlauf des dynamischen Speichermoduls  $E'$  und der mechanischen Dämpfung  $\tan\delta$  werden Bereiche unterteilt, in denen die Kunststoffe im harten, zähen und gummielastischen Zustand vorliegen. Darüber hinaus kann die Glasübergangstemperatur und damit auch ihr zuverlässiger Einsatztemperaturbereich festgestellt werden.

Als Probekörper dienen Standard-Probekörper des Typ 1BB nach DIN EN ISO 527-2 für Zugversuche. Die Testfrequenz betrug 1 Hz. Die Messung wurde in einer  $N_2$ -Atmosphäre bei 30 bis 180°C und einer Heizrate von 2 K/Minute ausgeführt.

### 7.2.7 Differenzielle Kalorimetrie (DSC)

- DSC 204 Phoenix; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb
- Auswertprogramm Netzsch Proteus Thermal Analysis, Version 4.1.2

Die Differentialkalorimetrie (engl. *Differential Scanning Calorimetry - DSC*) ist eine Methode, mit der Phasenumwandlungen in Polymeren untersucht werden können. Dabei wird die Probe und eine inerte Referenzsubstanz mit konstanter Heiz- bzw. Kühlrate beschickt und der differenzielle Wärmefluss zwischen Probe und Referenz als Funktion der Temperatur gemessen. Auftretende Phasenumwandlungen am Glasübergang und beim Schmelzen von kristallinen Bereichen sind mit einer Energieaufnahme verbunden. Dies äußert sich in einem messbaren Anstieg der Enthalpie  $H_W$  und der spezifischen Wärme  $c_p$ . Auch chemische Reaktionen können in der Regel mit einer Enthalpieänderung der Probe verbunden sein. In dieser Arbeit wurden die DSC-Messungen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der abgetastete Temperaturbereich betrug bei einer Heiz- und Kühlrate von 20 K/min. 30-200°C. Die Probenmasse war stets 8 mg. Für die Bewertung der Proben wurde immer der Wärmestrom in mW/mg über der Temperatur des zweiten Heizdurchgangs herangezogen. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  wurde mittels Netzsch Proteus Thermal Analysis bestimmt, wobei das geometrische Mittel zwischen dem Wendepunkt und dem Mittelpunkt des Stufenanstiegs angewendet wurde.

### 7.2.8 Mikroskopie

#### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

- Rasterelektronenmikroskop LEO 1530VP; Leo Elektronenmikroskopie, Oberkochen
- Kathodenzerstäubungsanlage Bal-tec MED 020 mit Schwingquarz Bal-tec QSG 070 6 MHz zur Dickenbestimmung

Die elektronenmikroskopischen Bilder wurden an den Bruchkanten der Komposite aufgenommen. Die Bruchkanten wurden durch ein mechanisches Versagen eines Komposits im

Zugversuch oder durch manuelles Anritzen und folgendes Abbrechen erzeugt. Eine Kontrastverbesserung der Proben im REM wurde durch vorheriges Kathodenerstäuben (engl. *sputtern*) von Platin erreicht, indem eine zirka 5 nm dicke Schicht auf die Probe abgeschieden wurde.

### Lichtmikroskopie (LM)

- Jenavert Mikroskop; Jenoptik GmbH, Jena
- Mikrotom Polycut E von Reichert-Jung; heute: Leica Mikrosysteme GmbH, Nussloch
- Mikrotom Hartmetallmesser mit einem Schnittwinkel von  $40^\circ$

Lichtmikroskopische Bilder der Composite wurden an dünnen Schnitten überwiegend im Durchlichtverfahren aufgenommen. Für eine bessere Handhabung beim Schneiden wurden zum Teil kleine Stücke des zu untersuchenden Komposits zuvor in ein Epoxy eingegossen. Die im Mikrotom hergestellten Dünnschnitte hatten eine Dicke von 4 bis 5  $\mu\text{m}$ . Das Schneiden wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

## Kapitel 8

# Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

**Technische Realisierung der Laserablationsanlage** Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine Laserablationsanlage zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren konzipiert und aufgebaut. Neuerung der Syntheseanlage ist, dass der simultane Einsatz eines Nd:YAG- und CO<sub>2</sub>-Lasers zur mengenmäßigen und qualitativen Herstellung von einwandigen Röhren untersucht werden kann. Im Detail wurde damit eine effektivere Transformation von Kohlenstoff in Kohlenstoffnanoröhren beabsichtigt. In den durchgeführten Versuchen zeigte sich jedoch bei wachsenden CO<sub>2</sub>-Laserleistungen eine stetige Abnahme des Syntheseerfolgs in quantitativer wie auch qualitativer Hinsicht. Als Ursache dafür wurde eine zu weite Ausdehnung der Reaktionszone identifiziert, die keine strikten Temperaturgradienten mehr beinhaltet. Dem dadurch permanent hoch energetischen Reaktionsgemisch wird die Bildung von Wachstumskernen durch Kondensation erschwert. Zusätzlich wird durch diesen energetischen Zustand und der damit verbundenen hohen kinetischen Energie der in der Reaktionszone gelösten Partikel die Formung von zur Integration in Kohlenstoffnanoröhren notwendigen opportunen Kohlenstoffgebilden beeinträchtigt. Die hohen Geschwindigkeiten der Kohlenstoff- und Katalysatorfragmente und die Überstreckung der Wachstumszone resultieren in einer ausgedünnten Reaktionslösung von niedriger Reaktionspartnerdichte, das die vorherrschende Bildung von kleineren Wachstumskernen zur Folge hat. Letzteres konnte durch Ramanspektroskopie unterlegt werden.

**Variation von Syntheseparametern** Die realisierte Laserablationsanlage wurde u.a. so ausgelegt, dass außerdem die Wirkung verschiedener Puffergase und Puffergasmischungen bei unterschiedlichen Gasdrücken auf den Synthesegang untersucht werden kann. In der vorliegenden Arbeit sind Versuche dokumentiert, in denen mit reinem Argon und Argon plus Wasserstoff experimentiert wurde. Zunächst wurden mit reinem Argon eine Vielzahl von Synthesedurchläufen bei unterschiedlichen Gasdrücken durchgeführt. Es zeigte sich, dass in dem Druckbereich  $P_{Syn} = 600 \pm 50$  mbar qualitativ und quantitativ die beste Ausbeute von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren zu erzielen ist. Da sich durch die Variation des Gasdrucks die Abkühlbedingung des Plasmas verändert, wurde außerdem versucht, damit einen Einfluss auf den Röhrendurchmesser zu nehmen. Theoretische Grundlage dafür ist die nach der Wachstumstheorie (Abschnitt 2.6) bei unterschiedlichen Abkühlbedingungen sich aus-

bildende Kerngrößenbeeinflussung. Anhand der durchgeführten Raman-Spektroskopie mit den Laserlinien 633 nm und 785 nm konnte jedoch keine Beeinflussung in dieser Hinsicht festgestellt werden. In den Versuchen mit kleinen Anteilen von Wasserstoff im Puffergas Argon konnte eine positive Wirkung auf die Reinheit der Kohlenstoffnanoröhren und ihrer elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden. Diese Aussage gilt jedoch nur für sehr kleine Anteile im Bereich von 0,25%. Bereits bei 1% oder 2,5% H<sub>2</sub> konnte eine starke Degradation der Syntheseprodukte registriert werden, die qualitativ und quantitativ weit unterhalb der Referenzprobe (100% Argon) liegen. Als Ursache für den besseren Syntheserfolg ist die reinigende Wirkung des Wasserstoffs gegen amorphes Kohlenstoff sowie die Redox-Funktionalität auf die metallischen Katalysatoren anzuführen. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass der Wasserstoff die Oberflächenenergie der involvierten Nanopartikel und die Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgemisches beeinflusst. Da wahrscheinlich die aufgeführten Wirkmechanismen des Wasserstoffes in die Synthese simultan eingreifen, muss der Wasserstoff so dosiert sein, dass ein Mechanismus nicht zu dominant wird. Im gegensätzlichen Fall kollabiert das System. Unterstützt wird die Theorie durch die durchgeführten Ramanmessungen. Die qualitativ hochwertigsten Proben wurden in der realisierten Laserablationsanlage mit Argon plus 0,25% Wasserstoff synthetisiert. Für die Applikation größerer Mengen von LA-Kohlenstoffnanoröhren in Polycarbonat wurden jedoch Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt, die ohne die Unterstützung von Wasserstoff synthetisiert wurden. Die opportunen Betriebsparameter in diesem Fall waren  $P_{Syn} = 600 \pm 50$  mbar,  $T_{Ofn} = 1166^\circ\text{C}$  und  $\dot{m}_{Ar} = 350$  sccm. Grund dafür waren sicherheitstechnische Bedenken bei dem zur Verfügung stehenden Labor und der zur Produktion von größeren Mengen Nanoröhren notwendigen verstärkten Nutzung von Wasserstoff.

**Entwicklung einer Messmethodologie** Zur Charakterisierung des eingesetzten Kohlenstoffnanoröhrenmaterials wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit an der Entwicklung einer Messmethodologie gearbeitet. Diese Methodologie ermöglichte die qualitative und quantitative Evaluation der Synthesergebnisse der Laserablations- und Lichtbogenprozesse, sowie der HiPco<sup>TM</sup>-SWCNTs. Im Gegensatz zu vielen anderen Arbeiten wurde damit eine einheitliche, verlässliche Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhren nach ihrer Herstellung und vor ihrer Einarbeitung in die polymere Matrix durchgeführt. Damit konnte eine vertrauensvolle Interpretation der gewonnenen Ergebnisse der Synthese und der Materialeigenschaften sichergestellt werden.

**Verarbeitung von SWCNTs in PC** Die entsprechend der vorliegenden Messmethodologie charakterisierten Nanoröhren wurden zu Polycarbonatkompositen verarbeitet. Im Unterschied zu anderen Arbeiten wurde hier mit großen Nanoröhrenchargen von bis zu 300 g gearbeitet, die deutlich jenseits der üblichen Milligrammskala liegen. Das ermöglicht eine präzisere Einschätzung des wirtschaftlich-technologischen Potentials von Kohlenstoffnanoröhren. Außerdem ist hervorzuheben, dass mit dieser Arbeit erstmals eine umfangreiche Untersuchung von PC-Kompositen mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, die mit industrienahe Verarbeitungsmethoden hergestellt wurden, vorliegt. Es konnte gezeigt werden, dass SWCNTs in Schmelzextrusionsmaschinen verarbeitet und makroskopisch homogen in einer polymeren Matrix wie Polycarbonat dispergiert werden können. Eine Bildung von Agglomeraten kann dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden. Neben der Schmelzextrusion sind außerdem zwei weitere Verarbeitungsverfahren eingesetzt worden, die Coagulation, ein

Ausfällverfahren, und die Lamination. Um das allgemeine Potential von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in PC verlässlich abschätzen zu können, wurden SWCNTs aus drei verschiedenen Syntheseprozessen verwendet: Lichtbogen (ArcD), Laserablation und HiPco<sup>TM</sup>-CVD. Lichtbogen- und Laserablationsmaterial wurden in Eigenbaureaktoren synthetisiert. Durch die Beimengung von SWCNTs in PC wurde eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur  $T_G$  beobachtet, die abhängig von dem Syntheseprozess bei unterschiedlichen Konzentrationen einsetzt.

**Elektrisch leitfähiges Polycarbonat** Nahezu alle Kunststoffe sind, wie auch das Polycarbonat, elektrisch isolierend. Um den Schutz von elektrostatisch gefährdeten Bauelementen beziehungsweise um eine elektromagnetische Verträglichkeit zu gewährleisten ist eine elektrische Leitfähigkeit erforderlich. Häufigste Methode einen Kunststoff elektrisch leitend zu machen, ist die Beimengung von elektrisch leitfähigen Füllstoffen, wie zum Beispiel *Leitruß*, auch *Carbon Black CB* genannt. Zum Erreichen der elektrischen Perkolationschwelle mit CB werden größere Mengen des Füllers benötigt. Größere Mengen an Füllern stören jedoch die mechanische Integrität des Matrixsystems und das Komposit versprödet. Kohlenstoffnanoröhren verfügen über ein großes Aspektverhältnis, welches ermöglicht, schon bei weitaus geringeren Füllgraden eine elektrische Perkolationschwelle im Komposit einzustellen. In der vorliegenden Arbeit konnte in PC/SWCNT-Systemen die Perkolationschwelle schon bei 0,5 Gew.% erreicht werden, spätestens jedoch bei 1,4 Gew.%. Die Vergleichssysteme mit CB perkolierten erst zwischen 3,5 und 8,5 Gew.%.

**Elektromagnetische Schirmung durch PC/SWCNT-Komposite** Für die elektromagnetische Verträglichkeit von Bauelementen ist die Abschirmfähigkeit der Gehäusegruppe von elektromagnetischen Strahlen von Bedeutung. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden daher Experimente durchgeführt mit dem Ziel, Schirmeigenschaften von PC-Kompositen durch einwandige Kohlenstoffnanoröhren zu realisieren. Dabei zeigte sich, dass einwandige Kohlenstoffnanoröhren schon in geringen Konzentrationen eine durchaus bemerkenswerte Abschirmfähigkeit im Fernfeld besitzen. Voraussetzung für eine gute Schirmung ist offensichtlich die Orientierung und Konnektivität der SWCNTs. So konnte in einem schmelzextrusionstechnisch hergestellten Komposit mit 7,5 Gew.% LA-SWCNTs kein Dämpfungsverhalten beobachtet werden. In Laminaten mit lediglich 5,4 Gew.% SWCNTs konnten jedoch 30 dB an 1 mm starken Scheiben gemessen werden, das bei einer Wandung von 3 mm 47 dB entspricht. Nach Tabelle 5.8 bewirken 47 dB eine Abschwächung des Feldes und der Leistung um 99,95% beziehungsweise 99,998%. Die unidirektionalen SWCNT-Schichten in den Laminaten könnten ähnlich wie Fasergewebe oder -gelege in Prepregs (engl. *preimpregnated fibers*) für Anwendungen in Betracht kommen. Coagulationstechnisch hergestellte Komposite mit 7,5 Gew.% ArcD-SWCNTs erreichten etwa 10 dB, beziehungsweise 18 dB in Kompositen mit 20 Gew.% ArcD-SWCNTs. Anhand von lichtmikroskopischen Untersuchungen der coagulierten Komposite konnte hier eine dicht zusammenhängende Schlierenstruktur identifiziert werden. Reine, schmelzextrusionstechnisch hergestellte PC/SWCNT-Komposite verfügen im Gegensatz dazu über eine homogenere Morphologie. Synergieeffekte spielen in extrudierten Kompositen mit dem Drei-Phasen-System PC/SWCNT/CF eine Rolle. PC/CF-Komposite mit 35,5 Gew.% CF-Anteil erzielen an 1 mm starken Scheiben 6 dB. Komposite mit PC:SWCNT:CF = 87,5 : 7,5 : 2,5 und PC:SWCNT:CF = 65 : 2,5 : 32,5 erreichen jedoch 8 dB beziehungsweise 9,5 dB. Es ist



anzunehmen, dass hier ebenso die Konnektivität und Orientierung der Füllstoffe CF und SWCNTs die Ursache für die besseren Dämpfungseigenschaften sind und Synergieeffekte der beiden Füller bewirken.

**Wärmeleitfähigkeit von PC/SWCNT-Kompositen** Durch die Einarbeitung von SWCNTs konnte die Wärmeleitfähigkeit im Polycarbonat verbessert werden. Die erzielten Ergebnisse erscheinen bei den gewählten Füllgraden jedoch als zu gering, wenn von den theoretischen 6000 W/(mK) einer SWCNT ausgegangen wird. Unter der Berücksichtigung von Versuchen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an dichten ungeordneten Netzwerken aus SWCNTs (*Bucky Papers*) und den hierbei gemessenen Werten von 5–6 W/(mK) können zwei Gründe für die geringe Leitfähigkeit angeführt werden: 1) Ein effektiver Wärmetransport durch Phononen und Elektronen kann in SWCNTs aufgrund ihrer großen spezifischen Oberflächen nicht initiiert werden, die Wärmeenergie in einer Nanoröhre wird in Form von Strahlung abgegeben. 2) Die Kontaktfläche zwischen einzelnen Nanoröhren ist zu gering, als dass Phononen und angeregte Elektronen effektiv übertragen werden könnten. SWCNTs in einem Matrixsystem wie PC können demnach nur zu einer moderaten Verbesserung der Wärmeleitung führen. Ein außerordentlicher technologisch-betriebswirtschaftlicher Nutzen zu diesem Anwendungszweck ist demnach nicht zu erwarten.

**Mechanische Eigenschaften von PC/SWCNT-Kompositen** Kohlenstoffnanoröhren besitzen unvergleichbar hohe E-Moduli und Zugfestigkeiten. Aufgrund dieser hohen intrinsischen mechanischen Werte wurde ein Anstieg des E-Moduls und der Streckfestigkeit im PC-Komposit im Bereich einer Größenordnung erwartet. In der vorliegenden Arbeit wurden daher umfangreiche Untersuchungen zum statischen und dynamisch-mechanischen Verhalten von PC/SWCNT-Kompositen angestellt. Es musste festgestellt werden, dass die mechanische Performanz der Komposite den Erwartungen keinesfalls entsprach. Eine starke Steigerung der mechanischen Streckfestigkeit beziehungsweise des E-Moduls der Nanoröhrenkomposite konnte nicht herbeigeführt werden. Als Ursache dafür kommt ein mangelhafter Lasttransfer von der Matrix zum Füller und eine geringe Adhäsion in Betracht. Vickershärtemessungen zeigten mit zunehmender Röhrenkonzentration einen Anstieg der Härte. Das gleiche Verhalten konnte aber auch nach der Zugabe von Leitruß in PC beobachtet werden, wobei die Härtewerte hier zum Teil etwas höher lagen. Die E-Moduli von Tripelkompositen, PC/SWCNT/CF, konnten gegenüber den Referenzwerten von reinem Polycarbonat erwartungsgemäß angehoben werden. Bei geringeren Gesamtfüllgraden von 12,5 Gew.% ist aber trotz wachsendem E-Modul eine sinkende Streckfestigkeit zu erkennen. Erst bei höheren CF-Anteilen nimmt auch die Streckfestigkeit stetig zu. Die konsequent steigenden E-Moduli der Tripelkomposite konnten in der DMA für  $E'$  und in der Härtemessung mit einer Universalhärteprüfmaschine für  $E_{IT}$  verifiziert werden. Die Härte der Tripelkomposite steigt mit zunehmendem SWCNT-Anteil beziehungsweise mit höherem CF-Füllgrad. Einzige Ausnahme bildet das PC/SWCNT/CF-Komposit 87,5 : 7,5 : 5. Ursache hierfür könnten Unstimmigkeiten im Kompoundiervorgang sein.

## Ausblick

**SWCNT-Synthese per Laserablation** Die Laserablation zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren bleibt weiterhin forschungstechnischen Zwecken oder Spezialanwendungen

vorbehalten. Eine industrielle Großproduktion ist zwar technisch realisierbar, aus Kostengründen jedoch schwer zu etablieren. Lichtbogenröhren (ArcD-SWCNTs) sind preisgünstig, obwohl sie qualitativ nicht mit den LA-Röhren konkurrieren können. Die Zukunft wird der chemischen Synthese von Kohlenstoffnanoröhren gehören, sowie den kombinierten Synthesemethoden. Internationale Anstrengungen haben in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte auf diesem Feld gemacht. Am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung wird zum Beispiel in Kooperation mit den Firmen Sineurop, Stuttgart, und Yanktze, Shanghai, zur Zeit eine Pilotanlage aufgebaut, die den CVD- und Lichtbogenprozess vereinigt. Ziel ist dabei die Synthese von großen Mengen an kostengünstigen und qualitativ sehr hochwertigen Kohlenstoffnanoröhren. Bayer Materialscience plant per chemischer Pyrolyse MWCNTs jährlich im Tonnenmaßstab zu synthetisieren, wobei heute schon kleinere Testanlagen in dem Unternehmen eingesetzt werden. Eventuell können auch in der Zukunft gepulste Lasersysteme (Verfahren des *Laserstrahlverdampfen* beziehungsweise engl. *Pulsed Laser Deposition - PLD*) auf bereits lithographisch bearbeiteten Wafern zur örtlichen, gezielten Initiierung eines Nanoröhrenwachstums im industriellen Maßstab eingesetzt werden. Die Laserablation wird jedenfalls weiterhin eine der wichtigsten Methoden sein, um die Wachstumsprozesse von Kohlenstoffnanoröhren zu erforschen. Detaillierte Kenntnisse des Wachstumsprozesses werden eventuell in der Zukunft die zielgerichtete Synthese (*Selektivität*) eines bestimmten Röhrentyps mit spezieller (n,m)-Indizierung ermöglichen und somit weite industrielle Tätigkeitsfelder erschließen. Die innerhalb der Arbeit realisierte Anlage wird für diesen Zweck weiterhin eingesetzt werden und für forschungstechnische Aktivitäten hochreine SWCNTs synthetisieren.

**Einsatz von Nanoröhren in der kunststoffverarbeitenden Industrie** Bedeutendster Massenabsatzmarkt für Kohlenstoffnanoröhren, SWCNTs, DWCNTs und MWCNTs, ist die kunststoffverarbeitende Industrie. Hier sind in den nächsten Jahren zunächst für MWCNTs Absatzzahlen in der Größenordnung von Tonnen zu erwarten. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass SWCNTs in Kombination mit Polycarbonat ein erhebliches applikationstechnisches Potential haben. Das betrifft insbesondere die elektrischen Eigenschaften, die mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren erzielt werden können. So lässt sich das elektrisch isolierende Polycarbonat schon mit 0,5 Gew.% Röhrenanteil elektrisch leitfähig machen. Um die elektrische Perkolationschwelle mit Leitruß (CB) zu erreichen, sind 3,5 Gew.% notwendig. Mit der Substitution von CB durch Kohlenstoffnanoröhren muss effektiv weniger Füllmaterial der Matrix zugeführt werden, was sich positiv auf die Kosten und auf die mechanische Stabilität des Komposits auswirkt. Zwar ist der Kilogrammpreis von Kohlenstoffnanoröhren heute noch höher als der von CB, dieser wird aber voraussichtlich mit der Einführung einer industriellen Synthese im Tonnenmaßstab von zunächst mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren fallen. Ein besonders potentiell absatzstarkes Einsatzgebiet von Kohlenstoffnanoröhren bietet die Kabelindustrie. Hier werden Tonnen von Leitrußen zur Realisierung einer halbleitenden beziehungsweise halbisolierenden Kunststoffummantelung der Seele verarbeitet. Durch die halbleitende Ummantelung ist eine Feldglättung realisierbar, die kabelzerstörende Feldspitzen unterbindet und elektrische Durchschläge verhindert.

**Schirmwirkung durch SWCNTs** Wie gezeigt werden konnte, ist eine sehr gute Schirmwirkung durch geringe Mengen einwandiger Kohlenstoffnanoröhren erreichbar. Voraussetzung dafür ist eine geeignete Orientierung und Konnektivität, die insbesondere durch ein

Lagen- beziehungsweise Schichtensystem erreicht werden kann. Technologisch sind Kohlenstoffnanoröhrenlagen über eine Lackier-, Sprüh- oder Drucktechnik auf eine Vielzahl von Kunststoffen aufbringbar. Ein technologisches Beispiel für Aufbringtechniken sind Antistatikbeutel für elektronische Bauelemente, auf denen heutzutage elektrisch leitende Strukturen aus Leitruß für das Abführen von Ladungen aufgedruckt werden. Einsatzgebiete für abschirmende und dämpfende Komponenten sind Gehäuse, Verkleidungen und Wandungen von Geräten, die selbst strahlen, oder die vor Strahlung geschützt werden müssen. Das schließt zum Beispiel Mobilfunktelefone, WLAN-Technologie und Automobilelektronik ein. Weitere zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet zielen darauf ab, mit noch reineren Proben und mit eventuell noch längeren Röhren eine größere Abschirmleistung zu erreichen. Der darauffolgende Schritt könnte eine weitgehende Substitution der halbleitenden durch metallisch leitende Nanoröhren sein.

### **Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PC/SWCNT-Kompositen**

Noch längere und noch reinere Kohlenstoffnanoröhren würden eine höhere mechanische Belastbarkeit des damit realisierten Komposits ergeben, dann aufgrund der sich einstellenden größeren Adhäsionskräfte. Einen noch größeren Schub an mechanischer Stabilität wäre aber durch eine geeignete Funktionalisierung der Nanoröhren erreichbar. Weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet sind daher unbedingt erforderlich. Eventuell ließe sich bei der Synthese eines Thermoplasts aus Monomereinheiten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nanoröhren eine erhebliche Steigerung der mechanischen Belastbarkeit erreichen. Dabei sollte das Ziel die Realisation eines Masterbatch aus Kohlenstoffnanoröhren und dem Kunststoff sein. Die Bereitstellung der SWCNTs in Form eines Masterbatchs würde die Verarbeitung in Kunststoffen darüber hinaus erheblich vereinfachen und zusätzlich gesundheitliche Risiken minimieren.

## Kapitel 9

# Concluding Discussion and Outlook

**Technical realization of the Laser ablation apparatus** In the first part of this work a Laser ablation apparatus for the synthesis of carbon nanotubes was designed. A new approach is the simultaneous use of a Nd:YAG and a CO<sub>2</sub> laser for the quantitative and qualitative production of single-walled carbon nanotubes, thereby a more effective transformation of carbon into carbon nanotubes was intended. However, the tests carried out showed a steady decline in the yield in quantitative and qualitative terms at growing CO<sub>2</sub> laser power. The reason for this was identified as a too wide extension of the reaction zone that no strict temperature gradient could be attained anymore. The thereby permanently high energy in the reaction mixture makes the creation and growth of nuclei by condensation difficult. In addition, this energetic condition and the associated high kinetic energy in their action zone aggravates the dissolved particles to integrate into carbon nanotubes or allotropes. The high velocities of the carbon and catalyst fragments, and the extension of the growth zone result in a diluted solution of low-density reaction partners. Therefore smaller nuclei and thinner tubes are predominantly formed. The latter was supported by Raman spectroscopy.

**Variation of the synthesis parameters** The realized Laser ablation apparatus was designed in a way that various gases, gas mixtures, pressures and gas flows can be examined during the synthesis. In this thesis experiments are documented where pure Argon and Argon plus Hydrogen as buffer gases were used. Initially, synthesis runs with pure Argon at different gas pressures were run. It was shown that qualitatively and quantitatively the best yield of single-carbon nanotubes can be obtained in the pressure range  $P_{Syn} = 600 \pm 50$  mbar. Due to the variation of the gas pressure the cool down conditions of the plasma change. An influence on the nanotube diameter was explored. The theoretical foundation for this is discussed in the growth theory in Section 2.6. However, based on Raman spectroscopy with the laser lines at 633 nm and 785 nm no influence in this regard was identified. In the experiments with small proportions of Hydrogen in the buffer gas Argon, a positive effect on the purity of carbon nanotubes and their electrical conductivity was observed. This statement is only true for very small portions in the range of 0.25%. Already at 1% or 2.5% H<sub>2</sub> a strong degradation in the synthesized products was observed. As a reason for the nanotubes with a higher purity at low concentrations of H<sub>2</sub>, the cleansing effect of Hydrogen against amorphous carbon and the redox functionality of H<sub>2</sub> on the metallic

catalysts may be stated. In addition, it is estimated that the Hydrogen affects the surface energy of the involved nanoparticles and the heat conductivity of the reaction mixture. It is most probable that all of the listed effects of Hydrogen intervene simultaneously in the synthesis process. Therefore  $H_2$  has to be dosed in the way that one single mechanism does not become dominant. In the opposite case the system collapses. This theory is supported by Raman measurements. The samples with the highest quality were synthesized in Laser ablation processes with Argon plus 0.25% Hydrogen. However, for the application of large amounts of LA-SWCNTs in polycarbonate the synthesis was run without the support of Hydrogen, due to safety concerns in the available laboratory. The convenient operating parameters in the no- $H_2$  case were  $P_{Syn} = 600 \pm 50$  mbar,  $T_{Ofn} = 1166^\circ C$  and  $\dot{m}_{Ar} = 350$  sccm.

**Development of a measurement methodology** To characterize the SWCNTs the development of a methodology of measurement was worked out. This methodology allows the qualitative and quantitative evaluation of the synthesized SWCNTs and the process. Thereby, unlike many other works a unified and reliable characterization of carbon nanotubes was applied. The SWCNT batches were also characterized prior to their incorporation into the polymer matrix. This enables a confidential interpretation of the synthesis product and the composite character.

**Processing of SWCNTs in polycarbonate (PC)** In accordance to the measurement methodology all nanotubes were characterized prior to the incorporation. In contrary to other works nanotubes in large batches of up to 300 g were processed, which is well beyond the usual milligrams scale. This enables a more accurate assessment of the economical and technological potential of carbon nanotubes. Here, for the first time a comprehensive investigation of PC/SWCNT-composites was carried out where industrially related processing methods were applied. It is shown that SWCNTs processed in melt-extrusion machines can macroscopically and uniformly disperse in a thermoplastic like polycarbonate. A formation of agglomerates can not be excluded. In addition to the melt-extrusion process two other processing methods are applied, too: Coagulation and lamination. To allow a responsible estimation of the general potential of SWCNTs in PC, nanotubes from three different synthesis methods were incorporated: Arc discharge (ArcD), laser ablation and HiPco<sup>TM</sup>-CVD. ArcD and Laser ablation material was synthesized in home-made reactors. After the incorporation of SWCNTs in PC a reduction in the glass transition temperature  $T_G$  was observed, however, dependent on the synthesis process of the nanotubes and the SWCNT concentration used.

**Electrically conductive polycarbonate** Almost all plastics are, as well as the polycarbonate, electrical insulators. To enhance the protection of vulnerable electronic devices or to ensure an electromagnetic compatibility electrical charges in the plastic have to bleed off. A very common method is to incorporate electrically conductive fillers, such as *carbon black CB*. To achieve the electric percolation threshold with CB, larger quantities have to be added. These larger quantities of filler disturb the mechanical integrity of the matrix system and the composite becomes brittle. Carbon nanotubes have a huge aspect ratio which enables an electrical percolation at much lower filler concentrations. In this work the percolation threshold of PC/SWCNT systems was already attained at 0.5 wt.%, but not

later than at 1.4 wt.%. The comparative systems with CB start to percolate in the range of 3.5 to 8.5 wt.%.

**Electromagnetic shielding by PC/SWCNT composites** For the electro magnetic compatibility of electronic devices the capability of the housing to screen radiation is important. Therefore within this work experiments were carried out with the aim to evaluate the shielding properties of single-walled carbon nanotubes incorporated into a polymer matrix. The results show a promising potential in the remote field even at low concentrations. Prerequisite for a good screening is apparently the orientation and connectivity of the SWCNTs. For example, in a melt extruded composite produced with 7.5 wt.% LA-SWCNTs no attenuation could be observed. However, in a laminated composite with only 5.4 wt.% SWCNTs values of 30 dB in 1 mm thick discs have been measured. For a 3 mm thick disk 47 dB could be reached. According to table 5.8, 47 dB equals an attenuation of the field of 99.55% and of the power of 99.998%. The unidirectional SWCNT layers in the laminates may be used as prepreps (*preimpregnated fibers*) for practical applications. Composites with 7.5 wt.% ArcD-SWCNTs produced by coagulation reach about 10 dB. 18 dB can be attained in composites with 20 wt.% ArcD-SWCNTs. Using optical microscopes examinations of the composites show a dense Schlieren-like structure/orientation for the coagulation technique. In contrast, SWCNT composites which were fabricated with the melt-extrusion method show a rather homogeneous morphology with a lower connectivity among the tube agglomerates. Synergy effects occur in the melt-extruded composites of the three-phase system: PC/SWCNT/CF. PC/CF composites with a ratio of 35.5 wt.% CF achieve 6 dB in 1 mm thick discs. However, composites with PC:SWCNT:CF = 87.5 : 7.5 : 2.5 and PC:SWCNT:CF = 65 : 2.5 : 32.5 attain already 8 dB and 9.5 dB. It is assumed that the connectivity and the orientation of SWCNTs is improved by the CFs.

**Heat conductivity of PC/SWCNT composites** With the incorporation of SWCNTs the heat conductivity in polycarbonate was improved. However, the effect is quite low regarding the theoretical 6000 W/(mK) of a SWCNT. Taking into account that the thermal conductivity of dense disordered networks of SWCNTs (*Bucky Papers*) reach only 5-6 W/(mK), two reasons for the low heat conductivity improvement can be listed: 1) An effective heat transfer among SWCNTs by phonons and electrons is not initiated due to their large specific surfaces. The thermal energy in a nanotube is only radiated. 2) The contact area between individual nanotubes is too small for an effective phonon transport. SWCNTs in a matrix system such as PC improve the thermal conductivity only moderately. Therefore extraordinary technological and economic benefits in this field are not to be expected.

**Mechanical properties of PC/SWCNT composites** Carbon nanotubes have incomparably high E-moduli and tensile strengths. Because of these high intrinsic mechanical values, one may expect a rise of the E-module and the tensile strength in PC composites in an order of magnitude. Therefore extensive investigations were carried out to evaluate the static and dynamic mechanical properties of PC/SWCNT composites. It had been found that the mechanical performance of the composites was below the expectations. A very strong increase of the mechanical tensile strength or the E-module of the nanocomposites were not verified. The reason is probably a weak stress transfer from the matrix to the tube

due to a low adhesion. Vickers hardness measurements show at increasing concentration also an increase in hardness. The E-moduli of the three phase composites, PC/SWCNT/CF, were raised, compared to the reference values of pure polycarbonate. At lower loadings up to 12.5 wt.% a declining tensile strength at a simultaneously growing E-modul was identified. At higher CF ratios also the tensile strength raise steadily. A consistent increase of the dynamic E-moduli of the three phase composites in  $E'$ ,  $E_{IT}$  and hardness were verified by measurements on a universal hardness tester.

## Outlook

**SWCNT synthesis by Laser ablation** The laser ablation for the synthesis of high quality carbon nanotubes remains a method for research or special applications. A large industrial production is technically feasible, however cost intensive and therefore difficult to establish. In contrast, arc tubes (ArcD-SWCNTs) are inexpensive but of very low purity. It is very likely that in the future the chemical synthesis of carbon nanotubes (CVD) or mixed methods will become the dominating synthesis methods. Here, quality, quantity and price might be balanced. In the recent years international efforts resulted in considerable progress concerning the mixed methods. For example, at the Max Planck Institute for Solid State Research a joint-venture was launched to join ArcD and CVD with the two companies Sineurop, Stuttgart, and Yanktze, Shanghai. The aim is to enhance yield and quality at low synthesis costs. Bayer MaterialScience plans to synthesize MWCNTs in tons annually by chemical pyrolysis. In the future *pulsed Laser deposition (PLD)* may be a way to integrate carbon nanotubes onto processed wafers. In any event the laser ablation will remain one of the most important methods to explore the growth processes of carbon nanotubes. A detailed knowledge of the growth process is important to attain a *selectivity* with certain tubes of a special (n, m)-type.

**Use of nanotubes in the plastics industry** The most important mass market for carbon nanotubes, SWCNTs, DWCNTs and MWCNTs, is the plastics industry. Here, in the next few years, a demand for initially only MWCNTs is expected in the magnitude of tons. This work shows a small part of the potential of SWCNTs in combination with polycarbonate. Particularly the electrical properties have to be stressed. Thus polycarbonate already loses its electric insulating behavior at a loading of 0.5 wt.%. In contrast, with CB in PC the percolation threshold is reached at 3.5 wt.% at the earliest. With the substitution of CB by carbon nanotubes less filler material has effectively to be added to the matrix, which is beneficial to the expenses and to the mechanical stability of the composite. Although the kilogram price of carbon nanotubes is still higher than of CB, one can expect a drop in cost as soon as mass production is launched. A particularly high sale potentially lays in the cable industry. Here, tons of CB are incorporated to obtain semi-insulating plastic coatings for the core. This semi-insulator provides a field smoothening and suppresses peaks and electric breakthroughs.

**Screen effect by SWCNTs** As shown, SWCNTs are good attenuators against electrical waves. Necessary conditions are an appropriate orientation and a good connectivity. In particular, this can be achieved with a layer-like build-up. Technological realizations

can be envisioned as for example a painting, spraying or printing technology. Anti-static plastic bags for electronic devices are produced likewise with CB. Application fields are among others housings for electrical devices which radiate themselves or which must be protected against radiation. That includes mobile phones, wireless technology, automotive electronics and many other. Future research in this field aims to purer and longer tubes to attain higher attenuation values. The next significant step might be the substitution of the semiconducting by metallic nanotubes.

**Improving the mechanical properties of PC/SWCNT composites** Longer and purer carbon nanotubes would have a higher mechanical stability in the composite owing to higher adhesion forces. An even bigger boost in the mechanical stability would be attained by an appropriate chemical functionalization of the nanotubes. Therefore, further research in this area is essential. Possibly a huge improvement could be achieved in thermoplastics when the nanotubes are added to the reaction mixture while they synthesize from monomers. The goal is the realization of a master batch of the plastic plus introduced carbon nanotubes. The provision of PC/SWCNT in the form of Masterbatchs would also simplify the further processing of the composite and reduce health risks.



# Literatur

**Aliv u. a. 2006**

ALIV ; ZHANG ; FANG ; ZAKHIDOV ; BAUGHMAN: Vortrag Q16.2 - Thermal transport in MWCNT sheet. In: *MRS Fall Meeting, Boston, USA, 27. November – 01. Dezember, 2006*

**Anazawa u. a. 2002**

ANAZAWA ; SHIMONTANI ; MANABE ; WATANABE ; SHIMIZU: High-purity CNT synthesis method by arc discharging in magnetic field. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 739–741

**Andiotes u. a. 2000**

ANDIOTES ; MENON ; FROUDAKIS: 3193. In: *Physics Review Letters* 85 (2000), S. 3193

**ASTM D 4935 1989**

Norm ASTM D 4935 Oktober 1989. *Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials*

**Bachilo u. a. 2003**

BACHILO ; BALZANO ; HERRERA ; POMPEO ; RESASCO ; WEISMAN: Narrow (n,m)-Distribution of SWCNT Grown Using a Solid Supported Catalyst. In: *Journal am. Chemical Soc.* 125 (2003), S. 11186–11187

**Baker 1989**

BAKER: Catalytic growth of carbon filaments. In: *Carbon* 27 (1989), S. 315–323

**Bandow u. a. 1998**

BANDOW ; ASAKA ; SAITO ; RAO ; GRIGORIAN ; RICHTER ; EKLUND: Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes. In: *Physics Review Letters* 80 (1998), S. 3779–3782

**Batzer 1985**

BATZER: *Polymere Werkstoffe*. Band I. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1985. – 488ff S.

**Baughman u. a. 1999**

BAUGHMAN ; CUI ; ZAKHIDOV ; IQBAL ; BARISCI ; SPINKS ;

WALLACE ; MAZZOLDI ; ROSSI, De ; RINZLER ; JASCHINSKI ; ROTH ; KERTESZ: Carbon Nanotube Actuators. In: *Science* 284 (1999), S. 1340–1344

**Baughman u. a. 2002**

BAUGHMAN ; ZAKHIOV ; DE HEER: CNT-The Route Towards Applications. In: *Science* 297 (2002), S. 787–792

**Berber 2000**

BERBER, Tomanek Kwon: Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 4613–4616

**Bethune u. a. 1993**

BETHUNE ; KIANG ; DE VRIES ; GORMAN ; SAVOY ; VAZQUES ; BEYERS: Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. In: *Nature* 363 (1993), S. 605–607

**Bhushan 2004**

BHUSHAN: *Handbook of Nanotechnology*. 1. Auflage. Berlin : Springer Verlag, 2004

**Blythe 2005**

BLYTHE, Anthony: *Electrical properties of polymers*. 2. Auflage. Cambridge : Cambridge University Press, 2005

**Bower u. a. 2000**

BOWER ; ZHOU ; ZHU ; WERDER ; JIN: Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), S. 2767–2769

**Bronikowski u. a. 2001**

BRONIKOWSKI ; WILLIS ; COLBERT ; SMITH ; SMALLEY: Gas-phase production of carbon SWNT from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 19 (2001), S. 1800–1803

**Bunde u. Dieterich 2000**

BUNDE ; DIETERICH: Percolation in Composites. In: *Journal of Electroceramics* 5 (2000), S. 81–92

**Cheng u. Vachon 1970**

CHENG ; VACHON: A technique for predicting the thermal conductivity of suspensions, emulsions and porous materials. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 13 (1970), S. 537–546

**Cheung u. a. 2002**

CHEUNG ; KURTZ ; PARK ; LIEBER: Diameter-Controlled

Synthesis of Carbon Nanotubes. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 2429–2433

**Chhowalla u. a. 2001**

CHHOWALLA ; TEO ; DUCATI ; RUPERSINGHE ; AMARATUNGA ; FERRARI ; ROY ; ROBERTSON ; MILNE: Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. In: *Journal Appl. Phys.* 90 (2001), S. 5308–5317

**Chiu 2003**

CHIU, Po-Wen: *Towards Carbon Nanotube-based Molecular Electronics*. Walter Schottky Institut, TU-Muenchen, Diss., 2003

**Cohen u. Turnbull 1959**

COHEN ; TURNBULL: Molecular transport in liquids and glasses. In: *Journal of Chemical Physics* 31 (1959), S. 1164–1169

**Dai u. a. 1996**

DAI ; HAFNER ; RINZLER ; COLBERT ; SMALLEY: Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. In: *Nature* 384 (1996), S. 147–150

**de Jonge u. van Druten 2003**

DE JONGE ; VAN DRUTEN: Field emission from individual multiwalled carbon nanotubes prepared in an electron microscope. In: *Ultramicroscopy* 95 (2003), S. 85–91

**Demczyk u. a. 2002**

DEMCZYK ; WANG ; CUMINGS ; HETMAN ; HEN ; ZETTL ; AL. et: Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. In: *Material Science and Engineering A* 334 (2002), S. 173–178

**Derycke u. a. 2001**

DERYCKE ; MARTEL ; APPENZELLER ; AVOURIS: Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates. In: *Nano Letters* 1 (2001), S. 453–456

**Dettlaff u. a. 2005**

DETTLAFF ; SKAKALOVA ; GRAUPNER ; JHANG ; KIM ; LEE ; LEY ; PARK ; BERBER ; TOMANEK ; ROTH: Effect of  $\text{SOCl}_2$  Treatment on Electrical and Mechanical Properties of Single-Wall Carbon Nanotube Networks. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), S. 5125–5131

**DIN EN ISO 14577 2003**

Norm DIN EN ISO 14577 Mai 2003. *Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter*

**DIN EN ISO 3915 1999**

Norm DIN EN ISO 3915 Oktober 1999. *Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes von leitfähigen Kunststoffen*

**DIN EN ISO 527 1996**

Norm DIN EN ISO 527 Juli 1996. *Bestimmung der Zugeigenschaften*

**DIN EN ISO 6507 2004**

Norm DIN EN ISO 6507 Juli 2004. *Metallische Werkstoffe-Härteprüfung nach Vickers*

**DIN IEC 93 1993**

Norm DIN IEC 93 Dezember 1993. *Prüfverfahren für Elektroisolerstoffe*

**Ebbesen u. a. 1993**

EBBESSEN ; HIURA ; FUJITA ; OCHIAI ; MATSUI ; TANIGAKI: 83. In: *Chemical Physics Letters* 209 (1993), S. 83–90

**Eklund u. a. 2002**

EKLUND ; PRADHAN ; KIM ; XIONG ; FISCHER ; FRIEDMAN ; HOLLOWAY ; JORDAN ; SMITH: Large Scale Production of SWCNT using Ultrafast Pulses from a FEL. In: *Nano Letters* 2 (2002), S. 561–566

**Elvaney u. a. 1993**

ELVANEY, Mc ; ROSS ; GOROFF ; DIEDERICH: Cyclocarbon Coalescence: Mechanisms for Tailor-Made Fullerene Formation. In: *Science* 259 (1993), S. 1594–1596

**Endo u. a. 2002**

ENDO ; KIM ; FUKAI ; HAYASHI ; OSHIDA ; TERRONES ; YANAGISAWA ; HIGAKI ; DRESSELHAUS: 1267-1269. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), S. 1267–1269

**Farajian u. a. 2003**

FARAJIAN ; YAKOBSON ; MIZUSEKI ; KAWAZOE: Electronic transport through bent CNT: Nanoelectromechanical sensors and switches. In: *Physics Review B* 67 (2003)

**Farat u. a. 2001**

FARAT ; LA CHAPELLE, Lamy de ; LOISEAU ; SCOTT ; LEFRANT ; JOURNET ; BERNIER: Diameter control of SWNT using argon-helium mixture gases. In: *Journal of Chemical Physics* 115 (2001), S. 6752–6759

**Frenkel 1930**

FRENKEL: On the electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors. In: *Physical Review* 36 (1930), S. 1604–1618

**Gamaley u. Ebbesen 1995**

GAMALEY ; EBBESEN: Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. In: *Physics Review B* 52 (1995), S. 2083–2089

**Gauthier u. a. 1988**

*Kapitel Kapitel 2.* In: GAUTHIER ; ARMAND ; MULLER: *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*. New York : Marcel Dekker Ltd, 1988

**Gorbunov u. a. 1999**

GORBUNOV ; FRIEDLEIN ; JOST ; FINK ; POMPE: Gas-dynamic consideration of the laser evaporation synthesis of single-wall carbon nanotubes. In: *Applied Physics A* 69 (1999), S. S593–S596

**Guo u. a. 1995a**

GUO ; NIKOLEAV ; RINZLER ; TOMANEK ; COLBERT ; SMALLEY: Self-Assembly of Tubular Fullerenes. In: *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), S. 10694–10697

**Guo u. a. 1995b**

GUO ; NIKOLAEV ; THESS ; COLBERT ; SMALLEY: Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. In: *Chemical Physics Letters* 243 (1995), S. 49–54

**Ha u. a. 2006**

HA ; PARK ; KIM ; LEE: Investigation of Field Emission and Photoemission Properties of High-Purity SWCNTs synthesized by Hydrogen Arc Discharge. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 23742–23749

**Hafner u. a. 1998**

HAFNER ; BRONIKOWSKI ; AZAMIAN ; NIKOLAEV ; RINZLER ; COLBERT ; SMITH ; SMALLEY: 195. In: *Chemical Physics Letters* 296 (1998), S. 195

**Herrera u. Resasco 2003**

HERRERA ; RESASCO: Role of Co-W Interaction in the Selective Growth of SWCNT from CO Disproportionation. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 3738–3746

**Holm 1967**

HOLM: *Electrical Contacts, Theory and Application*. 1. Auflage. New York : Springer Verlag, 1967

**Hornbostel u. a. 2004**

HORNBOSTEL ; DUBOSC ; PÖTSCHKE ; ROTH: Investigations on Polycarbonate-Nanotube Composites. In: *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* Bd. 723, American Institute of Physics, Melville, New York, USA, 2004, S. 473–477

**Hornbostel u. a. 2005**

HORNBOSTEL ; HALUSKA ; CECHE ; DETTLAFF ; ROTH: Arc Discharge and Laser Ablation Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes. In: *Carbon Nanotubes* Bd. 222, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005, S. 1–18

**Iijima 1991**

IJIMA: Helical microtubules of graphitic carbon. In: *Nature* 354 (1991), S. 56–58

**Iijima u. Ichihashi 1993**

IJIMA ; ICHIHASHI: Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. In: *Nature* 363 (1993), S. 603–605

**Itkis u. a. 2003**

ITKIS ; PEREA ; NIYOGI ; RICKARD ; HAMON ; HU ; ZHAO ; HADDON: Evaluation of As-Prepared Single-Walled Carbon Nanotube Soot by Use of Solution-Phase Near-IR Spectroscopy. In: *Nano Letters* 3 (2003), S. 309–314

**Javey u. a. 2002**

JAVEY ; WANG ; URAL ; LI ; DAI: Carbon Nanotube Transistor Arrays for Multistage Complementary Logic and Ring Oscillators. In: *Nano Letters* 2 (2002), S. 929–932

**Jost u. a. 2002**

JOST ; GORBUNOV ; MÖLLER ; POMPE ; LIU ; GEORGI ; DUNSCH ; GOLDEN ; FINK: Rate-Limiting Processes in the Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes: Pointing the Way to the Nanotube Formation Mechanism. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 2875–2883

**Kanzow u. a. 1998**

KANZOW ; SCHMALY ; DING: Laser-assisted production of multi-walled carbon nanotubes from acetylene. In: *Chemical Physics Letters* 295 (1998), S. 525–530

**Kim u. Lieber 1999**

KIM ; LIEBER: Nanotube Nanotweezers. In: *Science* 286 (1999), S. 2148–2150

**Kim u. a. 2001**

KIM ; SHI ; MAJUMDAR ; MCEUEN: Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. In: *Physical Review Letters* 87 (2001), S. 215502 1–215502 4

**Kokai u. a. 2000**

KOKAI ; TAKAHASHI ; YUDASAKA ; IJIMA: 6777. In: *Journal of Physics. Chemical B* 104 (2000), S. 6777

**Koshio u. a. 2002**

KOSHIO ; YUDASAKA ; IJIMA: Metal-free production of high-quality multi-wall carbon nanotubes, in which the innermost nanotubes have a diameter of 0.4 nm. In: *Chemical Physics Letters* 356 (2002), S. 595–600

**Krätschmer u. a. 1990**

KRÄTSCHMER ; LAMB ; FOSTIROPOULOS ; HUFFMAN: Solid C60: a new form of carbon. In: *Nature* 347 (1990), S. 354–358

**Kroto u. a. 1985**

KROTO ; HEATH ; O'BRIEN ; CURL ; SMALLEY: C60: Buckminsterfullerene. In: *Nature* 318 (1985), S. 162–163

**Lee u. a. 2001**

LEE ; CHUNG ; HAN ; KANG ; CHOI ; KIM ; PARK ; JIN ; YI ; YUN: Application of carbon nanotubes to field emission displays. In: *Diamond and Related Materials* 10 (2001), S. 265

**Leute 2006**

LEUTE, Ulrich: *Kunststoffe und EMV*. 1. Auflage. Renningen : Expert Verlag, 2006

**Lewis u. Nielsen 1970**

LEWIS ; NIELSEN: Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. In: *Journal of Applied Polymer Science* 14 (1970), S. 1449–1471

**Little 2003**

LITTLE, Reginald B.: Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth. In: *Journal of Cluster Science* 14 (2003), S. 135–185

**Loutfy u. a. 2002**

LOUTFY ; WITHERS ; ABDELKADER: Carbon nanotube-polycarbonate composites. In: *Perspectives of Fullerene Nanotechnology* (2002), S. 317–325

**Maiti u. a. 1995**

MAITI ; BRABEC ; ROLAND ; BERNHOLC: Theory of carbon nanotube growth. In: *Physics Review B* 52 (1995), S. 14850–14858

**Maser u. a. 1998**

MASER ; MUÑOZ ; BENITO ; MARTINEZ ; DE LA FUETE ; MANIETTE ; ANGLARET ; SAUVAJOL: Production of high density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. In: *Chemical Physics Letters* 292 (1998), S. 587–593

**Maxwell 1873**

Kapitel Kapitel 9. In: MAXWELL: *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Band I. Oxford : Clarendon Press, 1873, S. 365

**McLachlan u. a. 1990**

MCLACHLAN ; BLASZKIEWICZ ; NEWNHAM: Electrical Resistivity of Composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), S. 2187–2203

**Mehbod u. a. 1987**

MEHBOD ; WYDER ; DELTOUR ; PIERRE ; GEUSKENS: Temperature dependence of the resistivity in polymer-conducting-carbon-black composites. In: *Physical Review B* 36 (1987), S. 7627–7630

**Miyauchi u. Togashi 1985**

MIYAUCHI ; TOGASHI: The conduction mechanism of polymer-filler particles. In: *Journal of Applied Polymer Science* 30 (1985), S. 2743–2751

**Möbius 1988**

MÖBIUS, K.H.: Elektromagnetische Abschirmung mit elektrisch leitenden Kunststoffen. In: *Kunststoffe* 78 (1988), S. 345–350

**Newnham u. a. 1978**

NEWNHAM ; SKINNER ; CROSS: Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. In: *Materials Research Bulletin* 13 (1978), S. 525–536

**Nielsen 1974**

NIELSEN: The thermal and electrical conductivity of two-phase systems. In: *Industrial and Engineering Chemical Fundamentals* 13 (1974), S. 17–20

**Nikolaev u. a. 1999**

NIKOLAEV ; BRONIKOWSKI ; BRADLEY ; ROHMUND ; COLBERT ; SMITH ; SMALLEY: Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. In: *Chemical Physics Letters* 313 (1999), S. 91–97

**Park u. a. 2002**

PARK ; CHOI ; CHO ; HONG ; KIM ; CHOI ; LEE ; CHO: CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. In: *Journal of Crystal Growth* 24 (2002), S. 211–217

**Poncharal u. a. 1999**

PONCHARAL ; WANG ; UGARTE ; DE HEER: Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. In: *Science* 283 (1999), S. 1513–1516



Pötschke u. a. 2004

PÖTSCHKE ; BHATTACHARYYA ; ALIG ; DUDKIN ; LEONHARDT ; TÄSCHNER ; RITSCHEL ; ROTH ; HORNBOSTEL ; CECH: Dispersion of Carbon Nanotubes into Thermoplastic Polymers using Melt Mixing. In: *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* Bd. 723, American Institute of Physics, Melville, New York, USA, 2004, S. 478–482

Pötschke u. a. 2003a

PÖTSCHKE ; BHATTACHARYYA ; JANKE: Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate. In: *Polymer* 44 (2003), S. 8061–8069

Pötschke u. a. 2005a

PÖTSCHKE ; BHATTACHARYYA ; JANKE ; PEGEL ; LEONHARDT ; TÄSCHNER ; RITSCHEL ; ROTH ; HORNBOSTEL ; CECH: Melt Mixing as Method to Disperse Carbon Nanotubes into Thermoplastic Polymers. In: *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 13 (2005), S. 211–224

Pötschke u. a. 2003b

PÖTSCHKE ; DUDKIN ; ALIG: Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate/multiwalled carbon nanotube composites. In: *Polymer* 44 (2003), S. 5023–5030

Pötschke u. a. 2002

PÖTSCHKE ; FORNES ; PAUL: Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. In: *Polymer* 43 (2002), S. 3247–3255

Pötschke u. a. 2005b

PÖTSCHKE ; HORNBOSTEL ; ROTH ; VOHRER ; DUDKIN ; ALIG: Purification and Percolation-Unexpected Phenomena in Nanotube Polymer Composites. In: *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* Bd. 786, American Institute of Physics, Melville, New York, USA, 2005, S. 596–601

Puretzky u. a. 2000

PURETZKY ; GEOHEGAN ; FAN ; PENNYCOOK: Dynamics of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. In: *Applied Physics A* 70 (2000), S. 153

Puretzky u. a. 2002

PURETZKY ; GEOHEGAN ; SCHITTENHELM ; FAN ; GUILORN: Time-Resolved Diagnostics of SWCNT Synthesis by Laser Vaporization. In: *Applied Surface Science* 197–198 (2002), S. 552–562

Qian u. a. 2002

QIAN ; WAGNER ; LIU ; YU ; RUOFF: Mechanics of Carbon Nanotubes. In: *Applied Mechanics Rev.* 55 (2002), S. 495–533

**Rahul Sen u. a. 2000**

RAHUL SEN ; OHTSUKA ; ISHIGAKI ; KASUYA ; SUZUKI ; KATAURA ; ACHIBA: Time period for the growth of single-wall carbon nanotubes in the laser ablation process: evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging. In: *Chemical Physics Letters* 332 (2000), S. 467–473

**Rao u. a. 2000**

RAO ; KULKARNI ; GOVINDARAJ ; SATISKUMAR ; THOMAS: Metal nanoparticles, nanowires, and carbon nanotubes. In: *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000), S. 21–33

**Ratner 1987**

*Kapitel Kapitel 4.* In: RATNER: *Polymer Electrolyte Reviews 1*. 1. Auflage. New York : Elsevier Applied Science, 1987, S. 173–236

**Resasco u. a. 2001**

RESASCO ; ALVAREZ ; POMPEO ; BALZANO ; HERRERA ; KITIYANAN ; BORGNA: A scalable process for the production of SWCNT by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. In: *Journal of Nanoparticle Research* 4 (2001), S. 131–136

**Rinzler u. a. 1998**

RINZLER ; LIU ; DAI ; NIKOLAEV ; HUFFMAN ; HEYMANN ; ROBERT ; COLBERT ; LEE ; FISCHER ; RAO ; EKLUND ; SMALLEY: Large scale purification of SWCNT: Process, product and characterization. In: *Applied Physics A* 67 (1998), S. 29–37

**Rümmeli u. a. 2005**

RÜMMELEI ; BOROWIAK-PALEN ; GEMMING ; PICHLER ; KNUPFER ; KALBAC ; DUNSCH ; JOST ; RAVI ; SILVA ; POMPE ; BÜCHNER: Novel Catalysts, Room Temperature, and the Importance of Oxygen for the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 1209–1215

**Saito u. a. 1992**

SAITO ; FUJITA, M. ; DRESSELHAUS, G. ; DRESSELHAUS, M.S.: Electronic structure of chiral graphene tubules. In: *Applied Physics Letters* 60 (1992), S. 2204–2206

**Saito u. a. 2003**

SAITO ; NAKAHIRA ; UEMURA: Growth Conditions of DW-CNT in Arc Discharge. In: *Physical Chemistry* 107 (2003), S. 931–934

**Saito u. a. 1995**

SAITO ; OKUDA ; TOMITA ; HAYASHI: Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles con-

- densed near an arc evaporation source. In: *Chemical Physics Letters* 236 (1995), S. 419–426
- Saito u. a. 1998**  
SAITO, R. ; DRESSELHAUS, G. ; DRESSELHAUS, M.S.: *Physical Properties of CNTs*. 1. Auflage. Imperial College Press, 1998
- Saito u. Uemura 2000**  
SAITO, Yahachi ; UEMURA, Sashiro: Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. In: *Carbon* 38 (2000), S. 169–182
- Saito u. Uemura 2005**  
SAITO, Yahachi ; UEMURA, Sashiro: Transparent and Flexible Carbon Nanotube Transistors. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 757–760
- Schoenenberger u. Forro 2000**  
SCHOENENBERGER ; FORRO: Multiwall Carbon Nanotubes. In: *Physics World Juni* (2000), S. 37 ff
- Seraphin u. a. 1996**  
SERAPHIN ; ZHOU ; JIAO: Filling the carbon nanocages. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), S. 2097–2104
- Shimada u. a. 1998**  
SHIMADA ; AKITA ; SUZUKI ; NAKAYAMA: Density of particles on center axis of arc frame for generation of carbon nanotube. In: *Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)* 81 (1998), S. 42–46
- Sichel 1978**  
SICHEL, Sheng Gittleman: Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride). In: *Physical Review B* 18 (1978), S. 5712–5716
- Stauffer u. Aharony 1995**  
STAUFFER ; AHARONY: *Perkolationstheorien. Eine Einföhrung*. 1. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 1995
- Strout u. Scuseria 1996**  
STROUT ; SCUSERIA: A Cycloaddition Model for Fullerene Formation. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), S. 6492–6498
- Takizawa u. a. 1999**  
TAKIZAWA ; BANDOW ; TORII ; IJIMA: Effect of environment temperature for synthesizing single-wall carbon nanotubes by arc vaporization method. In: *Chemical Physics Letters* 302 (1999), S. 146–150

**Takizawa u. a. 2000**

TAKIZAWA ; BANDOW ; TORRI ; IJIMA: Change of tube diameter distribution of SWCNT induced by changing the bimetallic ratio of Ni an Y catalysts. In: *Chemical Physics Letters* 326 (2000), S. 351–357

**Thess u. a. 1996**

THESS ; LEE ; NIKOLAEV ; DAI ; PETIT ; ROBERT ; XU ; KIM ; COLBERT ; SCUSERIA ; TOMANEK ; FISCHER ; SMALLEY: Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. In: *Science* 273 (1996), S. 483–487

**Treacy u. a. 1996**

TREACY ; EBBESEN ; GIBSON: Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. In: *Nature* 381 (1996), S. 678–680

**Tselev u. a. 1999**

TSELEV ; GORBUNOV ; POMPE: Features of the film-growth conditions by cross-beam pulsed-laser deposition. In: *Applied Physics A* 69 (1999), S. 353–358

**van Beek u. van Pul 1962**

VAN BEEK ; VAN PUL: Internal field emission in carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. In: *Journal of Applied Polymer Science* 6 (1962), S. 651–655

**Vohrer u. a. 2004**

VOHRER ; KOLARIC ; HAQUE ; ROTH ; DETLAFF-WEGLIKOWSKA: Carbon Nanotube Sheets for the Use as Artificial Muscles. In: *Carbon* 42 (2004), S. 1159–1164

**Wabner 2003**

WABNER: *Beitrag zur Kursschlussstrombegrenzung mit leitfähigen Polymercompounds in der Niederspannungsebene*. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Chemnitz, TU-Chemnitz, Diss., 2003

**Wilson 1988**

WILSON, Adams Ma: Electromagnetic Shielding Effectiveness of Materials: Part I - Farfield Source Simulations. In: *IEEE Trans. Electromagn. Compatibility* 30 (1988), S. 239–250

**Wong u. a. 1997**

WONG ; SHEEHAN ; LIEBER: Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. In: *Science* 277 (1997), S. 1971–1975

# Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2003 bis Januar 2007 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mir dabei wertvolle Unterstützung gegeben und dadurch zum Gelingen beigetragen haben.

Ich danke ...

... Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. Dr. h.c. E. Westkämper vom Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF) der Universität Stuttgart, beziehungsweise vom Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (FhG-IPA), für die Betreuung der Arbeit.

... Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz vom Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart für sein Interesse an dieser Arbeit, für seine Ratschläge und für die freundliche Übernahme des Koreferats.

... Herrn Prof. Dr. Klaus von Klitzing für meine Anstellung als wissenschaftlicher Doktorand in der Abteilung *Physik IV* und der sich dadurch ergebenden Arbeitsumgebung mit den vorzüglichen sozialen und arbeitstechnischen Bedingungen.

... Herrn Dr. Siegmund Roth als direktem Vorgesetzten und Betreuer, der mir die Möglichkeit gab, in das für mich absolut neue Tätigkeitsfeld der Nanotechnologie einzusteigen; dass ich von seinem Wissens- und Erfahrungsschatz profitieren konnte und er immer ein offenes Ohr bei Problemen und Fragen hatte. Er ermöglichte mir mein Wissen auf internationalen Konferenzen auszubauen und die erzielten Resultate dort zu präsentieren. Weiterhin danke ich ihm für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

... Frau Dr. Petra Pötschke vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. für die ergiebige Zusammenarbeit bei der Herstellung einiger Polycarbonatkomposite und der daraus entstandenen gemeinsamen Publikationen.

... Frau Steffi Müller vom Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart für die Bereitstellung von Arbeitsgerät und Arbeitszeit, sowie für die fruchtbaren Diskussionen.

... Herrn Prof. Dr. Ulrich Leute von der Hochschule Ulm für die Möglichkeit, an seinen Geräten die elektromagnetischer Schirmung der Komposite zu messen und im Bereich der EGB/EMV auf seine reichhaltigen Praxiserfahrungen und sein Wissen zurückgreifen zu können.

... meinen Hilfswissenschaftlern und Studenten Stephanie Gelse, Franziska Koch, Daniela Kornfeld und Jochen Kotz für ihre tatkräftige Unterstützung im Tagesgeschäft und der bearbeiteten EU-Projekte.

... allen Kollegen der Arbeitsgruppe *Synthetische Nanostrukturen* und des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung für ihre Diskussionsbereitschaft, ihrer Unterstützung bei der Durchführung von Messungen und der sozialen Wärme, die die unzähligen Komplikationen im wissenschaftlichen Betrieb mehr als kompensiert haben: Ursula Dettlaff, Márcio Dias Lima, Martin Dubosc, Miro Haluska, Mônica Jung de Andrade, Martti Kaempgen, Melanie Kaliwoda, Chen-Wei Liang, Jannik C. Meyer, Dirk Obergfell, Heiko Römmele, Serhat Sahakalkan, Giusy Scalia, Viktor Siegle, Viera Skakalova, Jiangping Wang, Ioannis Zegkinoglou und allen anderen, die hier außerdem aufgezählt werden müssten.

... allen Projektpartnern der EU-Projekte *CANAPE*, *CARDECOM*, *SPANG* und *NA-NOSPARK*, insbesondere aber Herrn Ir. Didier Garray vom CRIF/WTCM in Seraing-Liège, Belgien, für den gegenseitigen Erfahrungsaustausch in der Arbeit mit Kunststoffen und Nanoröhren.

... Frau Shilpa Khare vom Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt, Herrn Ivica Kolaric und Mitarbeiter vom Fraunhofer TEG in Stuttgart, und Herrn Stefan Lindig vom Max Planck Institut für Plasmaphysik in Garching für Ausrüstung und Zeit, die sie zur Verfügung stellten.

... meinen Eltern sehr herzlich für die Ermöglichung meines Studiums und der allumfassenden Unterstützung in sämtlichen Lebenssituationen.