



**Max-Planck-Institut für Metallforschung**  
Stuttgart

---

**Synthese und Charakterisierung von Modell-  
verbunden auf der Basis mehrwandiger  
Kohlenstoff Nanoröhrchen und SiO<sub>2</sub>**

Torsten Seeger

Dissertation  
an der  
**Universität Stuttgart**

---

Bericht Nr. 109  
Oktober 2001

**Synthese und Charakterisierung von  
Modellverbunden auf der Basis  
mehrwandiger Kohlenstoff  
Nanoröhrchen und SiO<sub>2</sub>**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur  
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Torsten Seeger**  
aus Rathenow

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Rühle  
Mitberichter: Prof. Dr. F. Aldinger  
Tag der Einreichung: 7. September 2001  
Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 2001

Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart, im September 2001

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht in:

T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, Synthesis of Nanometer-Sized SiC Whiskers in the Arc-Discharge, *Advanced Materials* 12 (2000) 279-282.

T. Seeger, P. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, M. Rühle, SiO<sub>x</sub>-coating of carbon nanotubes at room temperature, *Chemical Physics Letters* 339 (2001) 41-46.

Ein Teil der Bilder wurde aus den Veröffentlichungen übernommen.

## Abstract

In 1991 Sumio Iijima [IIJ91] discovered carbon nanotubes (CNT) and characterised them by transmission electron microscopy. These tubes consist of graphite layers which are rolled up to a cylinder. They may consist of only one single graphite cylinder (single walled carbon nanotube: SWNT) or of several concentric nested cylinders (multi walled carbon nanotube: MWNT). They have outer diameters varying between 1 nm and 50 nm and a length up to several hundred microns. Since their discovery the electronic and mechanical properties of CNTs have been investigated theoretically and experimentally. In particular the high stiffness [TRE96, WON97] and flexibility [DES95, FAL97] lead to rapidly growing interest in the use of CNTs as reinforcing fibers in nanostructured composites. Therefore, the synthesis of CNT-model-composites is the main issue of this thesis.

The surface structure of the reinforcing fibre is of vital importance for the fabrication and properties of fibre reinforced composites. Therefore, methods for the modification of the chemically inert CNT-surface have been developed. Halogens like  $\text{Br}_2$  and  $\text{ICl}$  (iodine monochloride) have been used for direct chemical activation of the CNT walls. Bromine in combination with ultrasonic treatment has been found to be efficient for the activation of the CNT surface: Thermogravimetric analysis (TGA) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) show consistently the modification and even partial destruction of the CNT-sidewalls.

In addition to chemical activation, CNT were treated with polyelectrolytes in an aqueous solution. The stability of aqueous CNT suspensions was substantially improved using polyethyemine (PEI) and polyacrylic acid (PAA). Measurement of the Zetapotential showed that polymer-treated CNTs exhibit an enhanced negative (PAA) or positive (PEI) surface-potential. This leads to the conclusion that the polyelectrolytes are adsorbed on the CNT-surface.

For the modification of CNTs by coating them with  $\text{SiO}_2$  various techniques have been employed. A room-temperature coating technique has been developed involving a silica-sol and PEI-pretreated CNTs. The  $\text{SiO}_x$ -coatings exhibit thicknesses between 3 nm and 15 nm [SEE01b]. Another technique involves an adsorption of

tetraethoxysilane (TEOS) on the CNT-surface and subsequent decomposition [SAT97] at 1000 °C. TEM-characterisation of the coatings revealed a coating-thickness of ca. 10 nm. A disadvantage of these coatings is that they spall after several weeks. No chemical bonding has been observed between the coating and the CNTs for either technique.

The poor wetting of CNT with potential matrix-materials [DUJ94] is a major obstacle for the synthesis of a CNT-reinforced bulk-composite. This has been surmounted using a sol-gel technique based on TEOS for the production of a CNT/SiO<sub>2</sub>-bulk-composite. For the first time, the sonogel technique [TAR85] was used for the simultaneous gelation of a composite-matrix and the dispersion of CNTs in it. The final bulk composite has been produced by subsequent uniaxial pressing and sintering at 1150 °C. This composite contained about 3 - 4 mass% of CNT and crystalline phases of SiO<sub>2</sub> as well as amorphous SiO<sub>2</sub>. 4-point-bending tests of the composite samples revealed a low bending strength of 25 Mpa. This can be attributed to the heterogeneous microstructure, which exhibited a crack-network and 15% porosity.

TEM characterisation of the composite showed that some of the CNTs were completely incorporated within the matrix. A strong CNT-matrix bonding was shown for the first time in a CNT-composite with an inorganic matrix. These results in combination with theoretical calculations lead to the proposition of Si-C bonding between the CNTs and the SiO<sub>2</sub>-matrix [SEE01a].

The incorporation of CNTs in the SiO<sub>2</sub>-matrix leads to an efficient oxidation barrier. 16 % of the composite-carbon remains stable up to a temperature of 1220 °C in air. This temperature is much higher than the oxidation temperature of pure arc-discharge CNTs (about 800 °C [AJA93]). CNTs can be found easily in the composite after the TGA.

Besides the importance of CNTs there is an ever increasing interest in nanostructures made of other elements (e.g. metal carbides). Their use in electronic devices and as fibres for nanostructured composites are of increasing importance [DAI97, MEN99]. Therefore, investigations of the production of such nanostructures using the arc-discharge technique have been performed. The formation of SiC-nanowhiskers has been successfully achieved by evaporation of Fe/Si-filled

graphite-electrodes. The nanowhiskers exhibit a length of more than 100 nm and a diameter of ca.10 nm [SEE00]. A mechanism for the nanowhisker growth in the arc-discharge has been developed on the basis of the VLS-mechanism (vapour-liquid-solid: VLS) [BOO71]. It has been shown for the first time that carbidic nanowhiskers can be produced in the arc-discharge.

Within the scope of this thesis a model-composite on the basis of CNTs and SiO<sub>2</sub> has been synthesised and characterised for the first time. For the well dispersed incorporation of CNTs a liquid phase approach has been proved to be crucial. The observation of fibre-matrix-bonding and fibre pull-out in the composite suggests that CNTs have a real potential for their use as reinforcing fibres. However, due to the heterogeneous matrix and the low CNT-content a correlation between the mechanical properties and CNT-content of the composite could not be shown.

In addition SiC-nanowhiskers have been produced for the first time by means of the electric arc-discharge, and a growth-mechanism for this process has been proposed.

# Inhaltsverzeichnis

<u>1 Zusammenfassung</u>	<u>1</u>
<u>2 Einleitung</u>	<u>5</u>
<u>3 Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht</u>	<u>9</u>
3.1 Die Allotrope des Kohlenstoffs	9
3.2 Kohlenstoff Nanoröhrchen	11
3.2.1 Struktur	11
3.2.2 Herstellung	13
3.2.3 Eigenschaften	15
3.3 Verbundwerkstoffe auf der Basis von CNTs	16
3.3.1 Modifizierung der Oberfläche und Beschichtung von CNTs	16
3.3.2 Stand der Forschung zur Synthese von Verbundwerkstoffen auf der Basis von CNTs bei Beginn der Arbeit	17
3.3.3 Grundlegende Überlegungen zum Verstärkungsmechanismus in auf CNTs basierenden Verbunden	19
3.4 Nanostrukturen aus SiC	21
3.4.1 Herstellung von SiC durch karbothermische Reduktion	21
3.4.2 Katalytisches Wachstum von SiC-Whiskern	22
3.4.3 Stand der Forschung zur Herstellung von Nanostrukturen aus SiC	23
<u>4 Experimentelle Methoden zur Verbundherstellung und -charakterisierung</u>	<u>25</u>
4.1 Das Sol-Gel Verfahren auf Basis der Si-Alkoxide	25
4.1.1 Prinzip des Sol-Gel Verfahrens	25
4.1.2 Einfluß des pH Wertes auf die Polymerisation	26
4.1.3 Das Sonogel Verfahren	28
4.2 Kolloidale Partikel in wässriger Dispersion	28
4.2.1 Modell der diffusen Doppelschicht und des Zetapotentials	28
4.2.2 Verwendung von Polyelektrolyten zur Änderung der Oberflächenladung	31
4.3 Transmissionselektronenmikroskopie	32
4.3.1 Aufbau eines TEMs	32
4.3.2 Kontrastmechanismen	35
4.3.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	37

4.3.4	Quantifizierung von EEL Spektren für faserförmige Schichtstrukturen	41
4.3.5	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	44
4.4	Rasterelektronenmikroskopie	45
4.5	Bestimmung mechanischer Eigenschaften mit dem 4-Punkt Biegeversuch	45
<b>5</b>	<b><u>Oberflächenmodifizierung von CNTs</u></b>	<b>47</b>
5.1	Herstellung von CNTs im Lichtbogen	47
5.2	Chemische Modifizierung von CNTs	48
5.2.1	Experimente zur chemischen Modifizierung	48
5.2.2	Charakterisierung	49
5.3	Erzeugung von Oberflächenladungen auf CNTs	55
5.3.1	Synthese	55
5.3.2	Messung des Zetapotentials von polymerbeschichteten CNTs	56
5.4	Beschichtung von CNTs mit SiO <sub>x</sub>	57
5.4.1	Synthese einer Beschichtung bei Raumtemperatur	57
5.4.2	Charakterisierung der Raumtemperaturbeschichtung	58
5.4.3	Synthese einer Beschichtung bei hoher Temperatur (1000 °C)	61
5.4.4	Charakterisierung der Hochtemperaturbeschichtung	62
<b>6</b>	<b><u>Synthese und Charakterisierung eines CNT/SiO<sub>2</sub> Volumenverbundes</u></b>	<b>69</b>
6.1	Syntheseentwicklung: CNTs in SiO <sub>2</sub> -Matrix	69
6.1.1	Das Verbundgel	69
6.1.2	Der Grünkörper	71
6.1.3	Der Volumenverbund	72
6.1.4	Zusammenfassung der Syntheseschritte	72
6.1.5	Die Zwischenprodukte der Syntheseschritte	73
6.2	Charakterisierung des Volumenverbundes	77
6.2.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	77
6.2.2	Das Gefüge des Verbundes	79
6.2.3	Mechanische Eigenschaften des Verbundes	85
<b>7</b>	<b><u>Herstellung von SiC-Nanostrukturen</u></b>	<b>87</b>
7.1	Temperung des SiO <sub>x</sub> /CNT-Verbundgels	87
7.2	Herstellung von SiC-Nanowhiskern im Lichtbogen	91
7.2.1	Synthese der SiC-Nanowhisker	92
7.2.2	Charakterisierung der SiC-Nanowhisker	92



<u>8 CNT-Verbunde: Interpretation und Diskussion</u>	<u>99</u>
8.1 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Verbundsynthese	99
8.1.1 Modifizierung der CNT-Oberfläche	99
8.1.2 Synthese von Nanoverbunden durch Beschichtung von CNTs	102
8.1.3 Synthese des Volumenverbundes	105
8.2 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Verbundstruktur	106
8.2.1 Die Struktur des CNT/SiO <sub>2</sub> -Volumenverbundes	106
8.2.2 Elektronenstrahlschädigung von SiO <sub>2</sub> und Konsequenzen für die Struktur der CNT-Beschichtungen	108
8.2.3 Reaktionen in der CNT/SiO <sub>2</sub> -Grenzfläche in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur	111
8.3 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Verbundeigenschaften	120
8.3.1 Oxidationsbeständigkeit des Volumenverbundes	120
8.3.2 Mechanische Eigenschaften des Volumenverbundes	120
<u>9 SiC-Nanowhisker im Lichtbogen: Diskussion</u>	<u>123</u>
9.1 Charakterisierung der SiC-Nanowhisker	123
9.2 Wachstumsmechanismus der SiC-Nanowhisker	124
<u>10 Ausblick auf weitere Untersuchungen</u>	<u>129</u>
<u>Literaturverzeichnis</u>	<u>131</u>
<u>Danksagung</u>	<u>141</u>
<u>Lebenslauf</u>	<u>143</u>

# Kapitel 1 Zusammenfassung

Im Jahre 1991 entdeckte und charakterisierte Sumio Iijima [IIJ91]<sup>1</sup> Kohlenstoff Nanoröhrchen (carbon nanotube: CNT) im hochauflösendem Transmissions-elektronenmikroskop (high resolution transmission electron microscope: HRTEM). Diese Röhrchen bestehen aus Graphitebenen, die zu einem Zylinder aufgerollt sind. Sie können aus einem einzelnen Graphitzylinder (single walled carbon nanotube: SWNT) oder aus mehreren konzentrisch ineinander angeordneten Zylindern (multi-walled nanotube: MWNT) bestehen. Die CNTs besitzen Durchmesser zwischen 1 nm und 50 nm und können - je nach Herstellungsmethode - einige 100 µm lang sein. Seit ihrer Entdeckung wurden durch theoretische und experimentelle Untersuchungen die elektronischen und mechanischen Eigenschaften der CNTs bestimmt. Vor allem der große Elastizitätsmodul [TRE96, WON97] und die große Biegedehnung [DES95, FAL97] der CNTs erweckte Aufmerksamkeit und damit die Frage nach ihrer Verwendung als Verstärkungsfasern in nanostrukturierten Verbundwerkstoffen. Dieses Interesse gab den Anlaß zur vorliegenden Abhandlung.

Da für die Herstellung und die Eigenschaften von Faserverbunden die Beschaffenheit der Faseroberflächen von grundlegender Bedeutung ist, wurden Methoden zur Modifizierung der chemisch wenig reaktiven Oberfläche von MWNTs entwickelt. Die direkte chemische Aktivierung erfolgte durch Einsatz von Halogenen und Halogenverbindungen, wie Br<sub>2</sub> und ICl (Jodmonochlorid). Dabei stellte sich Brom als besonders effektiv bei der Modifizierung der Oberfläche von MWNTs heraus: Thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie HRTEM lassen übereinstimmend auf eine Veränderung bzw. partielle Schädigung der CNT-Mantelflächen schließen.

Neben der chemischen Aktivierung der Oberfläche wurden die Adsorption von Polyelektrolyten wie Polyethylemin (PEI) und Polyacrylsäure (polyacrylic acid: PAA) auf der CNT-Oberfläche und das daraus resultierende veränderte Verhalten von CNTs in wässriger Lösung untersucht. Durch Anwendung beider Polymere

---

<sup>1</sup> Die Literaturangaben setzen sich aus den ersten drei Buchstaben des Namens des Erstautors und den letzten zwei Ziffern des Erscheinungsjahres zusammen. Sie sind im Literaturverzeichnis so geordnet, daß das Jahr Priorität vor der alphabetischen Folge der Autoren hat.

konnte die Dispergierbarkeit von MWNTs in Wasser wesentlich verbessert werden. Messungen des Zetapotentials zeigten, daß die polymerbehandelten CNTs eine erhöhtes Oberflächenpotential aufweisen, woraus auf eine effektive Adsorption der Polymere geschlossen wurde.

Als weitere Möglichkeit der Modifizierung der CNT-Oberfläche wurden Beschichtungsverfahren mit  $\text{SiO}_x$  entwickelt. Die mit dem Polyelektrolyten PEI vorbehandelten CNTs ließen sich bei Raumtemperatur mit einem 3 nm bis 15 nm dickem  $\text{SiO}_x$ -Gel beschichten [SEE01]. Ein anderes, bei der vorliegenden Arbeit verwendetes Verfahren zur  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung, basiert auf der Adsorption von Tetraethylorthosilicat (TEOS) auf der CNT-Oberfläche und dessen nachfolgender Zersetzung bei erhöhter Temperatur [SAT97]. Die nähere Untersuchung dieses Verfahrens ergab, daß zwar bis zu 10 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schichten hergestellt werden können, diese jedoch keine Langzeitstabilität aufweisen.

Die begrenzte Benetzbarkeit unbehandelter MWNTs mit möglichen Matrixwerkstoffen [DUJ94] ist ein grundlegendes Problem für die Synthese von Volumenverbundwerkstoffen. Dieses Problem konnte im Rahmen dieser Arbeit durch Anwendung der Sol-Gel Technik auf der Basis von TEOS zur Herstellung eines CNT/ $\text{SiO}_2$ -Volumenverbundes gelöst werden. Erstmals wurde das Sol-Gel-Verfahren [TAR85] zur gleichzeitigen Matrixsynthese und Dispersion von MWNTs in der Matrix eingesetzt. In nachfolgenden Preß- und Sinterschritten bei 1150 °C entstanden Volumenverbunde mit einem MWNT-Anteil von 3-4 Masse%. Die Mikrostruktur der Verbunde zeigt eine teilweise Kristallisierung des  $\text{SiO}_2$ . Ein Rißnetzwerk sowie die 15 %ige Porosität der Verbunde resultiert in eine geringe Biegefestigkeit der Proben von maximal 25 MPa. Die Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergab, daß ein Teil der MWNTs im Verbund dicht von der  $\text{SiO}_2$ -Matrix umschlossen ist. Es konnte erstmals eine Bindung von MWNTs an eine anorganische Matrix im Verbund gefunden werden, aus der auf die Reaktion der CNT-Oberfläche mit  $\text{SiO}_2$  geschlossen wurde. Auf der Grundlage dieses Ergebnisses und theoretischer Berechnungen wird vorgeschlagen, daß diese Bindung aus Si-C Brücken besteht [SEE01a].

Die dichte Einbettung eines Teils der MWNTs in der  $\text{SiO}_2$ -Matrix führt zu einem effizienten Oxidationsschutz. Thermogravimetrische Analyse an Luft ergab, daß 16 % des Kohlenstoffgehaltes des Verbundes bis zu 1220 °C erhalten bleiben.

Diese Temperatur liegt deutlich oberhalb der Oxidationstemperatur reinen MWNT-Materials, die etwa 800 °C beträgt [AJA93]. Nach Durchführung der TGA bis 1220 °C konnten MWNTs im Volumenverbund ohne weiteres nachgewiesen werden.

Neben dem Interesse an CNTs ist auch ein wachsende Aufmerksamkeit für Nanostrukturen zu verzeichnen, die aus anderen Elementen aufgebaut sind (z.B. Metallkarbiden). Hierbei gewinnen Anwendungen im elektrotechnischen Bereich und der Einsatz als Fasern für nanostrukturierte Verbundwerkstoffe zunehmend an Bedeutung [DAI97, MEN99]. Zur Herstellung solcher Nanostrukturen wurden daher erste Untersuchungen am Lichtbogenofen, der auch zur Herstellung von CNTs verwendet wird, durchgeführt. Durch Verdampfung von mit Fe und Si gefüllten Graphitelektroden gelang es, SiC Whisker von ca. 10 nm Durchmesser und mehr als 100 nm Länge herzustellen [SEE00]. Für das Wachstum wurde der bekannte VLS-Mechanismus (vapour-liquid-solid: VLS) [BOO71] für den Lichtbogenprozeß weiterentwickelt. Das hier vorgestellte Verfahren ist das erste Verfahren zur Herstellung von karbidischen Whiskern bzw. Nanowhiskern im Lichtbogenprozeß.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals ein Modellverbundwerkstoff aus MWNTs und SiO<sub>2</sub> produziert und charakterisiert werden. Die Herstellung einer Matrix aus der flüssigen Phase erwies sich als wesentlich für die Einbringung fein dispergierter CNTs in diesen Verbund. Die Beobachtung einer Faser-Matrix-Bindung und von Faser-“pull out“ im Verbund zeigte, daß MWNTs ein reales Potential für die Anwendung als Verstärkungsfasern beinhalten. Eine Korrelation zwischen den mechanischen Eigenschaften des Verbundes und dem Gehalt an CNTs konnte aufgrund der heterogenen Mikrostruktur der Matrix und des relativ geringen Gehaltes an CNTs nicht gezeigt werden.

Desweiteren ist es erstmals gelungen, SiC-Nanowhisker im Lichtbogen herzustellen und zu charakterisieren. Hierfür konnte ein Wachstumsmechanismus entwickelt werden.



## Kapitel 2 Einleitung

Die Entdeckung der Fullerene im Jahre 1985 durch Kroto, Heath, O'Brien, Curl und Smalley [KRO85] und deren einfache Synthese, vorgestellt von Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos und Huffman [KRÄ90], lenkte innerhalb kurzer Zeit großes wissenschaftliches Interesse auf das Element Kohlenstoff. Es war eine neue Klasse von Molekülen entdeckt worden, die geschlossene Käfige in der Größenordnung einiger Angström bilden. Für ihre Entdeckung erhielten Kroto, Curl und Smalley den Nobelpreis für Chemie des Jahres 1996.

Sumio Iijima [IIJ91] entdeckte im Jahre 1991 die CNTs. Diese Röhren bestehen aus Graphitschichten, die einen Hohlzylinder bilden und an den Enden von gekrümmten Graphitebenen - ähnlich halben Fullerschalen - verschlossen sind. Es handelt sich somit, wie die Fullerene, um käfigartige Moleküle, deren Struktur zwischen der des klassischen Graphits und der Fullerene liegt. CNTs können aus nur einer Zylinderwand oder aus mehreren bestehen und weisen Durchmesser zwischen 1 nm und 50 nm auf. Sie erreichen Längen von bis zu einigen hundert Mikrometern, je nach Herstellungsmethode.

Die wachsende Beachtung, die Kohlenstoff-Nanoröhren seit einigen Jahren geschenkt wird, resultiert zweifelsohne aus der Fülle unterschiedlichster Eigenschaften, die interdisziplinär ihre Erforschung vorantreibt, an der Physiker, Chemiker, Materialwissenschaftler und Ingenieure beteiligt sind. Große Aufmerksamkeit wurde beispielsweise theoretischen Voraussagen geschenkt, denen zufolge CNTs, je nach ihrer Struktur, halbleitend oder metallisch leitend sind [HAM92, SAI92a]. Der experimentelle Nachweis ihres halbleitenden Charakters gelang 1998 durch Aufnahme der Kennlinie des ersten Transistors auf der Basis eines einwandigen Nanoröhrens [WIL98]. Das größte wirtschaftliche Potential für die Anwendung von CNTs liegt derzeit in der Nutzung der Feldemission von Nanoröhren in Flachbildschirmen [HEE95, SER95].

Der Ausgangspunkt für die vorgelegten Untersuchungen sind die mechanischen Eigenschaften der CNTs. Theoretische Arbeiten sagten eine hohe Steifigkeit (Elastizitätsmodul) und außergewöhnliche Flexibilität (Dehnung) voraus [OVE93, YAK96, MOL96], was wenig später durch experimentelle Daten verifiziert wurde

[DES95, TRE96, WON97]. Daraus leitete sich die Prognose ab, daß CNTs ideale Verstärkungsfasern für Verbundwerkstoffe sein sollten [CAL97]. Schon seit den 70er Jahren werden makroskopische Kohlenstofffasern (Durchmesser: > 10 µm) vor allem für die Verstärkung von Polymeren und später für Hochtemperaturanwendungen in Luft- und Raumfahrt erfolgreich verwendet [PAR93]. Sollten Nanoröhrchen als kristallographisch perfekte Kohlenstofffasern diese nun ablösen?

Bevor darauf geantwortet werden kann, sind jedoch andere, - zum Teil technologische - Fragen zu klären. So sind CNTs kleinste Fasern von Nanometergröße, die zu starker Agglomeration neigen. Zur Herstellung eines Verbundes müssen diese fein dispergiert in eine Verbundmatrix eingebracht werden. Wie Dujardin [DUJ94] feststellte, ist die Benetzbarkeit von CNTs sehr begrenzt. Wie läßt sich die Benetzung mit einer geeigneten Matrix erreichen?

Um also die Frage nach dem Verstärkungseffekt beantworten zu können, ist ein geeignetes Syntheseverfahren zur Herstellung eines Modellverbundes zu entwickeln und die Wechselwirkung zwischen CNTs und Verbundmatrix zu studieren.

Eine Analyse der wenigen veröffentlichten Untersuchungen zu Verbunden auf Basis von CNTs zeigt, daß diese Fragen zur Verbundsynthese bei Beginn dieser Arbeit noch weitgehend ungelöst waren (vergleiche hierzu Abschnitt 3.3.2). Ausgehend von der Erfahrung bei der Herstellung kohlefaserverstärkter Polymere, wurden die ersten auf CNTs basierten Verbunde mit einer Polymermatrix hergestellt. Dies gelang erstmals Ajayan et al. [AJA94] im Jahre 1994. Die Verwendung einer Polymermatrix für einen Verbund liegt aus der Perspektive der Benetzbarkeit von CNTs nahe. Bei der Synthese liegen niedrigviskose Monomere/Oligomere oder Lösungsmittel vor, in denen die CNTs dispergiert werden können. Durch Aushärtung infolge einer chemische Reaktion bildet sich eine feste Matrix um die CNTs. Der Nachteil einer Polymermatrix für die Charakterisierung eines Modellverbundes liegt in deren geringer Stabilität unter hochenergetischer Elektronenbestrahlung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM).

Ein anderes Verfahren, bei dem Bestandteile einer niedrigviskosen Phase zu einem Festkörper polymerisieren, ist das Sol-Gel-Verfahren, das vorwiegend zur Herstellung oxidischer Werkstoffe verwendet wird und besonders für die Her-

stellung von  $\text{SiO}_2$  gut verstanden wird [BRI90]. Oxidische Werkstoffe weisen zudem eine hohe Beständigkeit im TEM auf, was deren eingehende Charakterisierung ermöglicht. Daher wurden in dieser Arbeit auf der Sol-Gel Technik beruhende Verfahren für die Herstellung anorganischer CNT/ $\text{SiO}_2$ -Modellverbunde entwickelt, und die Einbindung der CNTs in die Matrix charakterisiert.

Die Oberflächenbeschaffenheit von CNTs ist nicht nur für die Synthese sondern auch für die Bindung der CNTs an eine Matrix und damit für die Verbundeigenschaften von besonderer Bedeutung [RÜH89, CAM90, KIM93]. Daher beschäftigen sich einige Arbeiten mit der Funktionalisierung von CNTs [CHE93, LAG95, EBB96, ESU96] durch Anwendung von Säuren und anderen oxidierenden Reagenzien. Für die Funktionalisierung von Fullerenen wurden 1992 erstmals Halogene, wie Brom und Jodmonochlorid eingesetzt [BIR92, BIR93]. Analog dazu wurde daher in diesem Projekt der Einfluß dieser Chemikalien auf die Oberfläche von CNTs untersucht.

Nicht nur CNTs sind vielversprechende Komponenten für die Anwendung in Verbundwerkstoffen. Bereits heute sind SiC-Whisker aufgrund ihrer thermomechanischen Eigenschaften ausgezeichnete Kandidaten für die Verstärkung keramischer Werkstoffe [RÜH87, CAM90, PAR93]. Dai et al. [DAI95] waren die ersten, die SiC-Nanowhisker durch Reaktion von SiO mit CNTs als Template herstellten. Nachdem der Lichtbogenprozeß zu Beginn der neunziger Jahre und 1992 erstmals die Produktion größerer Mengen sowohl von  $\text{C}_{60}$  [KRÄ90] als auch von CNTs [EBB92] ermöglicht hatte, lag es nahe, diesen auch zur Herstellung von SiC-Nanostrukturen einzusetzen. Ein Teil dieser Arbeit ist somit der Lichtbogen-synthese möglicher Verstärkungsfasern aus nanostrukturiertem SiC gewidmet.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Einer Literaturübersicht (Kapitel 3) schließt sich in Kapitel 4 die Beschreibung der Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung der Nanostrukturen und der Modellverbunde an. In den Kapiteln 5 bis 7 folgen die experimentellen Teile mit der Beschreibung der Syntheseentwicklung zur Oberflächenmodifizierung von CNTs (Kapitel 5), zur Herstellung von CNT/ $\text{SiO}_2$ -Modellverbunden (Kapitel 6) und SiC Nanostrukturen (Kapitel 7) sowie die jeweiligen Ergebnisse der Charakterisierung mit den Methoden der TEM. Diese Ergebnisse werden in den Kapiteln



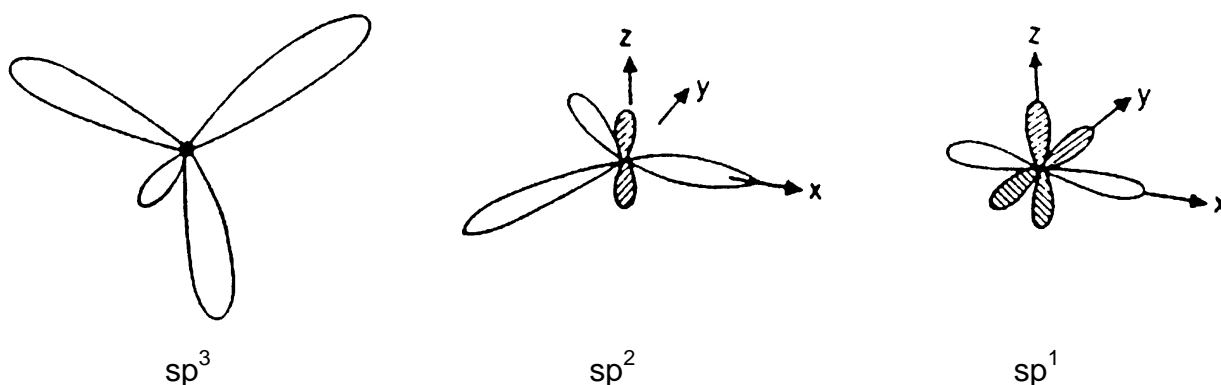
8 und 9 hinsichtlich der Synthese, der Struktur und der Eigenschaften der Verbunde und SiC-Strukturen interpretiert und diskutiert. Aus der Diskussion resultierende Vorschläge und Ergänzungen für weitere Untersuchungen werden abschließend in Kapitel 10 vorgestellt.

# Kapitel 3 Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht

## 3.1 Die Allotrope des Kohlenstoffs

Der Kohlenstoff ist das vielseitigste chemische Element. Die Vielfalt seiner möglichen chemischen Bindungen bildet die Grundlage für die organische Chemie; sie führt dazu, daß selbst in elementarer Form drei verschiedene Allotrope des Kohlenstoffes existieren.

Grundlage dieser Diversität ist die Fähigkeit des Kohlenstoffs, sowohl  $sp^1$  hybridisierte,  $sp^2$  hybridisierte als auch  $sp^3$  hybridisierte Bindungen einzugehen. Diese Bindungshybridisierungen sind in Bild 3.1 schematisch dargestellt. Die  $sp^1$  Hybridisierung ist in organischen Verbindungen wie z. B. Äthin ( $C_2H_2$ ) zu finden. Der  $sp^2$  gebundene Kohlenstoff bildet die Schichtstruktur Graphit und der  $sp^3$  gebundene die dreidimensionale Struktur des Diamanten.

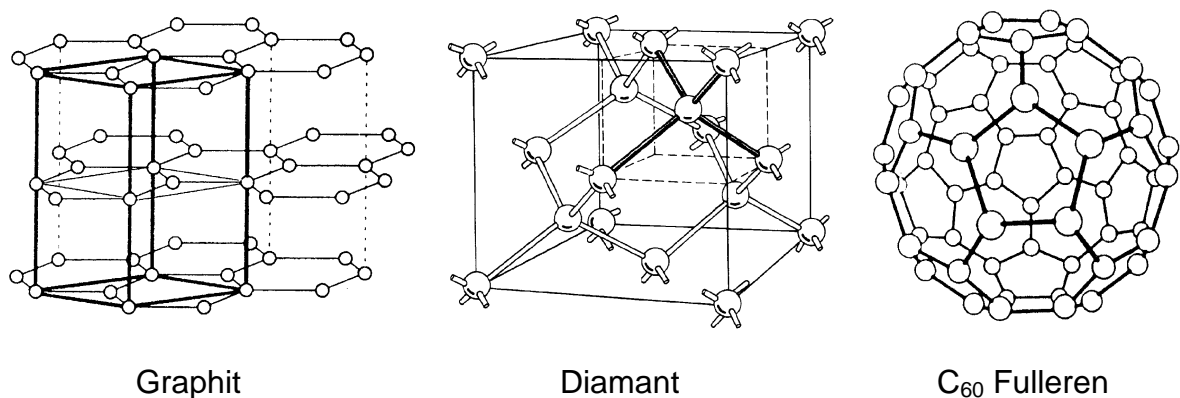


*Bild 3.1 Schematische Darstellung der  $sp^3$ ,  $sp^2$  und  $sp^1$  Hybridisierungen des Kohlenstoffs. Die schraffierten Orbitale entsprechen schwachen Bindungen, die ungeschraffierten entsprechen starken Bindungen (Bild nach S. Praver und C. J. Rossouw [PRA88]).*

Beim Graphit (Bild 3.2) bildet der  $sp^2$ - hybridisierte C aufgrund der Lage der stark bindenden  $\sigma$ -Orbitale (Bild 3.1) Bindungen zu drei nächsten Nachbarn in einer Ebene. Die Winkel zwischen den Bindungen betragen je  $120^\circ$ . Ausgedehnt auf zwei Dimensionen formen diese Basiselemente eine Graphitebene mit hexagonaler Honigwabenstruktur. Im Graphitkristall kann die Stapelung dieser Schichten in ABA- oder in ABCA-Folge auftreten. Die Elektronen der senkrecht zur Graphitebene stehenden  $\pi$ -Orbitale tragen nur wenig zur chemischen Bindung bei, so daß benachbarte Graphitschichten leicht gegeneinander verschiebbar

sind. Die Bindungen benachbarter C-Atome innerhalb einer Schicht gehören im Gegensatz dazu zu den energetisch stabilsten chemischen Bindungen überhaupt. Diese aus der Schichtstruktur resultierende Anisotropie trifft für die meisten Eigenschaften des Graphits, wie die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und den Wärmeausdehnungskoeffizienten zu.

Der Diamant ist die kristalline Form des  $sp^3$  gebundenen Kohlenstoffs. Jedes Atom hat vier nächste Nachbarn, mit denen es das Zentrum eines Tetraeders bildet. Bild 3.2 zeigt eine Elementarzelle des kubisch flächenzentrierten Gitters des Diamants. Im Gegensatz zum Graphit sind die Eigenschaften des Diamanten isotrop. Er weist aufgrund der hohen Bindungsstärke eine außerordentliche Härte und wegen der an allen Bindungen beteiligten Valenzelektronen nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf. Die Bandlücke beträgt 5,47 eV [DRE97].



*Bild 3.2: Schematische Darstellung der Kristallstrukturen der drei Allotrope des Kohlenstoffs (nach P. J. F. Harris [HAR99]).*

Durch Einbringung von Defekten wie z. B. Fünfecken in eine zweidimensionale hexagonale Graphitebene erfährt diese eine positive Krümmung. Im Extremfall können so geschlossene käfigartige Strukturen entstehen - die sogenannten Fullere. Deren bekanntester Vertreter ist das C<sub>60</sub>-Molekül (Bild 3.2), das erstmals im Jahre 1985 durch Kroto, Heath, O'Brien, Curl und Smalley [KRO85] experimentell nachgewiesen und beschrieben wurde. Bei diesem Molekül bilden die Kohlenstoffatome die Ecken eines abgeschnittenen Ikosaeders (20 Flächners) bestehend aus exakt 12 Fünfecken und 20 Sechsecken.

Jedes C-Atom im C<sub>60</sub> ist zu seinen drei Nachbarn über zwei längere Bindungen (ca. 0,146 nm) und eine kürzere Bindung (ca. 0,140 nm) verbunden, bei denen es

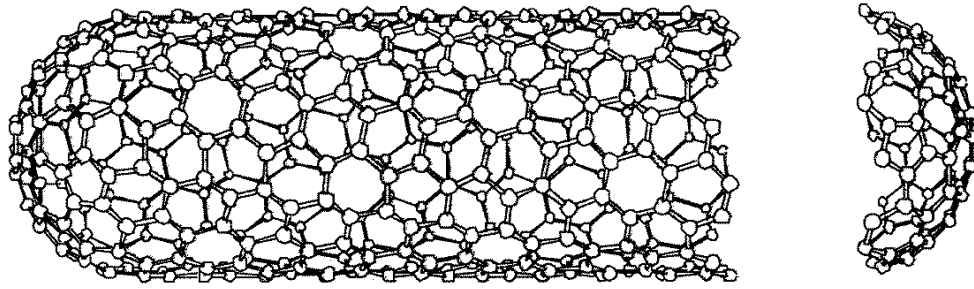
sich um zwei Einfach- und eine Doppelbindung handelt. Allgemein kann man in  $C_{60}$  von  $sp^2$  Bindungen mit teilweise  $sp^3$  Charakter aufgrund der Krümmung der Struktur sprechen. Mit abnehmender Krümmung bzw. zunehmendem Durchmesser der Fullerene nimmt der  $sp^3$  Charakter ab. Wegen des partiellen  $sp^3$  Charakters ist  $C_{60}$  chemisch deutlich aktiver als Graphit. Dies macht die Fullerenchemie möglich - eine neue Teildisziplin der organischen Chemie.

Wie Stephens und Mitarbeiter nachweisen konnten, kristallisieren  $C_{60}$ -Moleküle aus der Vakuumsublimierung bei Raumtemperatur zu einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit einem Gitterparameter von 1,417 nm und einem Abstand der nächsten Nachbarn von 1,002 nm [STE91]. Bei Raumtemperatur rotieren die  $C_{60}$ -Moleküle an ihren Gitterplätzen. Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 1,72 g/cm<sup>3</sup>.

## 3.2 Kohlenstoff Nanoröhrchen

### 3.2.1 Struktur

Kohlenstoff Nanoröhrchen (CNT: carbon nanotube) wurden erstmalig im Jahre 1991 von S. Iijima als solche im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) nachgewiesen [IJJ91]. Es handelt sich dabei um eine Mischstruktur aus Graphit und Fulleren, wobei man sich die CNT als eine zu einem Zylinder zusammengefügte Graphitebene vorstellen kann, dessen offene Enden durch halb aufgeschnittene Fullerene geschlossen sind. Bild 3.3 zeigt das Modell eines solchen einwandigen Nanoröhrchens (single walled nanotube: SWNT). Werden mehrere Zylinder unterschiedlichen Durchmessers konzentrisch ineinandergefügt, erhält man mehrwandige CNTs (multi-walled nanotube: MWNT). Die Abstände zwischen den Zylinderwänden sind hier mit 0,34 nm etwas größer als die der {002}-Ebenen im Graphit (0,335 nm). SWNTs haben Durchmesser zwischen 1 und 3 nm. Ihre Länge wurde von Journet et al. [JOU97] auf mehr als 10 µm geschätzt. Eine eindeutige Messung war jedoch nicht möglich, da SWNTs in Bündeln auftreten, in denen man nicht beide Enden ein und desselben Röhrchens bestimmen kann. MWNTs erreichen Durchmesser von mehr als 50 nm und - je nach Art der Herstellung - eine Länge bis zu mehreren hundert Mikrometern.

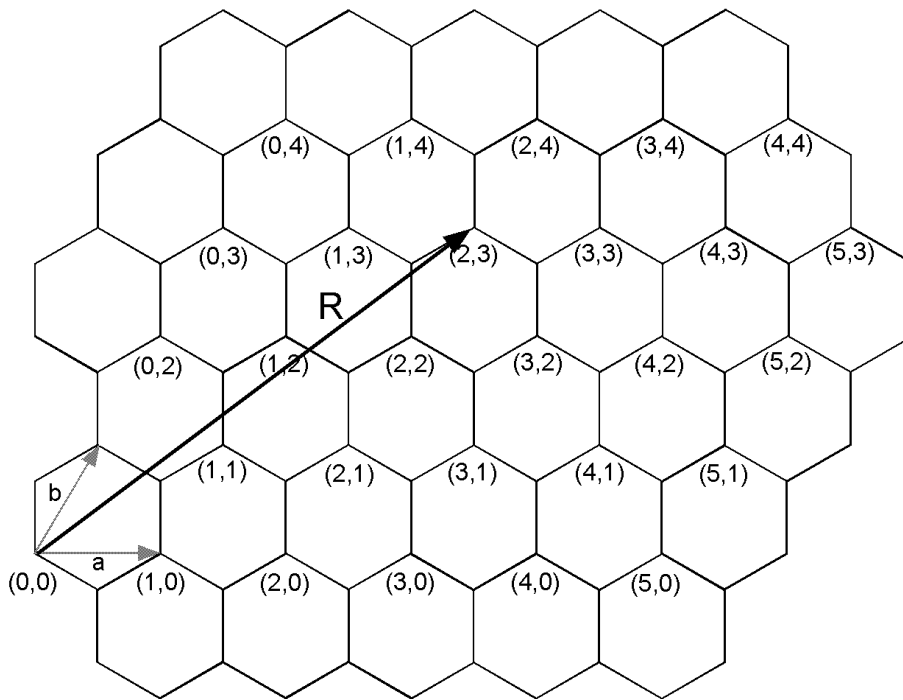


*Bild 3.3: Modell eines offenen chiralen CNTs mit einer getrennt dargestellten Endkappe (Bild nach M.S. Dresselhaus et al. [DRE95]).*

Die Kristallstruktur von CNTs lässt sich nach Dresselhaus und Mitarbeitern [DRE95] anhand des (chiralen) Aufrollvektors  $R$  innerhalb einer Graphitebene darstellen mit:

$$R = ma + nb \quad (m, n \in \mathbb{N}), \quad (3.1)$$

wobei die Vektoren  $a$  und  $b$  die Einheitszelle der Graphitebene beschreiben.  $R$  ist in Bild 3.4 graphisch erläutert. Der Aufrollvektor ergibt sich aus der Differenz zwischen zwei Gitterpunkten im Graphitgitter, die beim Aufrollen der Ebene auf einen Gitterpunkt des Nanoröhrchens fallen. Seine Länge gibt somit den Umfang, sein Winkel  $\theta$  die Helizität des Nanoröhrchens an. Nach Mintmire et al. [MIN92] und White et al. [WHI93] können - neben den chiralen - zwei achirale hochsymmetrische Typen von Nanoröhrchen unterschieden werden. Für  $\theta = 0^\circ$  bzw.  $m$  oder  $n = 0$  spricht man von „zig-zag“-Nanoröhrchen, für  $\theta = 30^\circ$  bzw.  $m = n$  spricht man von armchair-Nanoröhrchen, jeweils in Anlehnung an die hexagonale Anordnung der Kohlenstoffatome am Umfang der Röhrchen.



*Bild 3.4: Herleitung der Kristallstruktur von Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch den Aufrollvektor  $R$ , der sich aus den Basisvektoren  $a$  und  $b$  der Graphitebene zusammensetzt (nach M.S. Dresselhaus et al. [DRE95])*

### 3.2.2 Herstellung

Die ersten von Iijima [IJJ91] beschriebenen CNTs stammen aus den Ablagerungen in einem nach Krätschmer und Huffman [KRÄ90] entwickelten Reaktor zur Herstellung von Fullerenen. Größere Mengen von Nanoröhrchen - in der Größenordnung von einem Gramm pro Tag - konnten erstmals Ebbesen und Ajayan [EBB92] in der Kathodenablagerung des Krätschmer-Huffman Reaktors unter - im Vergleich zur Fullerenherstellung - modifizierten Bedingungen herstellen. Die CNTs, die bei diesem Hochtemperaturprozeß entstehen, zeigen eine sehr hohe Kristallinität. Neben CNTs enthält die Kathodenablagerung auch polyhedrale Kohlenstoffpartikel sowie Graphitpartikel. Der Gehalt an CNTs wurde von Ebbesen und Ajayan auf etwa 50 % geschätzt.

Ein sehr weites Feld von Möglichkeiten zur Herstellung von MWNTs bildet das katalytische Wachstum durch Zersetzung organischer Verbindungen bei relativ niedrigen Temperaturen im Bereich von 700 bis 1100 °C. Diese Verfahren gehen im wesentlichen auf die katalytische Herstellung von Kohlenstofffasern in den 70er Jahren durch Baker et al. [BAK75] und Oberlin et al. [OBE76] zurück. Baker unter-

suchte das Wachstum von Kohlenstoffasern bei Zersetzung von Äthin an Cobaltpartikeln bei 700 °C. Oberlin und Mitarbeiter entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffasern unter Zersetzung einer Mischung aus Benzen und Wasserstoff bei 1100 °C. Durch Modifizierung dieses Verfahrens gelang Endo et al. [END93] 1993 die Herstellung von MWNTs. Hernadi und seine Mitarbeiter [HER96] schließlich erreichten dieses Ziel durch Zersetzung eines Äthin/Stickstoff-Gemisches über Übergangsmetallen.

Der besondere Vorteil der katalytischen Synthese ist die Möglichkeit der Herstellung ausgerichteter CNTs. Dies realisierten erstmals Li et al. [LI96] unter Zersetzung von Äthin an in mesoporösem Silica eingebetteten Eisennanopartikeln bei 700 °C. Terrones et al. [TER97] synthetisierten ausgerichtete CNTs durch Zersetzung von Aminodichlorotriazin an Cobaltnanopartikeln auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat.

Gegenüber der Lichtbogenmethode erscheint eine Herstellung großer Mengen von CNTs auf katalytischem Wege sehr vielversprechend. Als Nachteil der katalytisch hergestellten CNTs muß die sehr geringe kristalline Perfektion dieser Röhren genannt werden [END93, HER96]. Durch eine sehr hohe Defektdichte werden die mechanischen Eigenschaften dieses Materials negativ beeinflusst.

Auch einwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (SWNTs) können im Lichtbogen hergestellt werden. Hierfür imprägnierten Bethune und Mitarbeiter [BET93] die Kohlenstoffanode mit Cobalt. Journet und Mitarbeiter [JOU97] verwendeten eine Mischung aus Nickel und Yttrium zur Füllung der Kohlenstoffanode und beobachteten ein Spinnenweben ähnliches Produkt, bestehend aus SWNTs, in der Reaktionskammer. Eine andere Möglichkeit, SWNTs herzustellen, entwickelten Guo et al. [GUO95] und Thess et al. [THE96] durch Laserverdampfung von mit Cobalt und Nickel imprägnierten Graphittargets.

Die einzige bisher bekannte Methode zur Herstellung von CNTs in kondensierter Phase berichteten Hsu und Mitarbeiter [HSU95, HSU96]. Sie erhitzen LiCl in Argonatmosphäre über den Schmelzpunkt auf 600 °C in einem Graphittiegel und tauchten eine Graphitelektrode in die Schmelze. Durch Anlegen einer Spannung von ca. 5 V zwischen Tiegel und Anode fließt ein Strom von ca. 5 A und MWNTs werden in der Schmelze gebildet.

### 3.2.3 Eigenschaften

Die außergewöhnlichen mechanischen und elektrischen Eigenschaften von CNTs führten nach deren Entdeckung durch Iijima [IJJ91] zu einem stetig wachsenden wissenschaftlichen Interesse an diesen Nanostrukturen. Im besonderen können die einwandigen Röhren - aufgrund ihrer Abmessungen - als nahezu ideale ein-dimensionale Strukturen angesehen werden. Als Resultat theoretischer Untersuchungen von Hamada et al. [HAM92] und von Saito et al. [SAI92a, SAI92b] wurden den CNTs je nach chiraalem Aufrollvektor  $R$  halbleitende oder metallische Eigenschaften aufgrund von Quantisierungseffekten vorausgesagt. Durch elektrische Transportmessungen konnten Tans und Mitarbeiter [TAN97] eine Quantisierung der elektronischen Zustände in SWNTs im Jahre 1997 experimentell bestätigen.

Auf Basis der hohen Bindungsenergie der  $sp^2$  Bindungen im Kohlenstoff wurden für SWNTs außerordentliche mechanische Eigenschaften vorausgesagt. Theoretische Abschätzungen des E-Moduls von SWNTs reichen von  $E = 1,4$  TPa (bestimmt mit „Tight-Binding“ Rechnungen durch Molina und Mitarbeiter [MOL96]) bis zu  $E = 5,5$  TPa (bestimmt durch Yakobson und Mitarbeiter [YAK96] unter Verwendung eines sogenannten Mehrkörper-Potentials unter der Annahme einer Wanddicke von 0,066 nm). Experimentell wurde der E-Modul von MWNTs erstmals von Treacy und Mitarbeitern [TRE96] durch Messung der Schwingungsamplitude einseitig eingespannter Nanoröhren im Transmissionselektronenmikroskop ermittelt. Diese Messung ergab einen E-Modul von  $E = 1,8$  TPa, ein Wert, der durch Wong et al. [WON97] mit  $E = 1,28$  TPa durch Biegeuntersuchungen einseitig eingespannter MWNT am Rasterkraftmikroskop bestätigt werden konnte.

Neben der hohen Steifigkeit erwiesen sich CNTs als außerordentlich flexibel<sup>1</sup> [DES95, KUZ96, FAL97], was sie von herkömmlichen Kohlenstoffasern unterscheidet. Sowohl Despres et al. [DES95] als auch Kuzumaki et al. [KUZ96] konnten am Transmissionselektronenmikroskop beobachten, daß CNTs unter Biegebeanspruchung einknicken statt zu brechen. Falvo und Mitarbeiter [FAL97] untersuchten dieses Phänomen durch Manipulation eines CNT am Rasterkraftmikroskop. Sie konnten zeigen, daß CNTs unter Biegebeanspruchung mehrfach

---

<sup>1</sup> Unter Flexibilität wird hier in der Literatur die Fähigkeit von CNTs verstanden, sehr hohe elastische Dehnungen reversibel zu überstehen.



reversibel einknicken. Dieser Vorgang erfolgt zur Druckspannungsminimierung immer an der Innenseite des gebogenen CNT.

Diese außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften legen den Schluß nahe, daß CNTs sehr gut als Faserverstärkung in Verbundwerkstoffen einsetzbar sind. Zu Arbeiten auf diesem Gebiet wird im folgenden Abschnitt detailliert eingegangen.

### **3.3 Verbundwerkstoffe auf der Basis von CNTs**

Kohlenstoff Nanoröhrchen sind - wie eben insbesondere wegen ihrer außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften für die Anwendung in Verbundwerkstoffen von großem Interesse.

In einem Verbundwerkstoff ist - neben den Fasereigenschaften - die Bindung zwischen Faser und Matrix von entscheidender Bedeutung für dessen mechanisches Verhalten [KIM93]. Ein Problem dabei ist, daß die Oberfläche von CNTs nur sehr schwache van-der-Waals Bindungen über die  $\pi$ -Orbitale eingehen kann (vergleiche Abschnitte 3.1 und 3.2.1). Neben möglichen Grenzflächenreaktionen spielt für eine erfolgreiche Herstellung eines Verbundes zudem die Benetzung der Faseroberfläche mit dem Matrixmaterial eine grundlegende Rolle. Auf diese Aspekte wird im folgenden näher eingegangen.

#### **3.3.1 Modifizierung der Oberfläche und Beschichtung von CNTs**

Erste Untersuchungen zur Benetzung (Beschichtung und Füllung) von Nanoröhrchen mittels niedrigschmelzender Metalle und Metalloxide wie Blei und Vanadiumpentoxid führten Ajayan und Mitarbeiter [AJA93a, AJA95] durch. Dujardin et al. [DUJ94] untersuchten die Benetzbarkeit von MWNTs mit verschiedenen Elementen und Oxiden. Er stellte fest, daß die Benetzbarkeit allein von der Oberflächenspannung des benetzenden Materials abhängt und benannte einen Grenzbereich für die Oberflächenspannung von 100 bis 200 mN/m, oberhalb dessen die Benetzung der CNT-Oberfläche unmöglich wird. Bei einer größeren Oberflächenspannung kann Benetzung nur durch Druck herbeigeführt werden. Die oben erwähnte Möglichkeit der Füllung von CNTs mit Blei wird von Dujardin mit einer chemischen Reaktion und der Ausbildung eines Reaktionsproduktes niedriger Oberflächenspannung erklärt.

Eine andere Möglichkeit, die Benetzbarkeit von CNT-Oberflächen zu erhöhen, besteht in deren chemischer Modifizierung bzw. Funktionalisierung. Hiura und Mitarbeiter [HIU95] behandelten CNT aus der Lichtbogensynthese mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Kaliumpermanganat. Sie konnten mittels XPS-Messungen einen erhöhten Anteil von Karboxyl- (-COOH), Carbonyl- (-C=O) und Hydroxylgruppen (-COH) im behandelten Material nachweisen. Ebbesen et al. [EBB96a, EBB96b] zeigten kurz darauf die Dekoration derartig modifizierter CNTs mit Uran und Silber. Satishkumar und Mitarbeiter [SAT96] dekorierten CNTs mit Gold-, Platin- und Silberpartikeln durch vorherige Aktivierung der CNT-Oberfläche mittels einer HNO<sub>3</sub>-Lösung. Li und Mitarbeitern [LI97] gelang die Beschichtung von CNTs mit Nickel durch deren Vorbehandlung mit einer Mischung aus Zinnchlorid und Chlorwasserstoffsäure.

Da die Defektdichte an den Endkappen der CNTs durch den Einbau von Pentagonen (vergleiche Abschnitt 3.2.1) höher ist als die an den Seitenwänden, beginnt ein chemischer Angriff vornehmlich dort [HIU95]. Dieser kann nicht nur zu einer bevorzugten Funktionalisierung, sondern auch zur Zerstörung der Endkappen und damit der Öffnung der CNTs führen. Dieses Verhalten ist ähnlich dem oxidativen Angriff von CNTs durch Aufheizen an Luft bzw. CO<sub>2</sub>, wie es Ajayan und Mitarbeiter [AJA93b] sowie Tsang und Mitarbeiter [TSA93] erstmals zeigten.

Die Beschichtung von CNTs mit Metalloxiden, wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und MoO<sub>3</sub> gelang Satishkumar und Mitarbeitern [SAT97] erstmals durch ein Sol-Gel-Verfahren mit anschließender Temperung bei 500 °C. Hier wurde die Beschichtung allerdings als Zwischenstufe zur Herstellung von Oxidröhrchen durch nachfolgende Oxidation der CNTs genutzt. Eine eingehende Charakterisierung der Schichten liegt daher nicht vor.

### 3.3.2 Stand der Forschung zur Synthese von Verbundwerkstoffen auf der Basis von CNTs bei Beginn der Arbeit

Wegen der im vorangegangenen Abschnitt erläuterten eingeschränkten Benetzbarkeit von CNTs ist die Herstellung von Verbunden schwierig. Dementsprechend lagen Veröffentlichungen zu einschlägigen Untersuchungen bei Beginn der vorliegenden Arbeit nur in sehr begrenzter Anzahl vor.

Die Herstellung von Polymeren beruht auf der Vernetzung von Monomeren (teilweise unter Beteiligung organischer Lösungsmittel) bzw. Oligomeren mit niedriger Oberflächenspannung und Viskosität zu einem festen Werkstoff. Ausgehend von den Untersuchungen von Dujardin et al. [DUJ94] zur Benetzung von CNTs (vergleiche vorangegangenen Abschnitt) sollte also die Mischung von CNTs mit einer Polymervorstufe niedriger Oberflächenspannung erfolgreich sein. Die nachfolgende Vernetzung führt zu einem CNT-Polymer-Verbundwerkstoff. Entsprechend gingen Ajayan et al. [AJA94] vor. Ihnen gelang erstmals die Einbettung von SWNTs in eine Epoxydharzmatrix. Sie konnten beobachten, wie sich die SWNTs beim Aufschneiden des Verbundes mit einer Rasierklinge in Schnittrichtung ausrichteten.

Wagner und Mitarbeiter [WAG98] brachten MWNTs in einen unter UV-Licht aushärtenden Polymerfilm ein. Sie beobachteten, daß einzelne MWNT-Zylinder der Röhrrchen unter Zugspannung versagen und somit die Röhrrchen fragmentieren. Daraus folgerten sie eine sehr hohe Röhrrchen-Matrix-Bindung, die eine Größenordnung über der von konventionellen Kohlenstoffaserverbunden liegt. Als Erklärung schlugen Wagner et al. hierfür eine Cycloadditionsreaktion zwischen den konzentrisch angeordneten Graphitebenen und den an Doppelbindungen reichen Polymerketten der Matrix vor.

Einen weiteren Versuch, das problematische Benetzungsverhalten bei der Dispersion von CNTs in eine Matrix zu umgehen, stellten Peigney, Laurent und Rousset [PEI97] erstmals im Jahre 1997 vor. Sie benutzten ein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung eines mit Fe-Nanopartikeln angereicherten Aluminiumoxidgels. Durch Heizen dieses Gels in einer Äthan-Atmosphäre bei 900 °C bzw. 1000 °C konnten sie so katalytische CNTs innerhalb einer porösen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix herstellen. Diese wurde durch uniaxiales Heißpressen bei Temperaturen zwischen 1355 °C und 1535 °C zu einem Volumenverbund gesintert. Peigney und Mitarbeiter konnten allerdings keine erhöhte Biegefestigkeit bzw. Bruchzähigkeit der CNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbunde gegenüber den Proben ohne CNT-Füllung messen. Dies führten sie auf einen geringen CNT-Gehalt in den Proben, eine geringe CNT-Matrix-Bindung und das veränderte Gefüge der CNT-haltigen Verbunde (Gehalt an Fe-Katalysator, verminderte Korngröße, erhöhte Porosität) zurück.

Die Herstellung eines CNT/C<sub>60</sub>-Verbundes gelang schließlich im Jahre 1997 T. Kuzumaki und Mitarbeitern [KUZ97]. Sie füllten einen Silberdraht mit einer Mischung aus C<sub>60</sub>-Kristalliten und MWNTs aus dem Lichtbogen und zogen diesen Draht in mehreren Schritten. Durch nachfolgendes Tempern bei 970 °C konnte die Silberummantelung entfernt werden. Zugversuche ergaben eine hohe Duktilität des Verbundes mit einer Bruchdehnung von 10 %. Kuzumaki und Mitarbeiter führten diese hohe Duktilität auf das Gleiten der MWNT in der C<sub>60</sub>-Matrix und die geringe Faser-Matrix-Bindung durch van-der-Waals Bindungen zurück.

### 3.3.3 Grundlegende Überlegungen zum Verstärkungsmechanismus in auf CNTs basierenden Verbunden

Die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften von CNTs führten alle in Abschnitt 3.2.3 genannten Autoren zu dem Schluß, daß diese perfekten Fasern ideal zur Verstärkung in Verbundwerkstoffen sein sollten [DES95, KUZ96, MOL96, TRE96, YAK96, FAL97, WON97].

Ruoff und Lorents [RUO95] diskutierten 1995 die Einsatzmöglichkeit von CNTs in Verbundwerkstoffen eingehend. Sie setzen für eine effektive Verstärkung, also die Erhöhung der Zugfestigkeit, eine feste Bindung zwischen dem CNT und einer Matrix voraus. Mittels folgender Argumente favorisieren sie die einwandigen CNTs (SWNTs) für den Einsatz als Verstärkungsfasern:

1. Nur der äußere Zylinder der MWNTs steht in Kontakt mit der Matrix. Daher kann aufgrund der geringen van-der-Waals Bindungen zwischen den Graphitzylindern nur eine Lastübertragung auf diese äußeren Zylinder erwartet werden. Dementsprechend kann nicht die Steifigkeit und Zugfestigkeit des gesamten MWNT genutzt werden.
2. Die chemische Bindung einer Matrix an die Oberfläche eines CNT würde zu lokalen sp<sup>3</sup> Bindungen der C-Atome im äußeren Zylinder und zu deren „Ausbeulen“ führen. Diese Möglichkeit halten Ruoff und Lorents allerdings aufgrund der geometrischen Hemmung durch die inneren Zylinder für unwahrscheinlich.

Gleichzeitig mit der Favorisierung von SWNTs für Verbunde wagen sie aber keine Prognose zu folgender Problematik: Wie nachhaltig verschlechtern sich deren hervorragende mechanische Eigenschaften durch chemische Anbindung an eine

Matrix? Im Gegensatz zur Theorie von Ruoff und Lorents konnten Wagner et al. [WAG98] die Bindung von MWNTs an eine Polymermatrix auf der Basis experimenteller Daten beobachten (vergleiche Abschnitt 3.3.2).

Die bisherigen Betrachtungen betreffen ausschließlich den Einsatz von Faserverbunden zur Erhöhung der Festigkeit und der Steifigkeit eines Werkstoffes. Darüber hinaus ist aber auch die Erhöhung der Zähigkeit spröder Werkstoffe ein wichtiger Aspekt für die Entwicklung von Faserverbunden. Die Parameter, die zur Zähigkeit  $\Delta G$  eines Faserverbundes beitragen wurden von Rühle und Evans [RÜH89] und von Campbell et al. [CAM90] in folgender Gleichung zusammengefaßt:

$$\Delta G \approx fd[S^2/E - E(\epsilon_{ii}^T)^2 + 4\Gamma_i/R(1-f)] + 2\tau fh_p^2/R \quad (3.2)$$

wobei R der Whiskerradius, f der Faseranteil im Verbund und (bei Faser-Matrix-Ablösung) d die Länge der Ablösung ist. Beim ersten Term handelt es sich um einen Beitrag der in den Fasern gespeicherten Dehnungsenergie durch Reißüberbrückung. Er dissipiert in Form akustischer Wellen ( $S$  = Faserfestigkeit). Der zweite Term steht für das Freiwerden interner Spannungen durch Matrixbruch und Faser-Matrix-Ablösung ( $\epsilon_{ii}^T$  = Fehlpassungsdehnung). Mit dem dritten Term wird die Energiedissipation durch die Bildung neuer Oberfläche infolge Faser-Matrix – Ablösung beschrieben ( $\Gamma_i$  = Bruchenergie pro Einheitsfläche) und im vierten Term die durch Faser „pull-out“ hervorgerufene Faser-Matrix-Reibung ( $\tau$  = Reibungskoeffizient,  $h_p$  = „pull-out“-Länge).

Daraus resultiert, daß - zur Erhöhung der Zähigkeit eines Faserverbundes - keine besonders feste Faser-Matrix Bindung von Vorteil ist. Vielmehr führt eine Faser-Matrix-Ablösung in einer schwächer gebundenen Grenzfläche zur Dissipation von Reißenergie und damit zu erhöhter Zähigkeit.

Campbell und Mitarbeiter [CAM90] untersuchten eingehend die zähigkeitssteigernden Mechanismen von SiC-whiskerverstärkter (kurzfaserverstärkter)  $Al_2O_3$ - und  $Si_3N_4$ -Keramik. Sie kamen zu dem Schluß, daß Kurzfaserverstärkungen aufgrund der geringen Biegefestigkeit der Fasern nur wenig zu Faser-„pull-out“ und damit - im Vergleich zu Langfaserverstärkungen - nur wenig zur Zähigkeit beitragen. Campbell et al. schränken dies allerdings für Graphitwhisker wegen hoher dort möglicher Biegedehnungen ein. Ausgehend von dieser Argumentation sollten

sich somit auch CNTs zur Steigerung der Zähigkeit spröder Werkstoffe durch „pull-out“ einsetzen lassen.

Die Arbeiten von Kuzumaki et al. [KUZ97] (vergleiche Abschnitt 3.2.5) an CNT/C<sub>60</sub>-Verbunden zeigten erste Hinweise, daß CNT-Verstärkungen hier ihren Einsatz finden könnten.

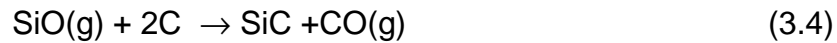
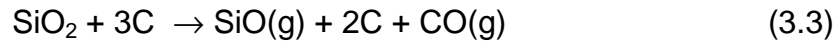
Um es zusammenzufassen: Zum Verstärkungseffekt durch den Einsatz CNTs liegen zwar verschiedene Konzepte vor, jedoch sind experimentelle Referenzen hierzu aufgrund der schwierigen Verbundsynthese bisher nicht ausreichend vorhanden.

### **3.4 Nanostrukturen aus SiC**

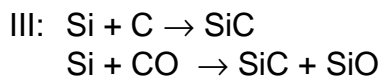
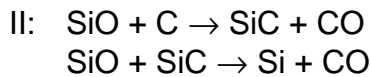
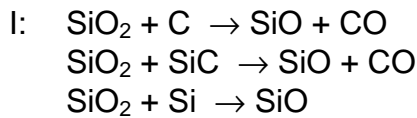
Kohlenstoff und SiO<sub>2</sub> bilden die Reaktanten für die Herstellung von SiC, das sich durch eine hohe Verschleißfestigkeit bei gleichzeitig hoher Oxidationsbeständigkeit auszeichnet [RIC77, PAR93]. Als Halbleiter mit einer relativ großen Bandlücke von 3,5 eV ist SiC zunehmend für die Nutzung als Hochtemperaturhalbleiter interessant [PET80, SHA80]. Verstärktes Interesse an SiC-Nanopartikeln besteht seit L. T. Canhams [CAN90] Entdeckung von Lumineszenz des indirekten Halbleiters Si aufgrund von Quanteneffekten bei Strukturen mit einer Größe von unter 10 nm im porösen Si [GAO97]. CNTs bieten wegen ihrer Dimension ideale Template zur Herstellung von SiC-Nanomaterial, das sich auch für den Einsatz als Verstärkungsfasern eignen sollte – analog zu SiC-Whisker verstärkter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik [RÜH87, RÜH89, CAM90, FAN93]. In diesem Abschnitt wird auf die Herstellung von SiC durch karbothermische Reduktion und katalytisches Wachstum eingegangen sowie auf bisherige Erkenntnisse zur Herstellung von SiC-Nanostrukturen.

#### **3.4.1 Herstellung von SiC durch karbothermische Reduktion**

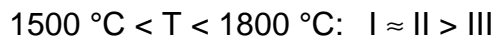
Die karbothermische Reduktion von SiO<sub>2</sub> durch C ist die kostengünstigste und am weitesten verbreitete Methode zur Herstellung von SiC. In kinetischen Untersuchungen der Reaktion von SiO<sub>2</sub> mit C zeigten Viscomi und Himmel [VIS78], daß diese aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit über ein gasförmiges Zwischenprodukt ablaufen muß. Auch Bulanov et al. [BUL68] fanden für die Bildung von SiC nur eine untergeordnete Rolle der Festkörperreaktion. Demzufolge muß sich die Reaktion von SiO<sub>2</sub> und C zu SiC aus mehreren Teilreaktionen zusammensetzen:



Ein wichtiges Indiz für gasförmige Zwischenprodukte ist ein Gewichtsverlust einer Mischung von  $\text{SiO}_2$  und C. Diesen konnten Poch und Dietzel [POC62] sowie Bader und Kreuzberger [BAD84] detailliert nachweisen. Poch und Dietzel stellten in ihrer Arbeit ein Schema zur Temperaturabhängigkeit des Ablaufs einzelner Reaktionen auf. Die möglichen Reaktionen wurden in 3 Gruppen eingeteilt:



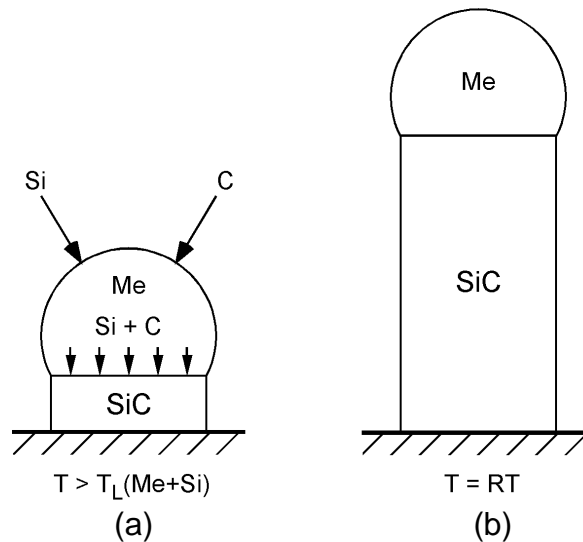
Den Anteil dieser Reaktionen an der Gesamtreaktion geben Poch und Dietzel für verschiedene Temperaturbereiche folgendermaßen an:



Bei niedrigen Temperaturen überwiegt also die Bildung gasförmiger Zwischenprodukte, bei höheren Temperaturen ist die Bildung von SiC bevorzugt.

### 3.4.2 Katalytisches Wachstum von SiC-Whiskern

Die Herstellung von SiC-Whiskern in Mikrometergröße wurde erstmals von Bootsma et al. [BOO71] durch Anwendung des VLS (vapor liquid solid)-Mechanismus berichtet. Das VLS-Wachstumsmodell selbst wurde erstmals durch Wagner und Ellis [WAG65] anhand des Wachstums von Si-Whiskern mittels Goldpartikeln vorgestellt. Dieser Prozeß ist für die Bildung von SiC-Whiskern in Bild 3.5 schematisch dargestellt.



*Bild 3.5: VLS-Mechanismus für die Bildung von SiC-Whiskern nach Wagner et al. [WAG65] bzw. Bootsma [BOO71] ( $T_L(\text{Me+Si})$  – Liquidustemperatur der Si-Katalysatormetallegierung,  $RT$  - Raumtemperatur). a) Si und C lösen sich im Metallkatalysatortropfen und scheiden sich durch einen Temperaturgradienten und lokale Übersättigung als SiC ab. b) nach Abkühlung auf Raumtemperatur erstarrt der Katalysatortropfen und bleibt an der Spitze des entstandenen Whiskers zurück.*

Im ersten Schritt löst sich Si aus der umgebenden Gasatmosphäre in einem Katalysatorpartikel (Fe, Au, Ni), was zur Reduzierung des Schmelzpunktes des Metallkatalysators und zu dessen Verflüssigung führt. Im flüssigen Legierungstropfen löst sich dann C und weiteres Si aus der Gasphase und scheidet sich infolge eines Temperaturgradienten als SiC gerichtet aus der übersättigten Schmelze ab. Bei Abkühlung auf Raumtemperatur erstarrt der Metalltropfen und Si und C werden entsprechend ihrer Löslichkeit im Metall bei Raumtemperatur als SiC ausgeschieden.

### 3.4.3 Stand der Forschung zur Herstellung von Nanostrukturen aus SiC

Zwei Methoden zur Herstellung von SiC-Nanostrukturen waren bei Beginn der vorliegenden Arbeit bekannt:

Die Herstellung von SiC-Nanopartikeln gelang Seraphin et al. [SER96] im elektrischen Lichtbogen nach Krätschmer et al. [KRÄ90] bzw. Ebbesen und Ajayan [EBB92]. Bei diesem Verfahren wird die Graphitanode mit einer Si/Graphit-Mischung gefüllt und unter Heliumatmosphäre im Lichtbogen verdampft. Auf der



Kathode des Reaktors scheiden sich dabei mit Graphitebenen ummantelte SiC-Nanopartikel von einigen Nanometern Größe ab. Mittels dieses Verfahrens lassen sich Nanopartikel der verschiedensten Metallkarbide herstellen, wie Actinidkarbide [FUN95], Borkarbid [ZHO95] und Karbide Seltener Erden [SAI95].

Eine andere Möglichkeit ist die Nutzung der karbothermischen Reduktion. Hierbei wird die Teilreaktion 3.4 (vergleiche Abschnitt 3.4.1) unter Verwendung von CNTs als Kohlenstofflieferant genutzt. Dies gelang erstmals Dai et al. [DAI95], die CNTs als Template zur Herstellung von SiC-Nanowhiskern unter Beteiligung von SiO-Gas nutzten. Der Durchmesser der erzielten Whisker betrug 2 nm bis 30 nm. Ein ähnliches Verfahren wurde auch von Han et al. [HAN97] zur Herstellung von SiC-Nanowhiskern verwendet.

## **Kapitel 4 Experimentelle Methoden zur Verbundherstellung und -charakterisierung**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden CNTs chemisch modifiziert und Wege zur Herstellung von Modellverbunden untersucht. In diesem Kapitel wird in die Grundlagen der hierfür verwendeten Techniken sowie in die verschiedenen Methoden zur Charakterisierung der Verbunde eingeführt.

### **4.1 Das Sol-Gel Verfahren auf Basis der Si-Alkoxide**

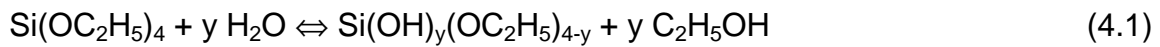
Die für die eigenen Untersuchungen entwickelten Verfahren zur Verbundherstellung basieren auf dem Sol-Gel Prozeß. Eine eingehende Vorstellung dieser Technik wurde durch Brinker und Scherrer [BRI90] gegeben. Die am weitesten verbreiteten Prekursoren in der Sol-Gel Forschung sind die Metallalkoxide. Bei dem Metall kann es sich prinzipiell um Übergangsmetalle (Ti, V, Zr), Elemente der 3. Hauptgruppe (B, Al) oder Si handeln. In den Experimenten für diese Arbeit wurden ausschließlich Siliziumalkoxide - vorwiegend das Tetraethylorthosilikat (TEOS) - verwendet. Der Grund dafür liegt in deren sehr viel geringerer Reaktivität gegenüber der der Alkoxide übriger Metalle. Dadurch lassen sich die Reaktionen besser kontrollieren, und der präparative und gerätetechnische Aufwand ist vergleichsweise gering.

#### **4.1.1 Prinzip des Sol-Gel Verfahrens**

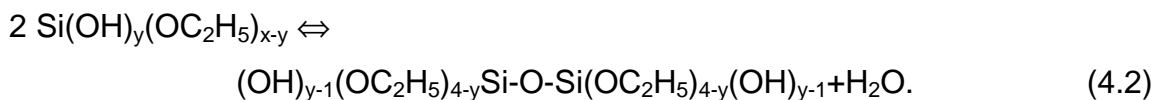
Das Sol-Gel Verfahren ist ein mehrstufiger Prozeß zur Herstellung keramischer Materialien durch Erzeugung eines Sols, Gelierung des Sols und Entfernung des Lösungsmittels. Ein Sol ist eine kolloidale Suspension fester Partikel in einer Flüssigkeit. Es kann sowohl aus organischen als auch aus anorganischen Prekursoren hergestellt werden, deren Monomer aus einem von verschiedenen Liganden umgebenen Metall besteht. Bei den Metallalkoxiden ist das Metall - im vorliegenden Fall Si - von Liganden der Form  $\bullet\text{OR}$  ( $\text{R} = \text{Alkylrest}$ ) umgeben. Durch Hydrolyse und nachfolgende Kondensation bildet sich ein Siliziumoxid-Sol, das zu einem dreidimensionalen Siliziumoxid-Netzwerk - dem Gel - reagiert. Die allge-

meinen Reaktionen für TEOS sind in den Gleichungen 4.1 und 4.2 zusammengefaßt:

Hydrolyse:



Kondensation:



Die Polymerisation zu einem Gel findet nach Iler [ILE79] in drei wesentlichen Schritten statt:

1. Polymerisation der Monomere zu Partikeln (Solbildung)
2. Wachstum der Partikel
3. Verbindung der Partikel zu Ketten, dann Netzwerken, die sich innerhalb der gesamten Flüssigkeit ausdehnen und dann das Gel bilden.

Das Gel wird nach Trocknung als Xerogel bezeichnet und bildet beim Sintern ein Glas bzw. kristallisiert unter entsprechenden Bedingungen.

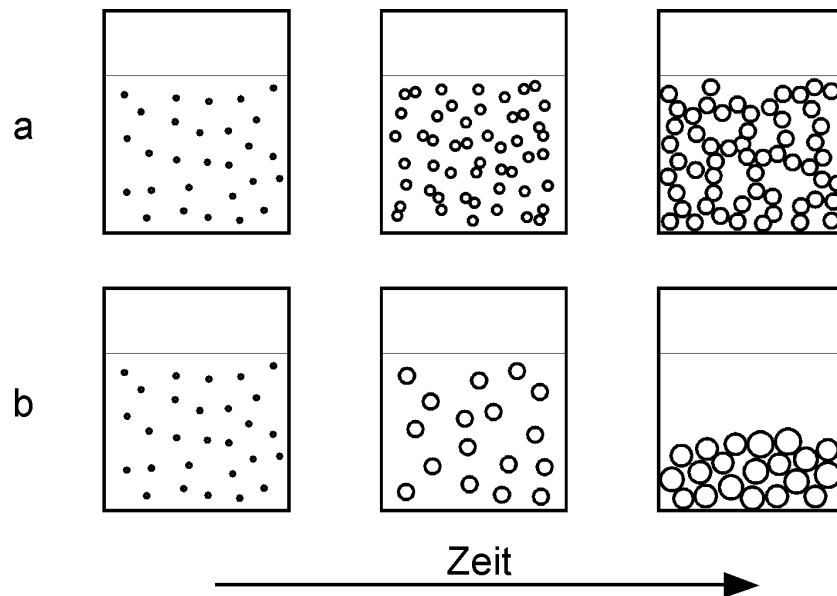
#### 4.1.2 Einfluß des pH-Wertes auf die Polymerisation

Die Kinetik sowohl der Hydrolyse als auch der Kondensation ist stark vom pH-Wert des beteiligten Wassers abhängig. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hat bei pH7 ein Minimum und steigt mit wachsender Acidität bzw. Basizität der Lösung an. Dies ist auf die katalytische Wirkung der Protonen ( $\text{H}^+$ ) bzw. Hydroxidionen ( $(\text{OH})^-$ ) auf die Hydrolyse zurückzuführen. Die Kinetik der Kondensationsreaktion wird durch die Konzentration an Lösungsmittel und Alkoxid, durch die Konzentration der hydrolysierten Monomere sowie indirekt und direkt vom pH-Wert der Reaktionslösung bestimmt.

Zur Geschwindigkeit der gesamten Polymerisation ist festzustellen, daß sie bei niedrigem pH sehr klein ist und mit dem pH-Wert ansteigt. Dies führt zur Bildung langsam wachsender (teilweise instabiler) Keime bei kleinem  $\text{pH} < 7$ . Das Partikelwachstum geht hier hauptsächlich durch Kondensation gleich großer Partikel vonstatten. Bei höherem  $\text{pH} > 7$  steigt die negative Oberflächenladung der Partikel,

was die Vereinigung gleichartiger Partikel durch elektrostatische Abstoßung stark einschränkt. Daher findet das Partikelwachstum hier im wesentlichen durch Ostwald-Reifung statt.

Somit entsteht bei kleinem pH eine größere Anzahl kleiner Partikel, die während des Wachstums bei durchgehender gegenseitiger Berührung ein Gelnetzwerk bilden (Bild 4.1a). Bei großem pH hingegen wachsen große Partikel auf Kosten kleinerer, was die Netzwerkbildung verhindert. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist hier sehr viel größer als die Keimbildungsgeschwindigkeit. Dadurch entsteht eine geringe Anzahl großer Partikel, die bei entsprechender Größe - aufgrund des wachsenden Einflusses der Gravitationskraft relativ zu den Kräften in nächster Umgebung der Partikel - auf den Boden des Reaktionsgefäßes sinken (Bild 4.1b).



*Bild 4.1: Partikelwachstum in Abhängigkeit vom pH Wert. a) pH < 7: hohe Keimbildungsrate, langsames Keimwachstum: Die große Anzahl kleiner Keime wächst durch Vereinigung und bildet bei entsprechender Anzahl und Berührung untereinander das Gel. b) pH > 7: Bildung von Keimen und schnelles Wachstum durch Ostwald-Reifung. Die negative Oberflächenladung führt zur Abstoßung der Partikel untereinander und verhindert Gelbildung. Große Partikel sinken zu Boden.*

### 4.1.3 Das Sonogel Verfahren

Da TEOS und Wasser eine äußerst geringe Mischbarkeit miteinander aufweisen, muß für die Initiierung der Hydrolyse und Kondensation ein Lösungsmittel verwendet werden, bei dem es sich meist um einen Alkohol handelt, der dem Alkylrest des Alkoxids entspricht.

Eine andere Möglichkeit zur Mischung der Reaktanten wurde im Jahre 1985 von M. Tarasevich [TAR85] erstmals vorgestellt und danach von Esquivas [ESQ88] und Zarzycki [ZAR93] eingehend untersucht. Beim sogenannten Sonogel Verfahren wird eine rein mechanische Durchmischung von Wasser und TEOS durch deren gemeinsame Behandlung im Ultraschallbad gewährleistet. Donatti und Vollet [DON96] untersuchten die Hydrolysekinetik von TEOS in saurer Umgebung. Sie fanden heraus, daß die Ultraschallenergie eine Durchmischung von Wasser und TEOS erzwingt, wodurch die Hydrolyse starten kann. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt Äthanol begünstigt wiederum die Mischung und erhöht somit die Reaktionsgeschwindigkeit bis das System homogen ist.

Hinsichtlich der Struktur unterscheiden sich  $\text{SiO}_x$ -Sonogele von den klassischen Gelen durch deutlich höhere Dichte, kleinere Poren und eine engere Porenradialverteilung [ZAR93].

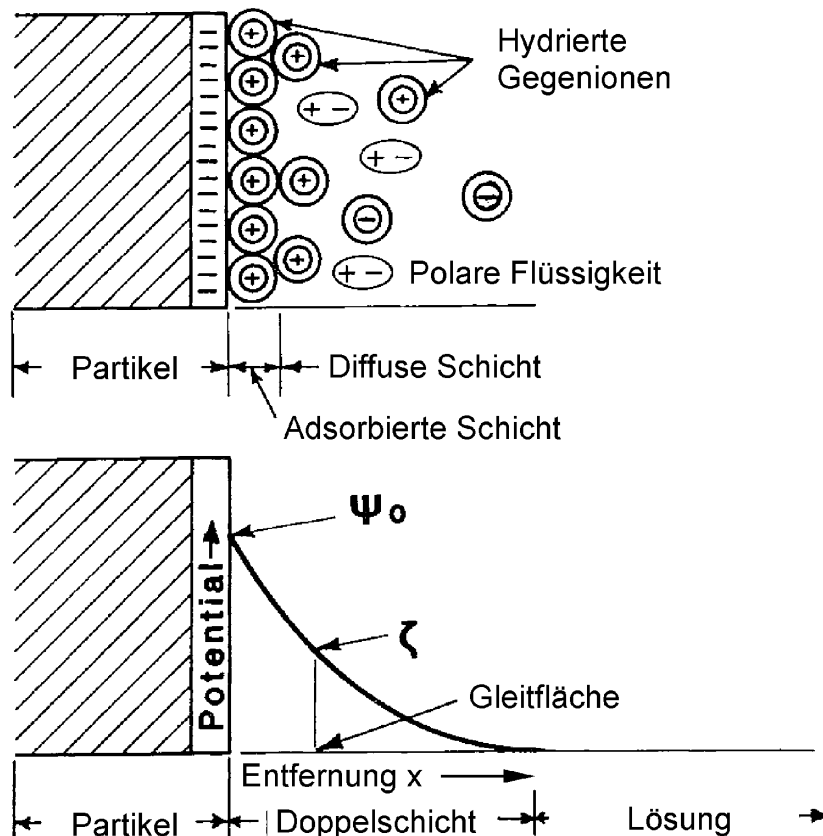
## 4.2 Kolloidale Partikel in wässriger Dispersion

Ein Teil der vorliegenden Arbeit basiert auf der Handhabung von CNTs dispergiert in Wasser. Im folgenden wird daher auf grundlegende Konzepte und Modelle zur Beschreibung des Verhaltens kolloidaler Partikel in polaren Flüssigkeiten, wie Wasser eingegangen.

### 4.2.1 Modell der diffusen Doppelschicht und des Zetapotentials

Das Verhalten kleiner Partikel in einer Dispersion hängt stark von deren Oberflächenladung ab. In der Lösung vorhandene Ionen und polare Moleküle reagieren auf in deren Umgebung vorhandene geladene Partikeloberflächen: entgegengesetzt geladene Ionen und polare Flüssigkeitsmoleküle reichern sich in der Partikelumgebung an, während gleich geladene Ionen verdrängt werden und deren

Konzentration relativ zu der in der Gesamtlösung abnimmt. Obwohl in der Gesamtlösung Ladungsneutralität herrschen muß, ergibt sich eine Potentialdifferenz zwischen Partikeloberfläche und dem Rest der Lösung. Dieses Modell ist in Bild 4.2 schematisch dargestellt; es wird gemeinhin das Modell der diffusen elektrischen Doppelschicht genannt.



*Bild 4.2: Modell der elektrischen Doppelschicht für Partikelladung in einer polaren Flüssigkeit und Gouy-Chapman Profil des elektrischen Potentials. Das Zetapotential ist als dasjenige Potential in der Gleit-ebene definiert (nach Reed [REE95]).*

Direkt an der Oberfläche des Partikels liegt eine immobile Schicht adsorbierter Gegenionen vor, die als Sternschicht bezeichnet wird. Darauf folgt mit einem Konzentrationsgradienten eine diffuse Schicht aus Gegenionen und polaren Flüssigkeitsmolekülen [REE95]. Der Potentialübergang zur Flüssigkeit ist nicht scharf, da aufgrund der thermischen Bewegung der Flüssigkeit immer geladene Ionen in die Oberflächennähe gelangen. Gouy [GOU17] und Chapman [CHA13] entwickelten

unabhängig voneinander ein Modell für den Potentialgradienten, das für kleine Oberflächenpotentiale folgendermaßen lautet:

$$\psi = \psi_0 \exp(-x/\kappa^{-1}) \quad (4.3)$$

mit:  $\psi_0$  - Potential an der Partikeloberfläche

$\psi$  - Potential bei Entfernung  $x$  von der Oberfläche

$\kappa^{-1}$  - diejenige Entfernung von der Oberfläche, bei der  $\psi = \psi_0/e$ ;  
 $\kappa^{-1}$  ist definiert als Dicke der Doppelschicht.

Wird an die Flüssigkeit nun ein elektrisches Feld angelegt, so bewegen sich die Partikel entsprechend ihrer Ladung. Dabei bewegt sich ein an die Oberfläche anschließender Bereich der Doppelschicht mit dem Partikel mit, während der äußere Bereich zur stationären Flüssigkeit gehört. Die Trennschicht zwischen beiden Bereichen wird als die Gleitfläche bezeichnet. Diese Gleitfläche umgibt ein sich bewegendes Teilchen und enthält einen Teil der das Teilchenpotential abschirmenden Doppelschicht. Wird die elektrophoretische Mobilität der Teilchen gemessen, so bezieht sich diese somit immer auf das Nettopotential in der Gleitfläche. Dieses meßbare Potential wird als Zetapotential - oder  $\zeta$ -Potential - bezeichnet. Die Messung erfolgt in einem speziellen Meßgerät, das aus einer Elektrophoresezelle besteht, in der die Mobilität der Teilchen in Dispersion mittels der Streuung von Laserlicht gemessen werden kann. Da die Beschaffenheit der elektrischen Doppelschicht stark von bestimmten Ionen in der Lösung abhängt, wird das  $\zeta$ -Potential häufig in Abhängigkeit von deren Konzentration gemessen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das  $\zeta$ -Potential von CNTs in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung gemessen.





Die PAA dissoziiert in Wasser durch Deprotonierung, was in Bildung einer negativen Ladung am Molekül resultiert. Eine niedrige Protonenkonzentration, also eine alkalische Lösung, begünstigt somit die Deprotonierung und die negative Aufladung des Moleküls.

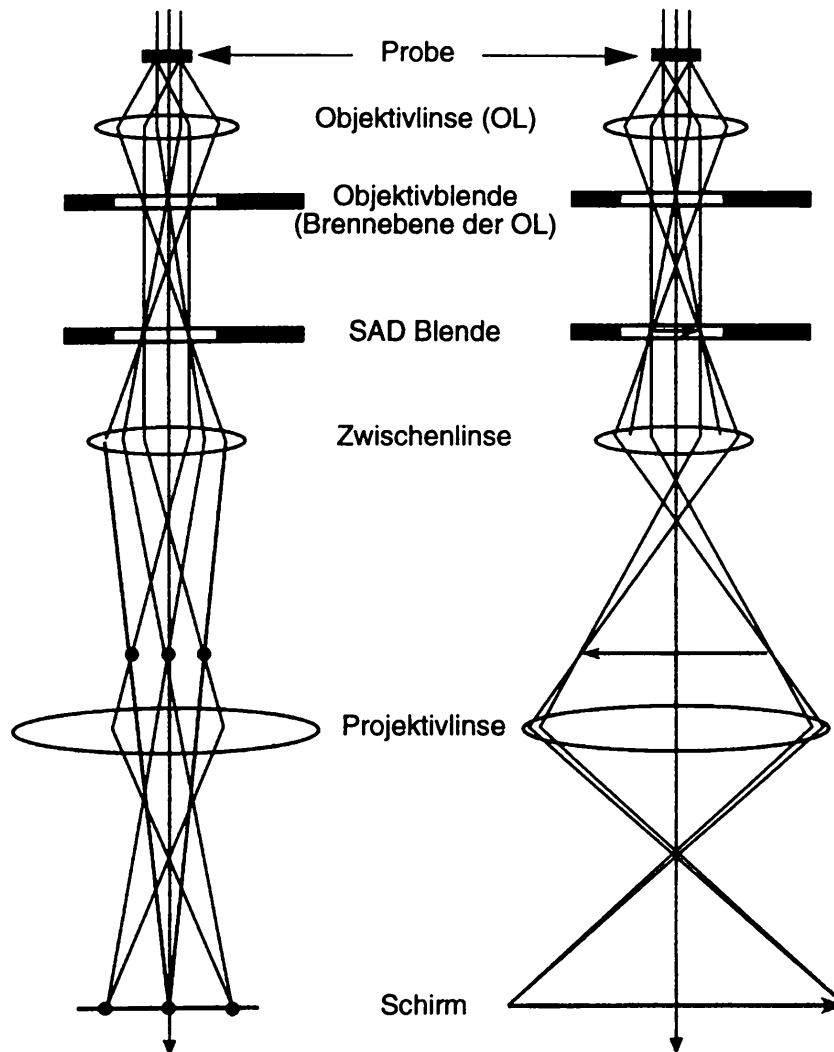
### **4.3 Transmissionselektronenmikroskopie**

Das Hauptwerkzeug zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbunde ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Bei der TEM werden die zu untersuchenden Proben mit hochenergetischen Elektronen (Energie im Bereich von bis zu mehreren hundert keV) durchstrahlt. Aufgrund der elastischen Wechselwirkung der Elektronen mit dem Werkstoff können strukturelle und morphologische Informationen, aufgrund der inelastischen Wechselwirkung können chemische Informationen über die Probe gewonnen werden. Im letzteren Fall spricht man auch von analytischer TEM (AEM).

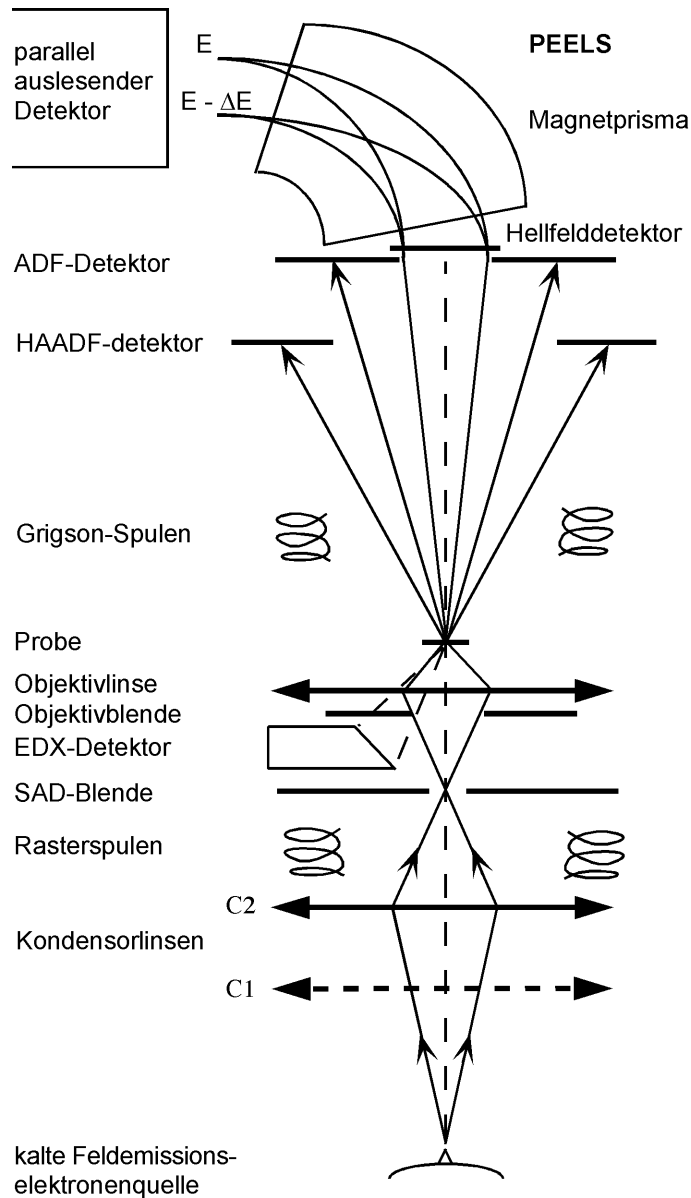
#### **4.3.1 Aufbau eines TEMs**

Bild 4.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines TEMs [WIL96]. Nach Extraktion der Elektronen aus der Elektronenquelle werden sie im elektrischen Feld beschleunigt und mittels des Kondensorsystems in paralleler Beleuchtung auf die Probe gelenkt. Nach Wechselwirkung mit der Probe werden durch die Objektivlinse die abgelenkten und die durchgehenden Elektronen in verschiedene Punkte der hinteren Brennebene fokussiert. Die Zwischenlinse bildet nun die Brennebene der Objektivlinse (Beugungsmodus) oder die Bildebene der Objektivlinse (Abbildungsmodus) in ein Zwischenbild ab, welches mit der Projektivlinse weiter vergrößert auf den Schirm projiziert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Charakterisierung der hergestellten Nanostrukturen an einem JEOL JEM 2000 FX und an einem JEOL JEM 4000 EX durchgeführt.



*Bild 4.3: Strahlengang eines TEMs für den Beugungsmodus (links) und den Abbildungsmodus (rechts) (nach Williams und Carter [WIL96]).*

Zur chemischen Analyse der Werkstoffe mit hoher lateraler Auflösung wurde ein dediziertes Rastertransmissionselektronenmikroskop (scanning transmission electron microscope: STEM) eingesetzt. Das Reziprozitätsprinzip der Lichtoptik besagt, daß sich in einem Strahlengang Quelle und Bild vertauschen lassen. Dieses Prinzip ist in der Elektronenoptik anwendbar und wird im Aufbau des dedizierten STEM verwirklicht, dessen Strahlengang in Bild 4.4 gezeigt ist.



*Bild 4.4: Strahlengang im dedizierten Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM). Der kohärente Elektronenstrahl wird mit Hilfe der Kondensorlinsen und Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Die Rasterpulen ermöglichen das Abrastern der Probe mit dem fein fokussierten Strahl. Mit den Grigsonspulen wird der Strahl auf die optische Achse des PEELS (parallel electron energy-loss spectrometer) gebracht, welches die Elektronen entsprechend ihrer Energie örtlich voneinander trennt. Die Elektronenintensität wird dann in Ortsabhängigkeit vom parallel auslesenden Detektor gemessen.*

Hauptziel bei diesem Aufbau ist es, den Elektronenstrahl mittels der Objektivlinse auf einen möglichst kleinen Durchmesser ( $< 1\text{nm}$ ) auf die Probe zu fokussieren. Dies kann erst durch Bereitstellung eines stark kohärenten Elektronenstrahls mittels einer kalten Feldemissionsquelle erreicht werden. Im Abbildungsmodus wird der fokussierte Elektronenstrahl mit Hilfe der Rasterspulen über die Probe gerastert. Die Intensität der gestreuten Elektronen wird simultan zur Strahlposition vom Hellfelddetektor oder den ADF (annular dark field)- bzw. HAADF (high angle annular dark field)- Ringdetektoren registriert und zum Bildaufbau verwendet. Der geringe erreichbare Durchmesser des Elektronenstrahls ermöglicht es, mittels der am Mikroskop installierten Detektoren für EELS (electron energy-loss spectroscopy) und EDX (energy dispersive x-ray spectroscopy) die chemische Zusammensetzung einer Probe mit äußerst hoher lateraler Auflösung zu bestimmen.

Zur Durchführung der analytischen TEM für die vorliegende Arbeit stand ein dediziertes STEM vom Typ VG HB 501UX zur Verfügung, bei dem der beschriebene Aufbau durch die Firma Vacuum Generators (VG) realisiert wurde. Es ist mit einem parallelen EELS Detektor (Gatan DigiPEELS 766) sowie einem EDX Detektor (Noran Instruments) ausgerüstet.

#### 4.3.2 Kontrastmechanismen

In der TEM werden konventionelle TEM (conventional TEM: CTEM) und hochauflösende TEM (high resolution TEM: HRTEM) unterschieden. In der CTEM werden Streu-/Beugungskontrast sowie Massenktrast und bei der HRTEM wird der Phasenkontrast zur Abbildung genutzt.

Der Streukontrast beruht auf der unterschiedlichen Streufähigkeit von Elementen mit unterschiedlicher Ordnungszahl und auf der Anzahl der streuenden Atome auf dem Weg des Elektronenstrahls durch die Probe (Massendichtekontrast). Werden Elektronen in einem größeren Winkel gestreut als der Öffnungswinkel der Objektivblende, werden sie ausgeblendet. Bei der Hellfeldabbildung weisen somit stark streuende Probenbereiche (schwere Elemente, große Probendicke) eine geringe Elektronenintensität auf als weniger stark streuende Probenbereiche (leichte Elemente, kleine Probendicke). Dieser Streukontrast tritt insbesondere bei der Abbildung amorpher Probenbestandteile auf [REI89].

Im Beugungscontrast an kristallinen Proben werden die Elektronen bei Erfüllung der Bragg-Bedingung:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.6)$$

mit:  $n$  - ganze Zahl

$\lambda$  - Wellenlänge

$d_{hkl}$  - Abstand der Netzebenen mit den Millerschen Indizes  $hkl$

$\theta$  - Glanzwinkel

in charakteristischen Winkeln  $2\theta$  gebeugt [REI89]. Die Hellfeldabbildung (HF-Abbildung) beruht hier auf der Ausblendung der gebeugten Strahlen mit der Objektivblende. Kristalle, die so orientiert sind, daß sie die Bragg-Bedingung erfüllen, weisen dadurch im HF-Bild eine geringere Intensität auf. Bei der Dunkel-feldabbildung wird der einfallende Strahl so gekippt, daß ein gebeugter Strahl (korrespondierend zu einem ausgewählten Beugungsreflex und somit zu einer Netzebenen-schar) zur Bildentstehung beiträgt. Lokale Verzerrungen der Netzebenenabstände, wie sie z. B. bei Versetzungen oder kohärenten Ausscheidungen sowie Stapelfehlern und Phasengrenzen auftreten, führen im Beugungs-contrast zu lokalen Intensitätsschwankungen und lassen sich somit abbilden.

Diese Gefügemerkmale können auch mit der hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM) untersucht werden. Hier ist der Phasencontrast bildbestimmend. Das Phasencontrastbild entsteht durch die Interferenz von gestreuten und nicht gestreuten Strahlen; daher werden hier möglichst große Beugungswinkel zur Bildentstehung mit einbezogen. Bei dünnen Proben, d. h. unter Ausschluß dynamischer Streuung, entsteht eine zweidimensionale Projektion des dreidimensionalen Kristallpotentials [REI89].

Jede elektronenmikroskopische Abbildung wird durch Fehler in realen Elektronen-linsen beeinflusst. Die wichtigsten Linsenfehler, die die Leistungsfähigkeit eines TEM begrenzen sind die sphärische und die chromatische Aberration. Aufgrund der sphärischen Aberration der Objektivlinse werden Elektronen, die unter großem Winkel  $\theta$  einfallen, stärker abgelenkt. Dadurch erhält man in der Gaußschen Bild-ebene an Stelle eines Punktes ein Scheibchen mit dem Radius  $r_s$ :

$$r_s = C_s\theta^3, \quad (4.7)$$

wobei  $\theta$  der Aperturwinkel und  $C_s$  der Koeffizient der sphärischen Aberration ist.

Die chromatische Aberration resultiert aus der Variation der Brennweite der Objektivlinse in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen. Die Energiebreite der thermisch emittierten Elektronen, Instabilitäten der Beschleunigungsspannung sowie inelastische Wechselwirkung mit der Probe führen zu einem nicht monochromatischen Elektronenstrahl. Daneben führt eine Instabilität der Linsenströme und der Hochspannung zu Schwankungen der Brennweite. Die daraus resultierende Verschmierung des Bildpunktes wird durch dessen Radius  $r_c$  angegeben:

$$r_c = C_c(\Delta E/E_0)\theta^3, \quad (4.8)$$

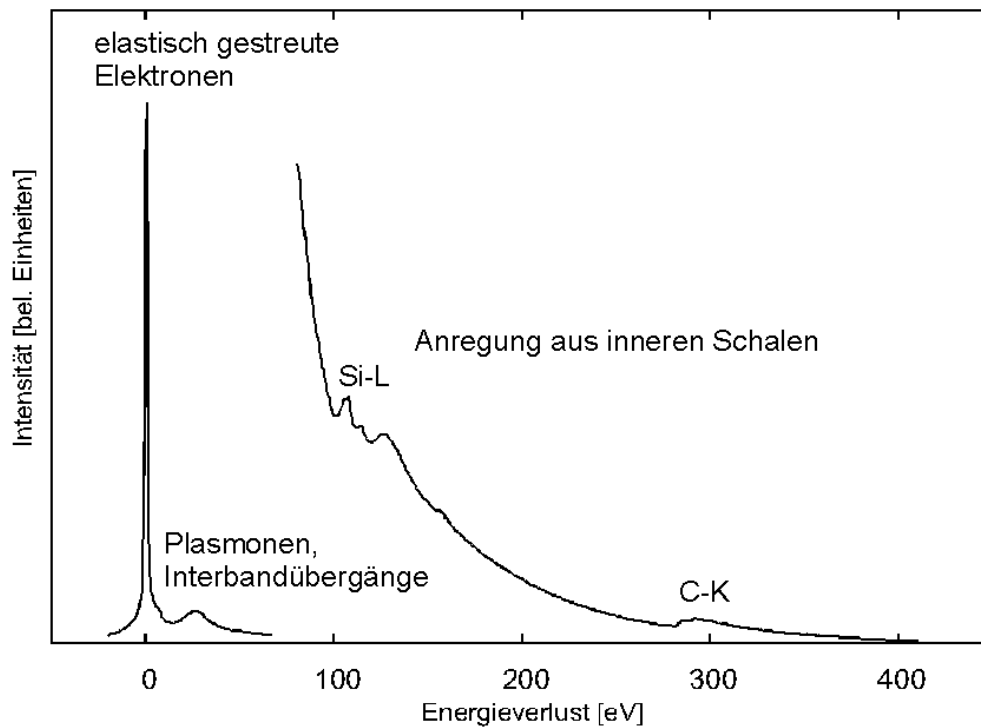
wobei  $\Delta E$  die Standardabweichung von der Nennenergie  $E_0$ ,  $\theta$  den Aperturwinkel und  $C_c$  das Ausmaß der chromatischen Aberration angeben. Aus den Gleichungen 4.7 und 4.8 ist ersichtlich, daß das Ausmaß der sphärischen und chromatischen Aberration stark vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls abhängt. Da im TEM die größten Winkel relativ zur optischen Achse im Bereich der Objektivlinse vorliegen, bestimmt diese auch die Leistungsfähigkeit des Mikroskops.

### 4.3.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Neben der elastischen Streuung werden hochenergetische Elektronen auch unter Energieverlust (inelastisch) am Probenmaterial gestreut. Die einfallenden Elektronen übertragen einen Teil ihrer Energie an Elektronen des Festkörpers und regen diese in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus an. Mittels eines hochauflösenden Spektrometers lassen sich die Elektronen entsprechend ihrer Energie örtlich trennen und in einem EEL Spektrum registrieren.

Ein typisches Elektronenenergieverlustspektrum ist in Bild 4.5 dargestellt. Das Maximum bei 0 eV Energieverlust entsteht durch die ungestreuten und elastisch gestreuten Elektronen. Kollektive Anregung der Valenz- und Leitungselektronen (Plasmonen) sowie Interbandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband resultieren in ein (oder - bei dicken Proben - in mehrere) relativ breites Maximum (Maxima) bei Energieverlusten bis zu 50 eV. Charakteristische Ionisationskanten entstehen durch Anregung kernnaher Elektronen in unbesetzte Zustände und

liegen - entsprechend ihrer hohen Bindungsenergie - bei höheren Energieverlusten.



*Bild 4.5: EEL Spektrum: Ungestreute und elastisch gestreute Elektronen führen zu einem ausgeprägten Maximum bei 0 eV Energieverlust. Maxima bis zu etwa 50 eV Energieverlust resultieren aus der Anregung von Plasmonen im Leitungs- bzw. Valenzband und aus Übergängen einzelner Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband. Die Ionisationskanten bei Energieverlusten von mehreren 100 eV resultieren aus der Anregung von kernnahen Elektronen in unbesetzte Zustände. Die hierfür nötige Energie entspricht näherungsweise der Bindungsenergie des Elektrons und ist somit elementspezifisch.*

In Bild 4.5 sind beispielhaft die Si-L<sub>2,3</sub> Kante sowie die C-K Kante eines im Rahmen dieser Arbeit untersuchten mit SiO<sub>2</sub> beschichteten CNTs gezeigt.

Eine Quantifizierung der Elemente ist durch Integration der Elektronenintensität über ein Energieintervall einer Ionisationskante möglich, nachdem der Untergrund subtrahiert und der Einfluß von Mehrfachstreuung auf die Intensität berücksichtigt wurde. Der Untergrund kann näherungsweise durch Anpassung einer  $AE^{-r}$  - Funktion (mit E - Energieverlust) an den abfallenden Untergrund vor der Ionisationskante und Extrapolation bestimmt werden. Als dynamische Effekte sind hier die wiederholte Wechselwirkung eines Elektrons durch Valenzelektronenanregung nach bereits erfolgter Anregung kernnaher Elektronen von Bedeutung.

Diese können durch Entfaltung der Ionisationskante mit dem Valenzelektronenenergieverlustbereich korrigiert werden.

Die Intensität  $I_K$  einer Ionisationskante des Elements A ergibt sich in erster Näherung folgendermaßen:

$$I_K(\beta, \Delta) = I(\beta, \Delta) N_A \sigma_A(\beta, \Delta). \quad (4.9)$$

Hier ist  $I(\beta, \Delta)$  die über das Energieintervall  $\Delta$  integrierte Intensität des Valenzelektronenenergieverlustbereichs,  $N_A$  die Atomdichte des Elements A und  $\sigma_A(\beta, \Delta)$  der partielle Wirkungsquerschnitt des Elements A im Energieintervall  $\Delta$  und für einen Kollektorwinkel bis zu  $\beta$  [EGE96]. Für die Bestimmung eines Konzentrationsverhältnisses zweier Elemente A und B, folgt daraus:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_{KA}(\beta, \Delta) \sigma_B(\beta, \Delta)}{I_{KB}(\beta, \Delta) \sigma_A(\beta, \Delta)}. \quad (4.10)$$

Der partielle Wirkungsquerschnitt  $\sigma(\beta, \Delta)$  kann mit Hilfe von Modellen berechnet (Wasserstoffmodell, Hartree-Slater Modell) [EGE96] oder durch Messung einer Referenzprobe experimentell bestimmt werden.

Als Nahkantenfeinstruktur wird die Form einer charakteristischen Ionisationskante bis 50 eV oberhalb der Ionisationsenergie bezeichnet (energy-loss near edge structure: ELNES). Diese wird durch die Übergangsrate und damit durch die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W(\Delta E)$  zwischen Anfangs- und Endzustand der Elektronen im Festkörper bestimmt. Darin enthalten ist die Dipolauswahlregel die besagt, daß nur Übergänge zwischen Zuständen erlaubt sind, deren Drehimpulsquantenzahlen  $l$  sich um  $\Delta l = \pm 1$  unterscheiden [EGE96]. Da nun die Ausgangszustände bei der Anregung kernnaher Elektronen in das Leitungsband stark lokalisiert sind spiegelt die ELNES in erster Näherung die lokale, drehimpulsprojizierte Zustandsdichte der unbesetzten Zustände (local density of unoccupied states: LDOS) im Leitungsband wider. Dies ist in Bild 4.6a veranschaulicht.

Da sich Anfangs- und Endzustände mit der chemischen Umgebung des streuenden Atoms verschieben, wird es möglich, aus der ELNES Rückschlüsse auf diese Umgebung zu ziehen. Durch Oxidation von Si vergrößert sich zum



Beispiel die Bandlücke am Fermi-Niveau, was zu einer Verschiebung der Ionisationskante zu einem höheren Energieverlust führt [BAT91]. Dies wird auch als chemische Verschiebung („chemical shift“) bezeichnet wird [EGE96].

Beim Kohlenstoff ist es möglich - nur aufgrund der ELNES der C-K Kante – festzustellen, ob es sich um Graphit oder Diamant handelt. Dies liegt in der unterschiedlichen chemischen Bindung der beiden Allotrope begründet und lässt sich mit der Molekülorbitaltheorie erklären. Beim Graphit liegen drei der vier Valenzelektronen in  $\sigma$ -Bindungen vor und das vierte in einem delokalisierten  $\pi$  Orbital. Die Anregung der K-Elektronen erfolgt sowohl in die antibindenden  $\pi^*$  als auch  $s^*$  Orbitale. Im  $sp^3$  gebundenen Diamanten liegen keine  $\pi$ -Orbitale vor, da alle vier Valenzelektronen in  $\sigma$ -Bindungen vorliegen. Somit können keine K-Elektronen in  $\pi^*$ -Orbitale angeregt werden.

Standardmäßig können zur Bestimmung der chemischen Umgebung von Elementen Referenzspektren bekannter Verbindungen herangezogen werden. Diese Methode wurde in der vorliegenden Abhandlung ausschließlich verwendet. Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung der ELNES für die jeweilige chemische Umgebung. Hier ist die Theorie der Mehrfachstreuung eine vielfach angewandte Methode, bei der die mehrfache elastische Streuung des angeregten kernnahen Elektrons betrachtet wird. Das Ergebnis dieser Berechnungen spiegelt die Eigenschaften der lokalen Umgebung des angeregten Atoms wider [EGE96]. In Bild 4.6b ist die Methode der Mehrfachstreuung veranschaulicht.

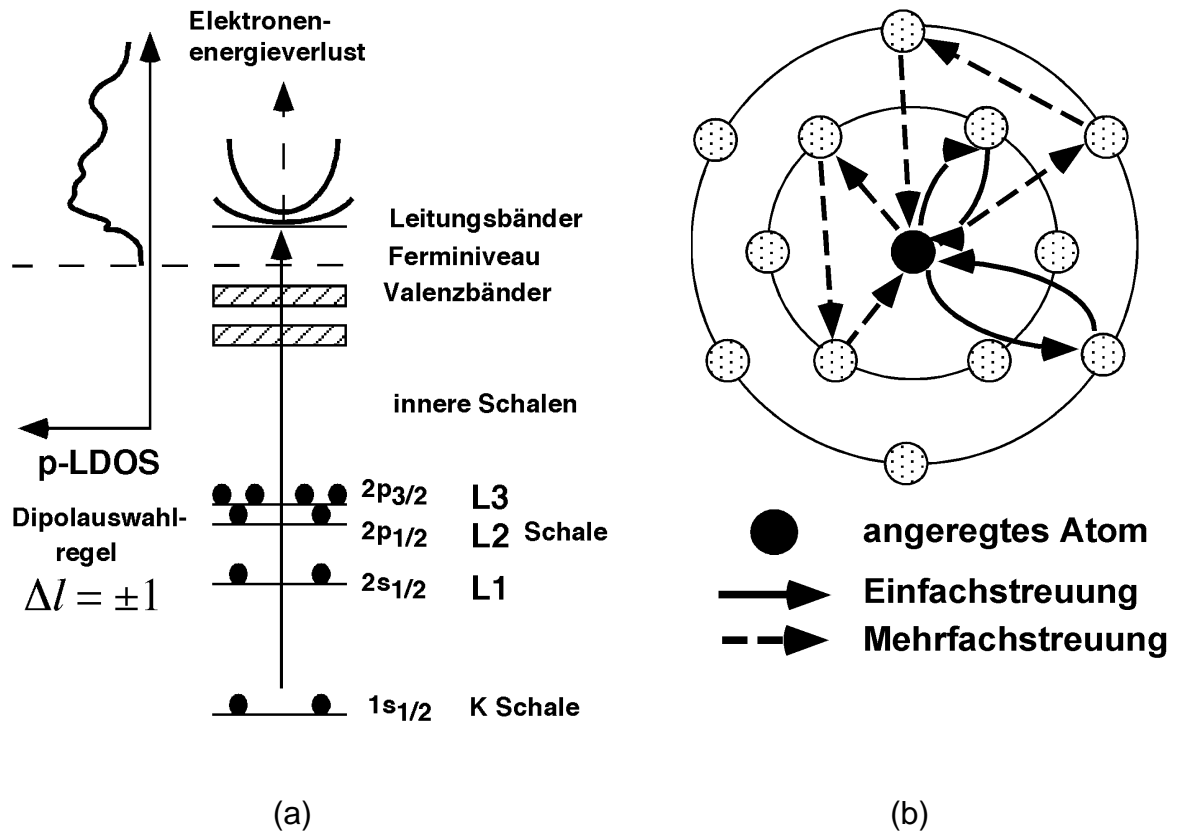


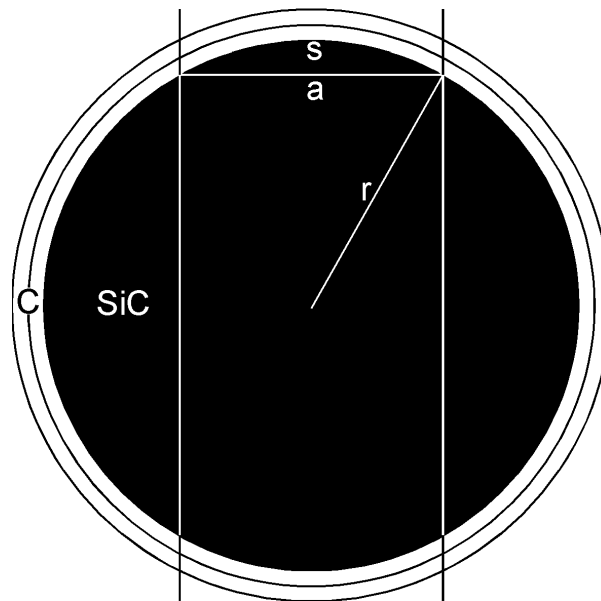
Bild 4.6: Schematische Darstellung zur Entstehung der ELNES. a) Elektronen von inneren Schalen werden unter Berücksichtigung der Dipolauswahlregel in unbesetzte Zustände angeregt. b) Die Entstehung der ELNES kann auch als Mehrfachstreuung des angeregten kernnahen Elektrons aufgefaßt und auf dieser Grundlage berechnet werden.

#### 4.3.4 Quantifizierung von EEL Spektren für faserförmige Schichtstrukturen

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit faserförmigen Schichtstrukturen wie SiO<sub>2</sub>-ummantelten CNTs oder SiC-Whiskern mit graphitischer Schicht. Bei Durchstrahlung des ringförmigen Querschnitts derartiger zylinderförmiger Schichtstrukturen zur chemischen Analyse werden somit immer auch die Schichtbestandteile gemessen. Enthalten nun Schicht und Faser Anteile desselben Elementes, muß zur Quantifizierung der Faserbestandteile der Einfluß der Schicht abgeschätzt werden.

Am Beispiel eines SiC-Whiskers, der von Graphitschichten umgeben ist, wurde abgeschätzt, wie das gemessene Atomverhältnis Si/C durch die Graphitschichten

beeinflusst wird. Bild 4.7 zeigt schematisch den Querschnitt eines SiC-Whiskers (Durchmesser von  $r = 10$  nm), der von mehreren Graphitschichten umgeben ist.



*Bild 4.7: Skizze des Querschnitts eines von 2 Graphitschichten ummantelten SiC-Whiskers mit:  $r$  - Radius des Whiskers,  $a$  - Breite des abgerasterten Bereiches (Strahlaufweitung vernachlässigt),  $s$  - Bogenlänge der durchstrahlten Oberfläche.*

Der senkrecht auf den Whisker auftreffende Elektronenstrahl rastert einen Bereich ab, der als rechteckig angenommen wird und von dem zwei gegenüberliegende Kanten parallel zur Whiskerachse verlaufen. Der Rasterbereich liegt zentral auf dem Whisker und hat die Rasterbreite  $a$ . Zur Vereinfachung des Modells wurde eine Strahlaufweitung innerhalb der Probe vernachlässigt. Aus geometrischen Betrachtungen ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Der Anteil der durchstrahlten Querschnittsfläche  $A$  des Whiskers beträgt:

$$A = A_R + 2A_M, \quad (4.11)$$

wobei  $A_R$  die durchstrahlte Rechteckfläche ist und  $A_M$  die Fläche eines von  $a$  und  $s$  umschlossenen Bogensegments sind, wobei:

$$A_R = a(4r^2 - a^2)^{1/2} \quad (4.12)$$

und:

$$A_M = r^2 \arcsin(a/2r) - a/2(r^2 - a^2/4)^{1/2}. \quad (4.13)$$

Somit ergibt sich für A aus 4.11, 4.12 und 4.13:

$$A = a(4r^2 - a^2)^{1/2} + 2[r^2 \arcsin(a/2r) - a/2(r^2 - a^2/4)^{1/2}]. \quad (4.14)$$

Die Länge des Bogensegments der Graphitummantelung  $s_G$  beträgt:

$$s_G = 2(r + 0,34g) \arcsin(a/2(r + 0,34g)). \quad (4.15)$$

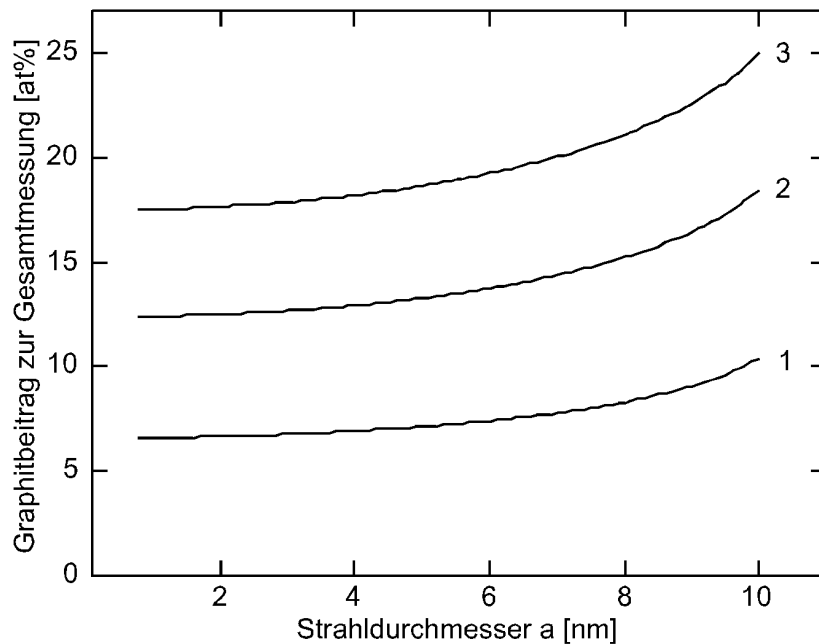
wobei  $r$  und  $a$  in nm angegeben wird und  $g$  die Anzahl der Graphitschichten ist. Somit ergibt sich der Beitrag der Graphitschichten zum Gesamtanteil der im durchstrahlten Bereich vorhandenen Kohlenstoffatome  $\Delta_C$ :

$$\Delta_C = s d_{C/Graphit} / (A d_{C/SiC} + A d_{Si/SiC} + s d_{C/Graphit}), \quad (4.16)$$

wobei  $d_{C/SiC}$  und  $d_{Si/SiC}$  die Atomdichte von C bzw. Si im SiC und  $d_{C/Graphit}$  die Flächendichte der C-Atome in einer Graphitebene sind.

Die Anzahl der Si und C Atome pro Elementarzelle im kubischen SiC ist  $4Si + 4C$  mit einem Zellenvolumen von  $0,082 \text{ nm}^3$ , woraus sich Atomdichten von  $d_{C/SiC} = d_{Si/SiC} = 52,4 \text{ nm}^{-3}$  ergeben. Die Flächendichte der C-Atome in einer Graphitebene beträgt bei 2 C Atomen pro  $0,054 \text{ nm}^2$  großer Elementarzelle:  $d_{C/Graphit} = 37 \text{ nm}^{-2}$ .

Der Beitrag von Graphitschichten zum Gesamtanteil der im durchstrahlten Bereich vorhandenen Kohlenstoffatome  $\Delta_C$  ist für eine, zwei bzw. drei Graphitschichten auf einem 10 nm dicken SiC Whisker in Bild 4.8 in Abhängigkeit von der Breite des abgerasterten Bereiches aufgetragen. Daraus wird deutlich, daß bei der Belegung mit einer Graphitschicht bereits 6-10 % der an der Quantifizierung beteiligten C Atome von der Graphitschicht stammen, bei zwei Schichten sind es bis zu 18 % und bei 3 Schichten maximal 25 %. Es folgt weiterhin, daß sich bei Wahl einer kleinen Rasterbreite  $a$  der Wert für  $\Delta_C$  nur wenig ändert.



*Bild 4.8: Anteil von einer (1), zwei (2) und drei (3) Graphitschichten an der Gesamtanzahl der wechselwirkenden Atome in Abhängigkeit von der Rasterbreite a.*

#### 4.3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy-dispersive x-ray spectroscopy: EDX)

Die inelastische Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe führt, wie bereits erwähnt, zur Anregung von Atomen durch Streuung von kernnahen Elektronen und Valenzelektronen in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus. Die Relaxierung der Atome in den Grundzustand erfolgt unter Emission von Photonen (Fluoreszenz und Röntgenstrahlung), Auger-Elektronen oder strahlungslos durch Abgabe von Wärme. Die Energie der abgegebenen Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Deren energiedispersive Detektion ermöglicht somit die chemische Analyse des durchstrahlten Probenbereichs. Da die Röntgeneffizienz mit steigender Ordnungszahl der Streuatome steigt, ist diese Analyse-methode besonders für Elemente hoher Ordnungszahl geeignet [EGE96].

#### **4.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Mittels REM ist es möglich, die Oberfläche von Werkstoffen zu charakterisieren. In der vorliegenden Arbeit wurde die Verteilung von CNT im Verbund durch Untersuchung der Bruchoberfläche mittels REM bewertet.

Im REM werden Elektronen typischerweise auf eine Energie von 1 kV bis 20 kV beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird auf Durchmesser von 2-3 nm fokussiert und über einen Bereich der Probenoberfläche gerastert. Der kleinste mögliche Strahldurchmesser wird dabei durch den mindestens erforderlichen Strahlstrom für ein akzeptables Signal-zu-Rauschverhältnis und aus der sphärischen Aberration der fokussierenden Objektivlinse bestimmt. Die Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen mit der Probenoberfläche kann zu elastischer oder inelastischer Rückstreuung der Primärelektronen und zu inelastischer Wechselwirkung (Emission von Sekundärelektronen, Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen) führen. Zur Abbildung können sowohl Sekundärelektronen als auch Rückstreuerelektronen verwendet werden. Die Elektronenintensität hängt dabei vom Einfallswinkel der Elektronen (Topographiekontrast), von der Kristallorientierung und von elektrostatischen und magnetischen Feldern an der Probenoberfläche ab. Für die chemische Analyse besteht unter anderem die Möglichkeit der Detektion charakteristischer Röntgenstrahlung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).

#### **4.5 Bestimmung mechanischer Eigenschaften mit dem 4-Punkt-Biegeversuch**

Der 4-Punkt-Biegeversuch ist ein verbreitetes und einfaches Verfahren zur Bestimmung der Biegefestigkeit keramischer Materialien. Bild 4.9 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Durch die Verwendung eines Querhauptes mit zwei Auflagen wird – im Gegensatz zum 3-Punkt-Biegeversuch – ein quasi einachsiger Spannungszustand in der Probe erzeugt, was eine Auswertung der Daten erheblich vereinfacht. Die Biegefestigkeit  $\sigma_B$  der Probe ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

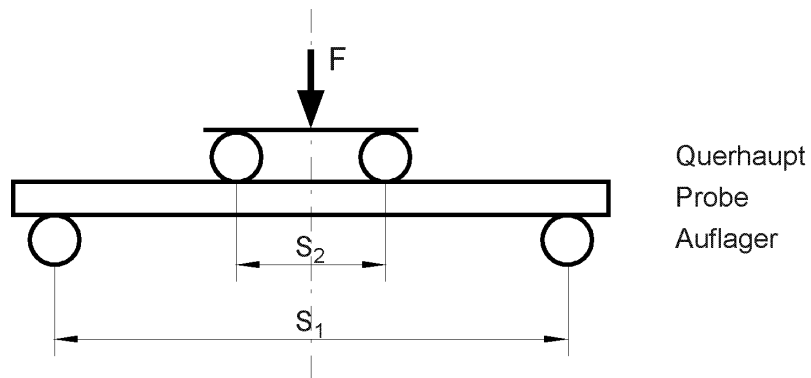
$$\sigma_B = \frac{3F_B(S_1 - S_2)}{2W^2 B} \quad (4.17)$$

wobei  $F_B$  die Kraft beim Bruch der Probe,  $S_1$  der Abstand zwischen den Auflagern,  $S_2$  der Abstand zwischen den Lagern des Querhauptes,  $W$  die Dicke der Probe und  $B$  die Breite der Probe ist.

Der E-Modul  $E$  der Probe ergibt sich aus:

$$E = \frac{FS_1^2(S_1 - S_2)}{4fW^3 B} \left(3 - 4\left(\frac{2S_1}{S_1 - S_2}\right)^2\right) \quad (4.18)$$

wobei  $f$  die Durchbiegung der Probe ist [DÜM99].



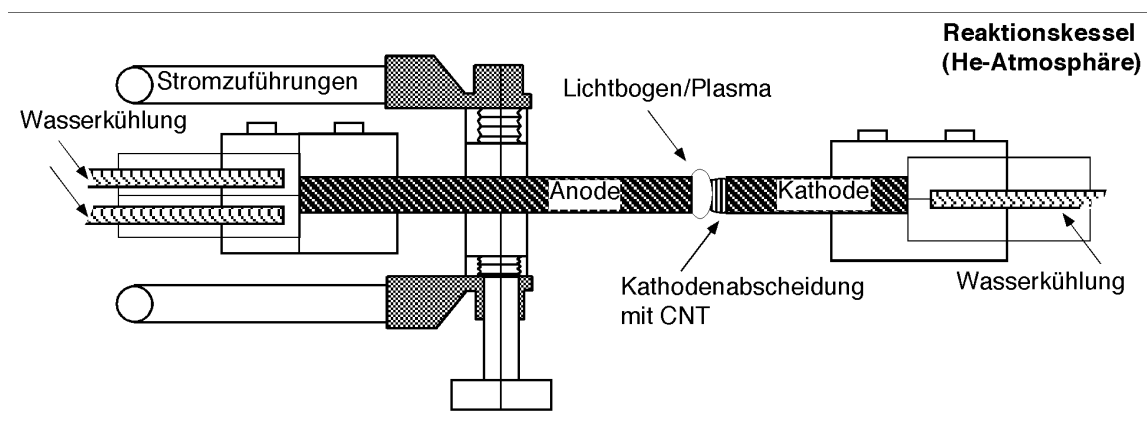
*Bild 4.9: Schematischer Aufbau des 4-Punkt-Biegeversuchs. Die Durchbiegung  $f$  der Probe wird in Abhängigkeit von der Kraft  $F$  aufgenommen.*

# Kapitel 5 Oberflächenmodifizierung von CNTs

## 5.1 Herstellung von CNTs im Lichtbogen

CNTs aus der Lichtbogensynthese besitzen eine hohe Kristallinität [EBB97] und -daraus resultierend - bessere mechanische Eigenschaften [CAL97] als katalytisch hergestellte CNTs. Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten CNTs sind MWNTs und wurden im am Institut vorhandenen Lichtbogenreaktor, der von Ph. Redlich und P. M. Ajayan konstruiert wurde [AJA97], hergestellt. Bild 5.1 zeigt den Aufbau dieses Reaktors.

Vor jeder Synthese wurde der Reaktor zweimal evakuiert (Grobvakuum) und mit Helium gespült. Die Synthese erfolgte in 400 Torr Heliumatmosphäre bei einer Gleichspannung von  $U = 21 \text{ V}$  und einem Strom von  $I = 60 \text{ A}$ . An der Stirnseite der Kathode entsteht eine Ablagerung, bestehend aus einer harten Schale aus pyrolytischem Kohlenstoff, in deren Inneren sich MWNTs, vermischt mit Graphit- und Rußpartikeln, befinden. Der Anteil an CNTs beträgt nach qualitativer Abschätzung von CTEM-Aufnahmen durch Redlich [RED97] im verwendeten Versuchsaufbau etwa 30 %.



*Bild 5.1: Schematischer Aufbau des Krättschmer-Huffman-Reaktors. Die Spannung zwischen Anode und Kathode führt zu einer Lichtbogenentladung unter Bildung eines Plasmas. Kohlenstoff des Anodenmaterials verdampft und schlägt sich an den gekühlten Reaktorwänden und der Kathodenstirnseite ab.*



## 5.2 Chemische Modifizierung von CNTs

Die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix sind in faserverstärkten Verbundwerkstoffen von grundlegender Bedeutung für deren Eigenschaften [RÜH89, CAM90, KIM93]. Die Oberfläche von CNT besteht fast ausschließlich aus der {002}-Ebene des Graphits mit  $sp^2$  gebundenem Kohlenstoff. Daher können senkrecht zur CNT-Oberfläche nur sehr schwache van-der-Waals-Bindungen über die  $\pi$ -Orbitale bestehen [DRE97]. Durch die Einbringung von Oberflächendefekten oder kovalente Anbindung von Elementen besteht die Möglichkeit zu deren chemischer Aktivierung mit dem Ziel einer besseren Matrix-Anbindung [HAR99]. Aus der Fullerenchemie ist bekannt, daß sich  $C_{60}$  mittels Halogenen, wie  $Br_2$  oder  $ICl$  (Jodmonochlorid), für weitere Reaktionen chemisch aktivieren lassen [BIR92, BIR93]. Es wurde untersucht, ob ähnliche Reaktionen mit CNTs möglich sind. Eine anderer Weg zur Modifizierung der Oberfläche von CNTs ist die Anlagerung geladener Polymermoleküle. Derartige Polymere, wie Polyethylemin (PEI) und Polyacrylsäure (PAA), sind aus der Herstellung keramischer Schlicker bekannt [REE95] und wurden auf ihre Anwendbarkeit mit CNTs hin untersucht.

Im Falle einer dünnen Beschichtung ( $< 20$  nm) eines CNT besteht die Möglichkeit zur direkten elektronenmikroskopischen Untersuchung der Grenzfläche zwischen einem CNT und Schicht als Modellsystem für die Grenzfläche in Volumenverbunden. Methoden zur Herstellung von  $SiO_x$ -Schichten auf CNTs wurden entwickelt und die Schichten mit Methoden der TEM charakterisiert.

### 5.2.1 Experimente zur chemischen Modifizierung

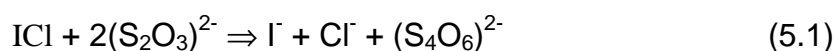
Zur chemischen Aktivierung der CNTs wurden das Halogen  $Br_2$  und die Halogenverbindung  $ICl$  (Jodmonochlorid) verwendet. Vor jeder Aktivierung wurde das CNT-Rohmaterial bei  $120$  °C für  $1$  h im Grobvakuum entgast, um organische Adsorbate und adsorbiertes  $H_2O$  aus dem Pulver zu entfernen. Daraufhin erfolgte die Dispergierung von  $50$  mg Nanoröhrchen in  $50$  ml getrockneten Benzols unter 30-minütiger Behandlung im Ultraschallbad. Die Behandlung mit den Halogenen geschah folgendermaßen:

Br<sub>2</sub> (Probe CNT(Br)):

2 ml Br<sub>2</sub> wurden in die CNT/Benzol-Dispersion getropft und für 72 h einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Die Behandlung wurde durch Abdampfen der überschüssigen Br<sub>2</sub>/Benzol-Lösung im Laborabzug beendet. Abschließend wurden die behandelten Nanoröhrchen nacheinander in Benzol und Pentan gewaschen, zentrifugiert und getrocknet.

ICI (Probe CNT(Cl)):

Jodmonochlorid hat einen Schmelzpunkt von 34 °C. Daher wurde es zur Verflüssigung in einem Wasserbad erhitzt und dann 1 ml in die CNT/Benzol-Dispersion getropft. Nach einer Ultraschallbehandlung von 60 min wurde das ICI mittels einer konzentrierten wässrigen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lösung entsprechend folgender Reaktion reduziert und aus der Benzollösung ausgeschüttelt:



Die wässrige Lösung und Benzol sind nicht mischbar. CNTs reichern sich in der wässrigen Lösung an, Sie wurden vom Benzol im Scheidetrichter getrennt. Abschließend wurden die behandelten Nanoröhrchen zentrifugiert und mit destilliertem Wasser, Äthanol und Pentan nacheinander gewaschen, zentrifugiert und getrocknet.

## 5.2.2 Charakterisierung

Zur Überprüfung, wie weit sich diese Behandlung auf die Oberflächenreaktivität der CNT auswirkt, kamen Thermogravimetrische Analyse (TGA), Infrarot-Spektroskopie (IR) sowie verschiedene Methoden der TEM zum Einsatz (Tabelle 5.1). Ein Teil der Untersuchungen erfolgte an Referenzproben, bestehend aus C<sub>60</sub> bzw. unbehandelten CNTs.

Tabelle 5.1: Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung radikalisch modifizierter CNTs.

Methode	Probe CNT(Cl)	Probe CNT(Br)	C <sub>60</sub>	unbehandelte CNTs
TGA	x	x	x	x
IR	x	x	-	x
HRTEM	x	x	-	x
EELS/EDX	x	x	-	x

### TGA:

In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Ergebnisse aus der TGA zusammengefaßt dargestellt.

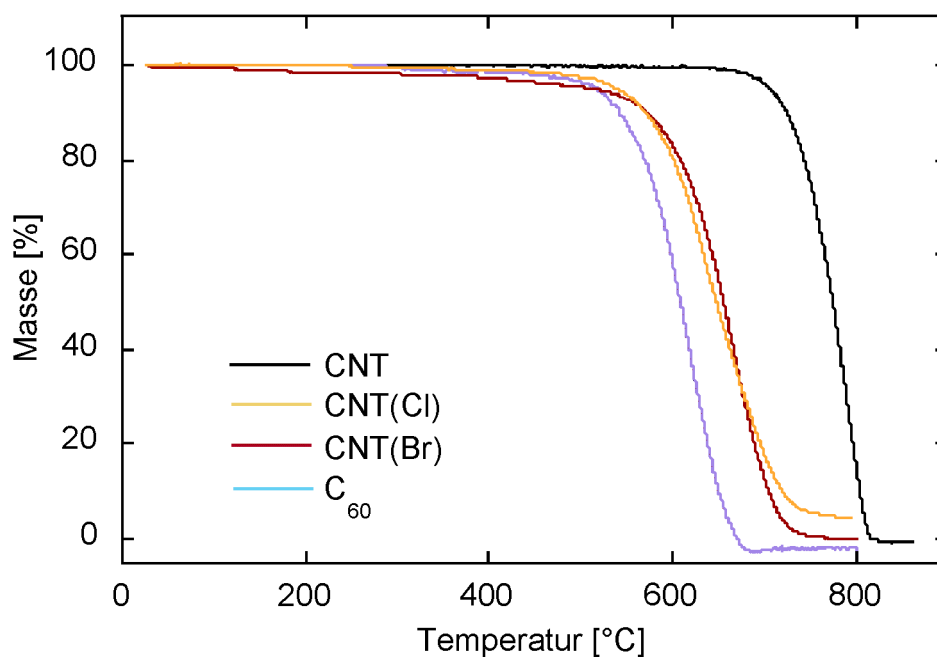


Bild 5.2: TGA der Proben mit Br<sub>2</sub> und mit ICl behandelten CNTs im Vergleich mit C<sub>60</sub> und unbehandelten CNTs. Die Oxidationstemperaturen liegen zwischen denen der unbehandelten CNTs und des C<sub>60</sub>.

Die Masse der unbehandelten CNTs ist bei einer Temperatur von 770 °C um 50 % reduziert, bei den mit ICl und mit Brom behandelten CNTs liegt der 50 %ige Masseverlust bei 660 °C. Die Oxidationstemperaturen sind in beiden behandelten Materialien deutlich höher als die von C<sub>60</sub>, das bei 610 °C zu 50 % oxidiert ist. Aus

dem Kurvenverlauf des bromierten Materials geht hervor, daß der erste Masseverlust hier bereits zwischen 300 °C und 400 °C einsetzt, aber dann nur langsam fortschreitet. Bei 550 °C steigt die Oxidationsgeschwindigkeit wieder deutlich an.

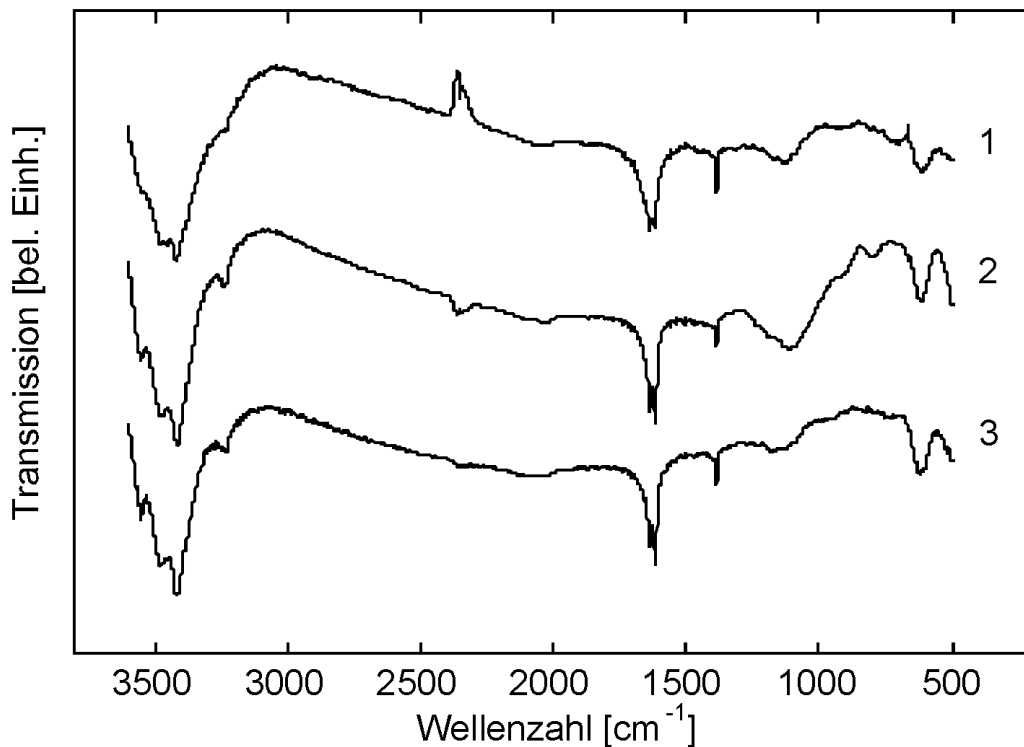
*Tabelle 5.2: Ergebnisse der TGA.*

Methode	CNT(Cl)	CNT(Br)	C <sub>60</sub>	unbehandelte CNTs
Oxidationsbeginn bei T=:	ca. 450 °C	300...400 °C	300...400 °C	ca. 700 °C
50 % Masseverlust bei T=:	660 °C	660 °C	610 °C	770 °C

Die TGA zeigt, daß die chemische Modifizierung eine deutliche Reduzierung der Oxidationsbeständigkeit von CNT nach sich zieht.

#### IR-Spektroskopie:

Zur direkten Identifizierung der an der Oberfläche gebundenen Gruppen erfolgte die Untersuchung der Proben mittels IR-Spektroskopie. 10 mg des CNT Rohmaterials sowie der Proben CNT(Cl) und CNT(Br) wurden hierfür mit 100 mg KBr gemischt bei 120 °C, im Grobvakuum entgast und zur Messung (Perkin Elmer) in Tabletten mit einem Durchmesser von 16 mm gepreßt. Die IR-Spektren für CNT Rohmaterial, und für die Proben CNT(Cl) und CNT(Br) sind in Bild 5.3 dargestellt. In allen drei Spektren sind die Absorptionsbande für OH-Gruppen bei Wellenzahlen zwischen 3200 und 3600 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die der Restkontamination mit Wasser zugeordnet werden kann. Absorptionbande bei 1550 cm<sup>-1</sup> und etwa 1200 cm<sup>-1</sup> wurden von Prest und Mosher [PRE82] in Kohlenstoffrußen gemessen und können Schwingungen im Kohlenstoffnetzwerk zugeordnet werden. Weder das Spektrum des mit ICl (Spektrum 2) noch das des mit Br<sub>2</sub> behandelten Materials (Spektrum 3) unterscheiden sich deutlich von dem des Rohmaterials (Spektrum 1). Lediglich das Spektrum 2 zeigt eine etwas stärkere Absorption bei etwa 1200 cm<sup>-1</sup>, die aber aufgrund ihrer Breite keiner Funktionalisierung zugeordnet werden kann. Hinweise auf eine direkte Chlorierung bzw. Bromierung der CNT-Oberflächen konnten somit durch IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

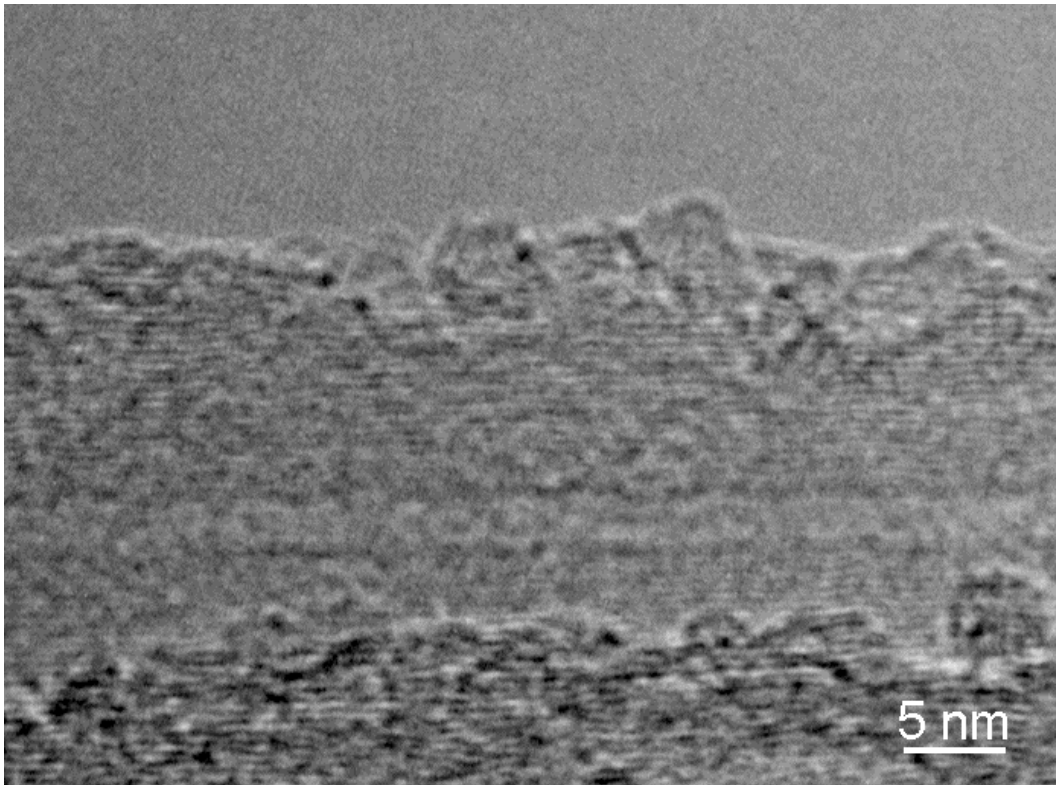


*Bild 5.3: IR-Spektren der unbehandelten und der radikalisch modifizierten CNTs: unbehandelte CNTs: Spektrum 1, CNT(Cl): Spektrum 2, CNT(Br): Spektrum 3.*

#### TEM/EDX:

Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche der mit ICl behandelten CNTs ergab keine Veränderungen im Vergleich zum unbehandelten Material.

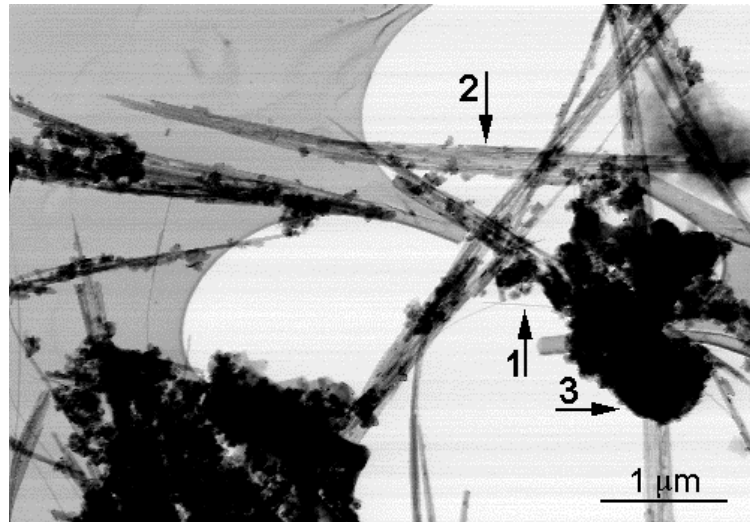
Für das mit Br<sub>2</sub> behandelte Material konnte bei einem Teil der untersuchten Nanoröhrchen ein deutlicher oxidativer Angriff der Oberfläche festgestellt werden, wie er von einem thermischen Oxid her an CNT-Defekten bekannt ist [TSA93] (Bild 5.4). Diese Zerstörung der äußeren Schichten des Röhrchens dürfte auch eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des CNT nach sich ziehen.



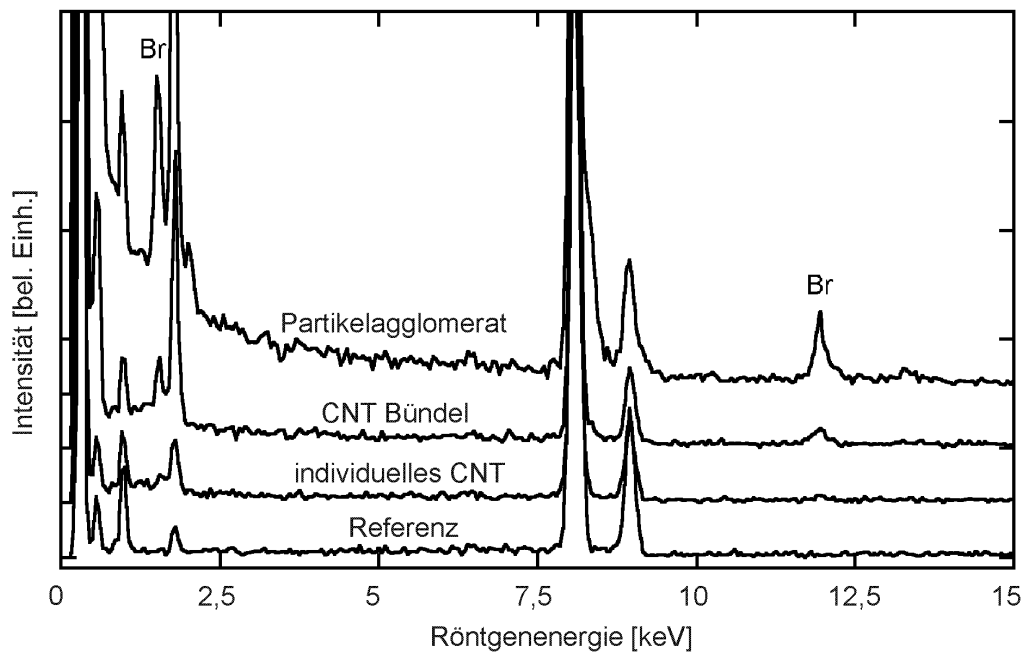
*Bild 5.4: HRTEM Aufnahme der Oberfläche eines mit Br<sub>2</sub> behandelten MWNT. Die Oberfläche ist stark angegriffen. Ein davor liegendes zweites Röhrchen am unteren Bildrand weist ähnliche Zerstörungen auf.*

Zur Identifizierung von an der CNT-Oberfläche gebundenen chemischen Verbindungen, wie Brom und Chlor und zum Nachweis einer Interkalation wurden die behandelten Materialien im dedizierten Rasterelektronenmikroskop (STEM) analysiert. Weder mittels EELS noch mittels EDX-Analyse konnte an den mit ICl behandelten CNTs ein anderes Element als Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Für das bromierte Material ergab sich eine charakteristische Veränderung des Probenmaterials. Insgesamt zeigt es eine starke Tendenz zur Agglomeration. Nanoröhrchen lagern sich zu Bündeln zusammen sowie polyhedrale Partikel zu großen Agglomeraten im Mikrometerbereich. Eine STEM HF-Übersichtsaufnahme dieses Materials ist in Bild 5.5a zu sehen. Bild 5.5b zeigt EDX-Spektren, die an individuellen Röhrchen, Röhrchenbündeln und Partikelagglomeraten aufgenommen wurden. Die Maxima bei Röntgenenergien von 1,48 keV und 11,9 keV entsprechen der charakteristischen L $\alpha_1$  bzw. K $\alpha_1$  Strahlung des Broms.



(a)



(b)

*Bild 5.5: Mit Brom behandelte Kohlenstoffnanoröhrchen a) Die STEM-Hellfeldaufnahme zeigt wenige individuelle Röhrchen (Pfeil 1), Bündel von Nanoröhrchen (Pfeil 2) sowie Partikelagglomerate (Pfeil 3). b) EDX Spektren für unterschiedliche Bestandteile: für Bündel und Agglomerate sind die charakteristischen Röntgenmaxima des Broms deutlich sichtbar ( $L\alpha^1$  bei 1,48 keV,  $K\alpha^1$  bei 11,9 keV). Die Maxima bei 8,0 und 8,9 keV stammen vom Cu des TEM-Probenträgers.*

Es ist deutlich, daß sowohl in den Agglomeraten als auch in den CNT-Bündeln Brom enthalten ist. Die Quantifizierung ergab sehr geringe Bromanteile zwischen

0,01 und 0,03 Atom% Für einzelne Nanoröhrchen ist Brom allerdings nur schwierig detektierbar. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis ist zu klein, um von einem eindeutigen Bromnachweis sprechen zu können. Als Referenz wurde ein Spektrum des amorphen Kohlelochfilms des Probenträgers aufgenommen, welches nur Maxima aufweist, die vom Kohlenstoff und vom Kupfer des TEM-Probenträgers herrühren.

## 5.3 Erzeugung von Oberflächenladungen auf CNTs

### 5.3.1 Synthese

Zur Erzeugung einer negativen Oberflächenladung wurde Polyacrylsäure (PAA) und zur Erzeugung einer positiven Oberflächenladung wurde Polyethylemin (PEI) verwendet (siehe auch Kapitel 4.2.2). Im folgenden werden die Schritte zur Erzeugung einer negativen bzw. positiven Oberflächenladung auf CNTs durch Einsatz der o. g. Polyelektrolyte beschrieben:

Behandlung mit PAA: 50 mg MWNTs wurden in 100 ml 1 %iger PAA Lösung dispergiert und für 1 h im Ultraschallbad homogenisiert. Zur Trennung der Nanoröhrchen von der PAA-reichen Lösung wurden sie bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  für 3 h zentrifugiert und erneut mit 100 ml entionisiertem Wasser im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Der letzte Schritt wurde zweimal wiederholt.

Behandlung mit PEI: 50 mg MWNTs wurden in 100 ml 0,5 %iger PEI Lösung dispergiert und für 1 h im Ultraschallbad homogenisiert. Zur Trennung der Nanoröhrchen von der PEI-reichen Lösung wurden sie bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  für 3 h zentrifugiert und erneut mit 100 ml entionisiertem Wasser im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Der letzte Schritt wurde zweimal wiederholt.

Die jeweilige Zentrifugation der CNTs von der PAA- bzw. PEI-reichen Lösung stellte sich als sehr wichtiger Verfahrensschritt heraus, da bei hohem Elektrolytanteil in der Lösung die CNT zu starker Agglomeration neigen und flokkulieren.

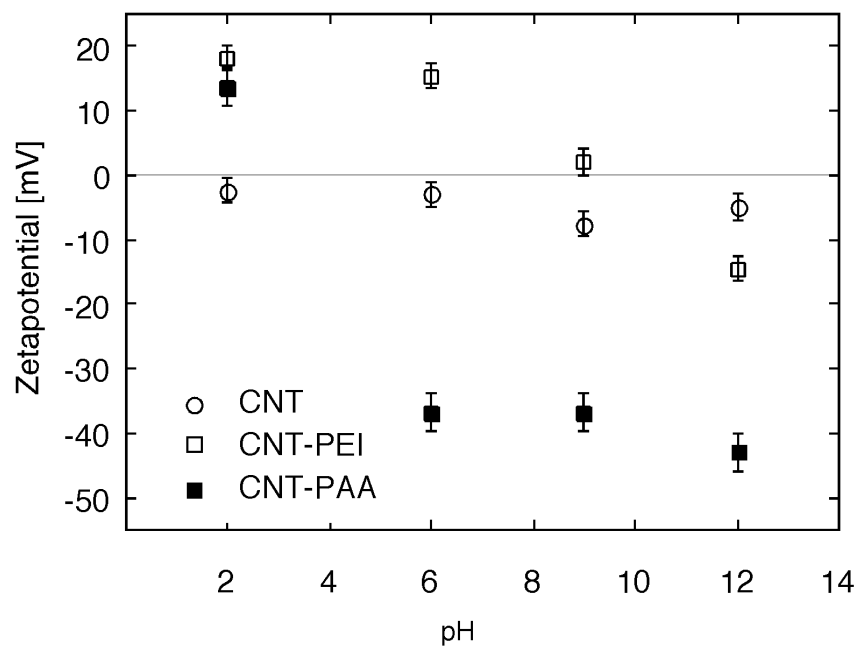
Rein visuell zeigte sich, daß die CNT Dispersionen nach Behandlung mit den Polymeren sehr stabil sind. Noch nach mehreren Wochen weisen sie eine Schwarzfärbung auf.



### 5.3.2 Messung des Zetapotentials von polymerbeschichteten CNTs

Zur Messung des Zetapotentials wurde 1 ml der Dispersionen mit 99 ml einer  $10^{-3}$  molaren  $\text{KNO}_3$ -Lösung verdünnt und zur Verringerung der Partikelmenge für 30 min bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  zentrifugiert. Der Überstand der Dispersionen enthält genügend CNTs für die Potentialmessung. Er konnte dann auf 4 Gläser verteilt und der pH-Wert unter Verwendung  $5 \cdot 10^{-2}$  molarer und  $5 \cdot 10^{-4}$  molarer HCl bzw. NaOH auf  $\text{pH} = 2, 6, 9, 12$  eingestellt werden. Die so vorbereiteten Lösungen wurden zur Messung des Zetapotentials (Malvern Zetamaster) verwendet.

Für jede Lösung wurde das Potential zehnmal gemessen und der Mittelwert mit Standardabweichung in Abhängigkeit vom pH-Wert graphisch dargestellt (Bild 5.6). Der Verlauf des Zetapotentials für die mit Polyelektrolyten behandelten Nanoröhrchen unterscheidet sich deutlich von dem der unbehandelten Röhrchen.



*Bild 5.6: Vom pH-Wert abhängiges Zetapotential von MWNTs, mit PEI behandelten MWNTs und mit PAA behandelten MWNTs.*

Die unbehandelten CNTs weisen über den gesamten pH-Bereich ein sehr geringes Oberflächenpotential  $\zeta$  zwischen 2 mV und 7 mV auf, welches sich nur geringfügig ändert. Die Behandlung mit dem Polyelektrolyten PEI führt bei pH2 bis pH6 zu einem deutlich positiven Oberflächenpotential, das bei pH2 mit  $\zeta = 18,2 \pm 1,9 \text{ mV}$  maximal ist. Bei pH9 liegt  $\zeta$  bei nahezu 0 mV, das heißt der Isoelektrische

Punkt (IEP) liegt in etwa bei pH9. Bei pH 12 ist das Potential mit  $\zeta = 14,5 \pm 1,3$  mV negativ.

Die mit PAA behandelten CNTs weisen über einen weiten pH-Bereich ein stark negatives Zetapotential auf. Es liegt zwischen pH6 und pH12 bei nahezu konstant  $\zeta = -40$  mV. In stark saurer Lösung bei pH2 hat es das Vorzeichen gewechselt und beträgt  $\zeta = 13,6 \pm 1,3$  mV. Das bedeutet, daß der IEP zwischen pH6 und pH2 liegt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß sich die Polymere PEI und PAA zur Erzeugung einer Oberflächenladung auf CNTs gut eignen. Die Beschichtung mit PAA führt zu einer betragsmäßig höheren negativen Aufladung als die Behandlung mit PEI zu positiver Aufladung.

## **5.4 Beschichtung von CNTs mit SiO<sub>x</sub>**

### **5.4.1 Synthese einer Beschichtung bei Raumtemperatur**

Alcince et al [ALI91] und Suty et al. [SUT98] berichteten von der Möglichkeit zur Anlagerung von Tonpartikeln auf Zellulosefasern Dies geschieht durch Erzeugung einer positiven Ladung auf den Zellulosefasern mittels PEI in wäßriger Dispersion und durch nachfolgende Mischung mit einer wäßrigen Dispersion aus Tonpartikeln, die über einem weiten pH-Bereich eine negative Oberflächenladung aufweisen. Die Oberfläche von kolloidalen SiO<sub>x</sub>-Partikeln ist der von silikatischen Tonpartikeln sehr ähnlich. Daher wurde untersucht, ob sich das o. g. Beschichtungsverfahren auf die Herstellung von Silicaschichten auf CNTs übertragen läßt.

Dazu wurden zunächst zwei Komponenten separat hergestellt:

Komponente A: eine wässrige Dispersion von mit PEI behandelten CNTs (vergleiche Kapitel 5.3.1)

Komponente B: ein SiO<sub>x</sub>-Sol auf der Basis von TEOS: 2 g TEOS wurden mit 1 g entionisiertem Wassers (pH6) und 4 g Äthanol gemischt und reagieren für 48 h durch Hydrolyse und Kondensation (vergleiche Kapitel 4.1.1) zu einem SiO<sub>x</sub>-Sol.

Bei pH6 weisen die CNTs in Komponente A eine positive Oberflächenladung auf (vergleiche Bild 5.7) und SiO<sub>x</sub>-Partikel im Sol eine negative [ILE79].

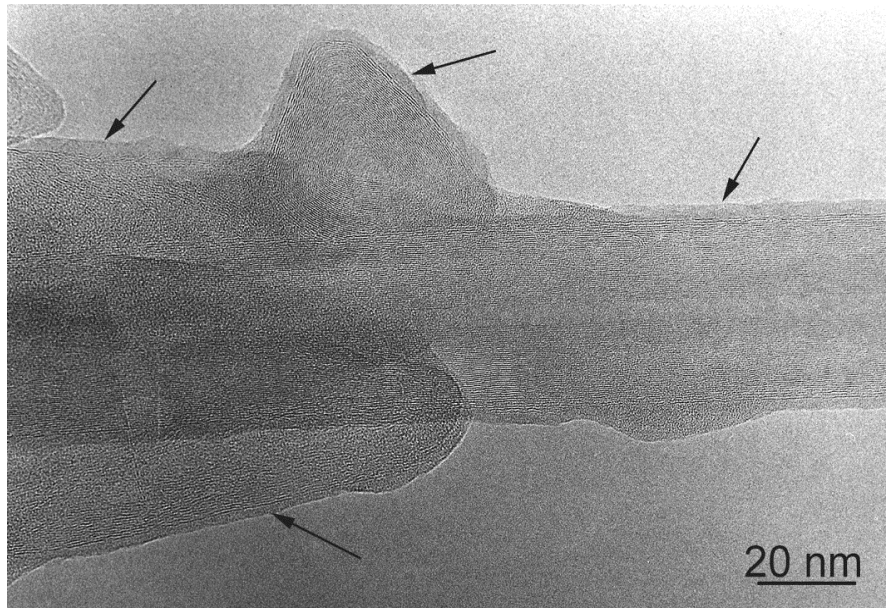
Im Beschichtungsschritt wurden 1 g des SiO<sub>x</sub>-Sols (Komponente A) und 5 g der CNT-Dispersion (Komponente A) gemischt und 100 h im Ultraschallbad behandelt.

Nach Abschluß von Schritt 3 wird die Reaktion durch Verdünnung der CNTs in Äthanol gestoppt, die Dispersion zur Trocknung zentrifugiert oder zur TEM-Charakterisierung auf ein Cu-Netzchen mit Kohlelochfilm getropft.

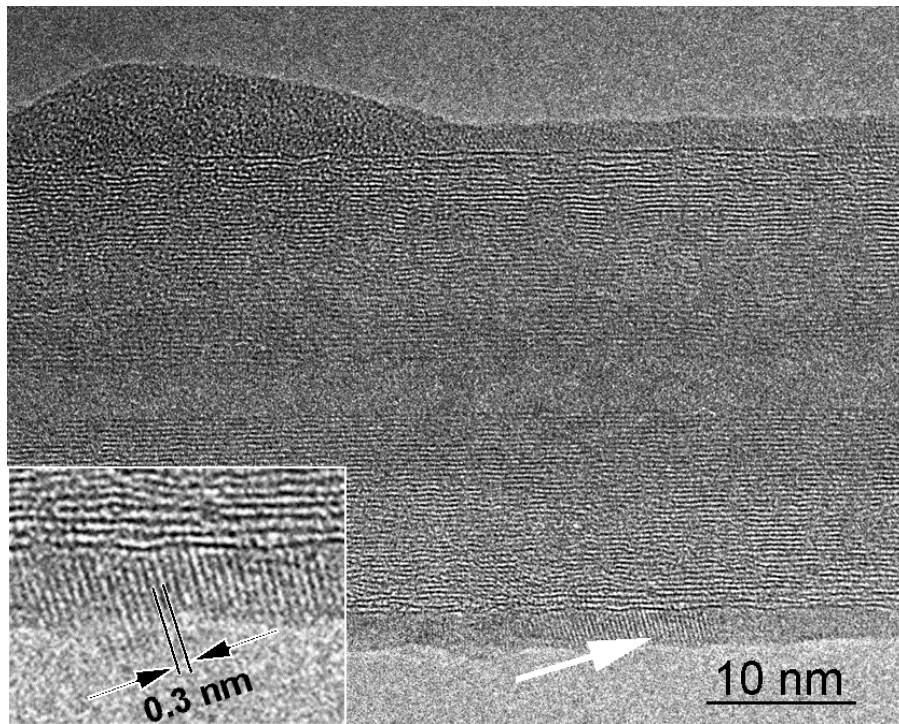
Zum Vergleich wurde ein Beschichtungsversuch ohne vorherige Aufladung der CNTs mit PEI durchgeführt. Die Dispersion der unbehandelten CNTs in reinem Wasser erwies sich dabei als nicht stabil.

#### 5.4.2 Charakterisierung der Raumtemperaturbeschichtung

Nur bei CNTs, die vorher mit PEI behandelt worden waren, konnten im TEM Beschichtungen nachgewiesen werden. TEM-Aufnahmen beschichteter MWNTs sind in Bild 5.8 dargestellt. Sowohl polyhedrale Partikel als auch CNTs sind von einer Schicht überzogen, die eine Dicke zwischen 3 nm und 10 nm aufweist (Bild 5.7a). Der Anteil von beschichteten CNTs in der Gesamtprobe wurde aus der TEM-Untersuchung qualitativ mit 10 % abgeschätzt. Die HRTEM-Aufnahme in Bild 5.7b zeigt einen teilweise sehr gleichmäßigen Schichtdickenverlauf; deutlich sind nanokristalline Bereiche innerhalb der Beschichtung zu sehen. Unter Verwendung des Graphitebenenabstandes im Nanoröhrchen (0,34 nm) als Referenz wurde der Netzebenenabstand der nanokristallinen Bereiche auf  $(0,3 \pm 0,01)$  nm bestimmt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Abstand der {111}-Ebenen des Siliziums.

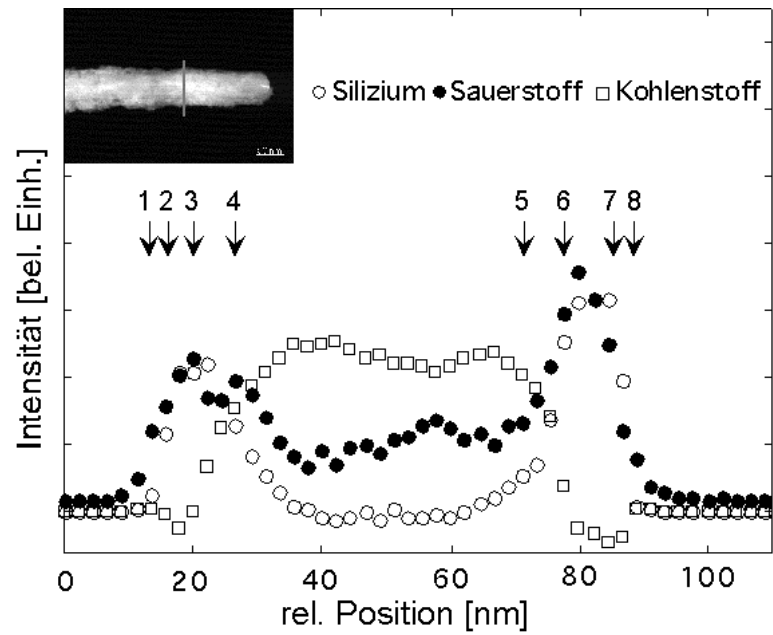


(a)

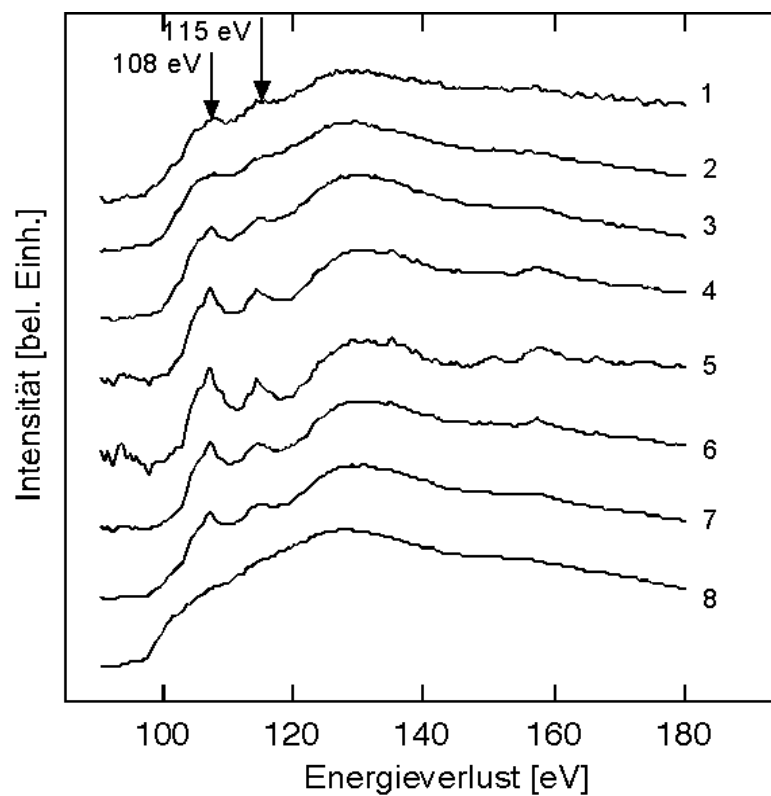


(b)

*Bild 5.7: TEM-Aufnahmen von MWNT mit bei Raumtemperatur hergestellter Beschichtung. a) Übersichtsaufnahme zeigt Schicht sowohl auf Nanoröhrchen als auch auf polyhedralen Partikeln. b) HRTEM-Bild eines MWNT mit Beschichtung. Die amorphe Schicht enthält nanokristalline Bereiche (Pfeil und Teilvergrößerung), die einen Netzebenenabstand von  $(0,3 \pm 0,01)$  nm aufweisen [SEE01b].*



(a)



(b)

Bild 5.8: EELS-Analyse der bei Raumtemperatur beschichteten CNT. a) Linienprofil senkrecht zur Längsachse eines Röhrchens (Rasterpfad ist oben links markiert). b) ELNES ausgewählter Spektren entsprechend der Markierung in a).

Das EELS-Linienprofil senkrecht zur Längsachse eines beschichteten MWNT ist in Bild 5.8a dargestellt. Die Intensitäten für Silizium und Sauerstoff korrelieren sehr gut miteinander und weisen Maxima an den äußeren Rändern des Nanoröhrchens auf. Daraus kann geschlossen werden, daß die Beschichtung aus Siliziumoxid besteht. Die Nahkantenfeinstruktur (ELNES) der Si-L Kanten ist für die verschiedenen in 5.9a gekennzeichneten Meßpunkte in Bild 5.8b dargestellt. Es wird deutlich, daß sie sich am äußeren Rand der Beschichtung und an der Grenzfläche zwischen Schicht und Nanoröhrchen deutlich unterscheidet. Das Intensitätsverhältnis der Maxima bei 108 eV und 115 eV nimmt von der Schichtinnenseite zur Schichtaußenseite hin ab. Beide Maxima sind am äußersten Rand der Schicht fast verschwunden. Gleichzeitig bildet sich eine Schulter bei etwa 100 eV Energieverlust aus. Die ausgeprägten Maxima bei 108 eV und bei 115 eV und eine excitonische Schulter bei 106 eV Energieverlust sind nach Untersuchungen von Batson [BAT91] auf  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder bzw.  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen. Er mutmaßt, daß ein langsamer Intensitätsabfall in der ELNES von der excitonischen Schulter bis etwa 99,8 eV einem Oxid mit SiO-Stöchiometrie zugeordnet werden kann. Dori et al. [DOR91] kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. Sie erklärten diesen Abfall einerseits mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Siliziums ( $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  und  $\text{Si}^+$ ) und andererseits mit der Überlagerung der Ionisationskante des reinen Si (Ionisationsenergie von 99,8 eV) mit der des reinen  $\text{SiO}_2$ .

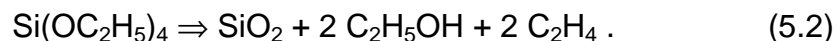
Demnach resultiert aus den Messungen an der Siliziumoxidschicht, daß diese zur Außenseite hin an Sauerstoff verarmt. Die beiden an den Außenseiten gemessenen Spektren weisen eine deutliche Schulter bei ca. 100 eV auf, die auf einen hohen Anteil an Si-Si-Bindungen schließen läßt.

#### 5.4.3 Synthese einer Beschichtung bei hoher Temperatur (1000 °C)

Eine dem nachfolgend beschriebenen Verfahren ähnliche Methode zur Herstellung von  $\text{SiO}_x$ -Nanoröhrchen unter Verwendung von CNTs als Template wurde von Satishkumar und Mitarbeitern [SAT97] entwickelt. Die Charakterisierung der Beschichtungen wurde von ihnen aber nicht durchgeführt.

### Syntheseschritte:

Bei diesem Verfahren wurden 50 mg CNTs in 5 ml TEOS unter Ultraschallbehandlung 24 h lang dispergiert. Daraufhin erfolgte das Dekantieren des überschüssigen TEOS und die 48 stündige Trocknung der CNTs bei Raumtemperatur. Das Material wurde dann im Argonstrom für 4 h auf 1000 °C in einem Rohrofen (Quarzrohr mit 6 mm Durchmesser, Aufheiz- und Abkühlrate: 10 K/min) erhitzt. Dabei zersetzt sich das auf den CNT-Oberflächen zurückgebliebene TEOS entsprechend folgender Reaktion [SAT97]:



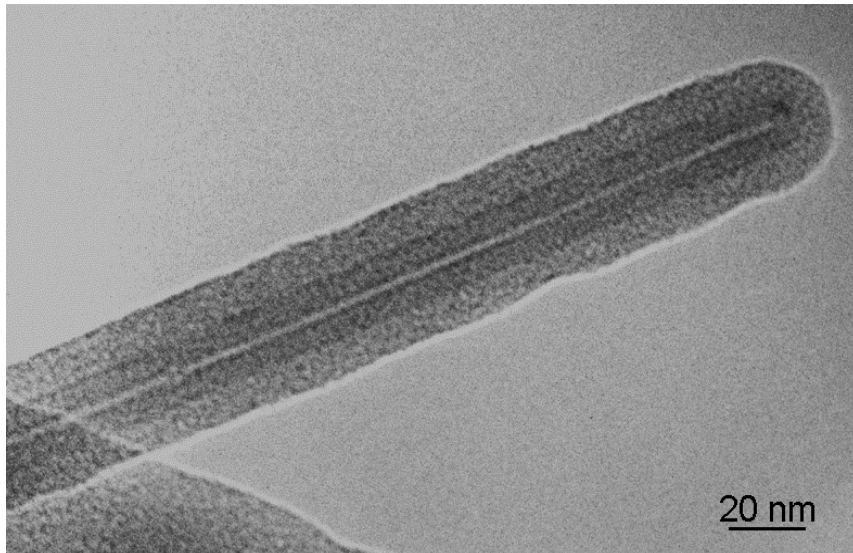
Das so beschichtete Material wurde im Mörser zerstoßen, in Chloroform unter Ultraschallbehandlung dispergiert und einige Tropfen der Dispersion zur TEM-Untersuchung auf einem Cu-Netzchen mit Kohlelochfilm getropft.

Derselbe Beschichtungsprozeß wurde sowohl an mit Brom (Probe CNT(Br)) als auch mit Jodmonochlorid (Probe CNT(Cl)) behandelten CNTs durchgeführt (vergleiche hierzu Kapitel 5.2.1 und 5.2.2).

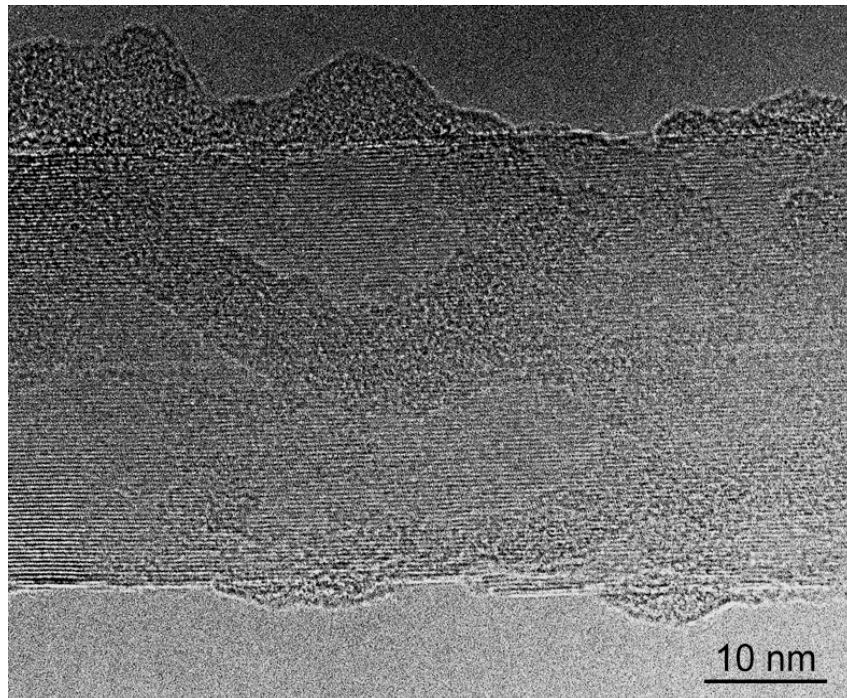
#### 5.4.4 Charakterisierung der Hochtemperaturbeschichtung

Die TEM-Aufnahme eines unbehandelten CNT mit einer bei 1000 °C hergestellten Beschichtung zeigt Bild 5.9a. Die Schicht ist sehr gleichmäßig und besitzt eine Dicke von etwa 10 nm. In Bild 5.9b ist eine HRTEM-Aufnahme einer Beschichtung dargestellt, die aus derselben Probe stammt. Die Aufnahme zeigt ein CNT, bestehend aus ca. 50 Zylindern, das teilweise mit amorphem Material bedeckt ist. Die Schichtqualität unterscheidet sich deutlich von der in Bild 5.9a.

Da das Bild 5.9a unmittelbar nach der Schichtherstellung aufgenommen worden war, Bild 5.9b jedoch einige Wochen danach (Auslagerung an Luft), kann geschlossen werden, daß die beschichteten Proben keine Langzeitstabilität aufweisen.



(a)



(b)

*Bild 5.9: CNTs nach Hochtemperaturbeschichtung. a) CTEM Abbildung, aufgenommen unmittelbar nach Beschichtung. Das CNT weist eine intakte gleichmäßige Beschichtung von ca. 10 nm Dicke auf. b) HRTEM-Abbildung eines Röhrchens derselben Probe aufgenommen einige Wochen nach der Beschichtung. Die Netzebenenabstände der Graphitzyylinder entlang der Längsachse des Röhrchens sind gut erkennbar. Das CNT ist teilweise mit amorphem Material bedeckt. Die Dicke beträgt maximal 10 nm.*



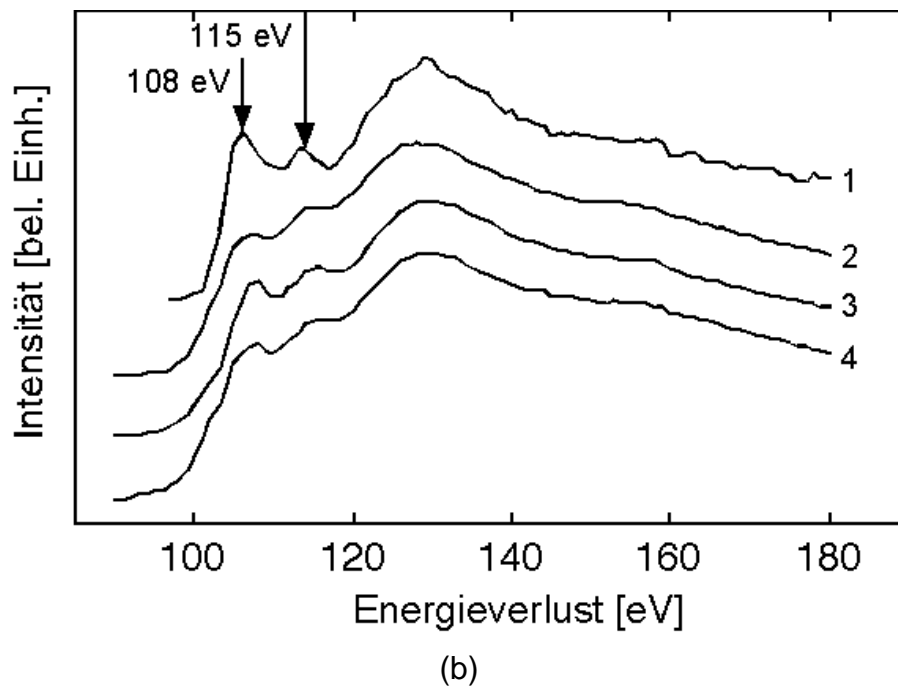
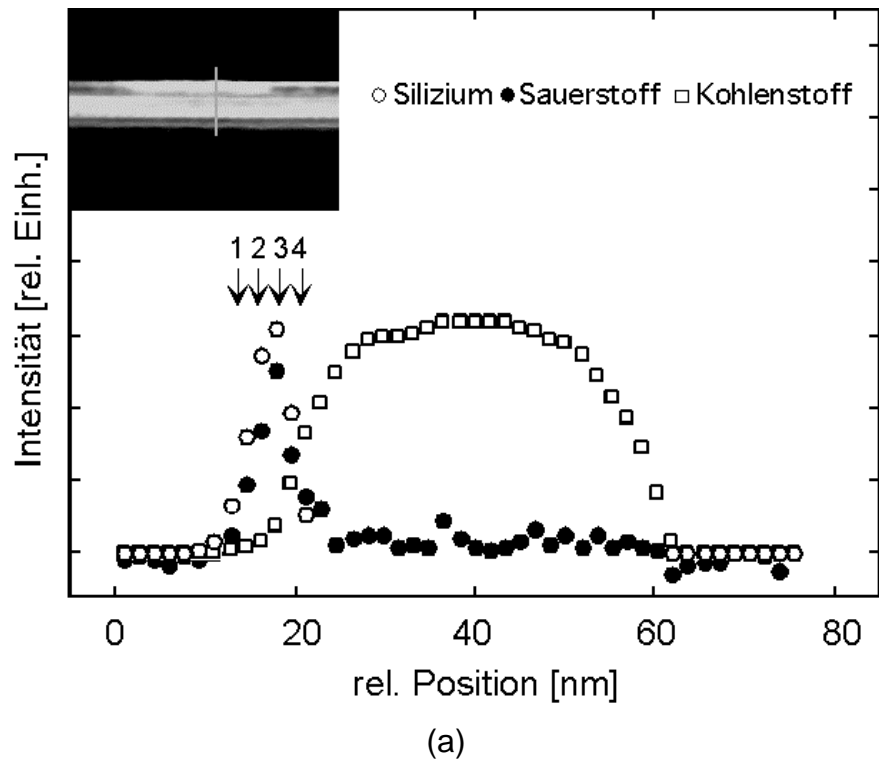


Bild 5.10: EELS-Analyse der Beschichtungen, hergestellt bei 1000 °C. a) Linienprofilanalyse senkrecht zur CNT-Achse: Für Kohlenstoff ist ein breites Maximum, entsprechend dem Durchmesser des CNT vorhanden. Die Si- und O- Intensitäten korrelieren miteinander und weisen ein Maximum bei ca. 20 nm auf. b) Si-L ELNES der in (a) markierten Strahlpositionen 1 bis 4. Alle Kanten weisen Maxima bei 108 und 115 eV auf, die in Kante 1 besonders stark ausgeprägt sind.

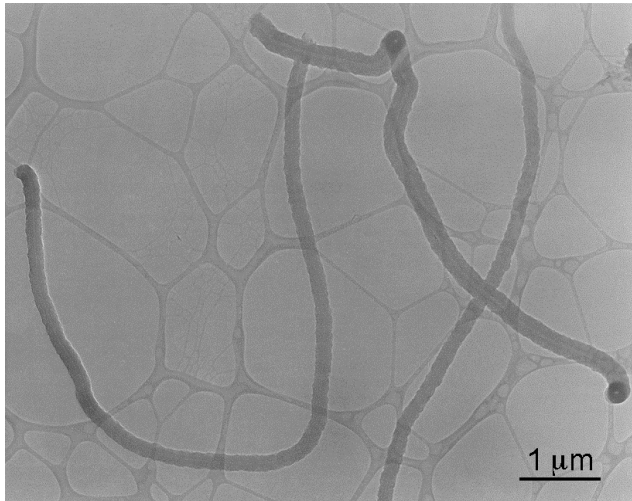
Bild 5.10a zeigt ein EELS-Linienprofil senkrecht zur Längsachse eines unvollständig beschichteten Nanoröhrchens. Es ist deutlich erkennbar, daß der Kohlenstoff nur teilweise mit Silizium und Sauerstoff bedeckt ist. Die Intensitäten von Si und O korrelieren miteinander, woraus auf die Präsenz von Siliziumoxid geschlossen werden kann. Die ELNES der Si-L Kante in Bild 5.10b zeigt sehr ähnliche Nahkantenfeinstrukturen für unterschiedliche Meßpositionen in der CNT/SiO<sub>x</sub> – Grenzfläche und an der äußeren SiO<sub>x</sub> -Oberfläche. Sehr ausgeprägt sind die Maxima bei 108 eV und bei 115 eV Elektronenenergieverlust.

#### Hochtemperaturbeschichtung radikalisch modifizierter CNTs

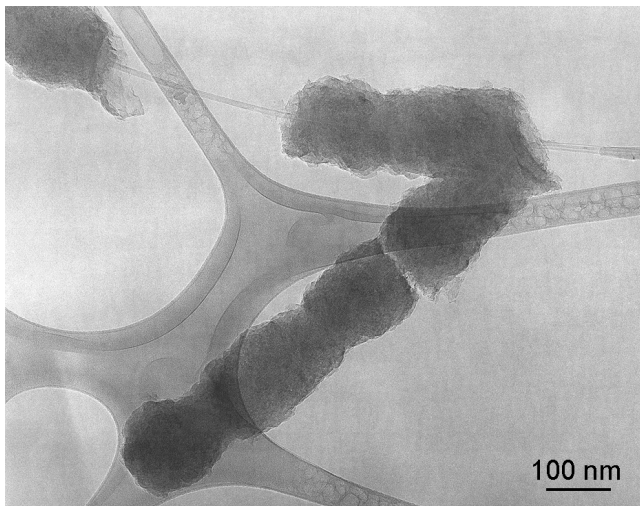
Bei den Beschichtungsversuchen an den mit ICl behandelten CNTs ließen sich mit Hilfe der TEM keine Schichten auf den CNTs feststellen.

Dahingegen zeigte der Beschichtungsversuch von bromierten CNTs die Bildung von Strukturen, wie sie in den TEM Aufnahmen in Bild 5.11 gezeigt sind.

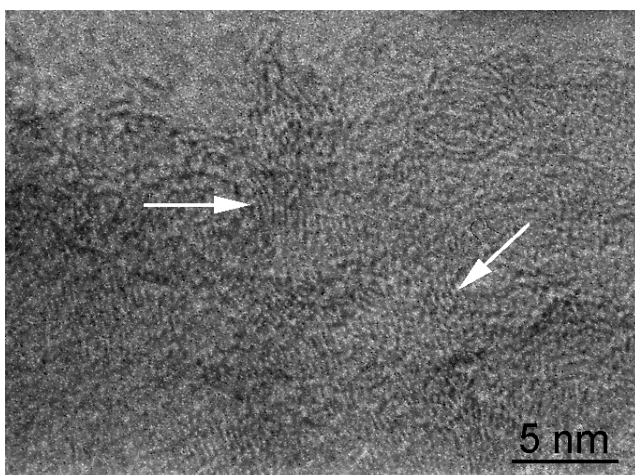
Bild 5.11a zeigt mehrere Mikrometer lange faserartige Strukturen mit einem Durchmesser von 100 nm bis 200 nm. Eine Aufnahme bei höherer Vergrößerung in Bild 5.11b zeigt CNTs, die in einzelnen Abschnitten mit einer Schicht einer Dicke von etwa 120 nm umgeben sind. Die Schicht weist interne Bruchstellen auf, was auf deren Porosität schließen läßt. Die HRTEM-Aufnahme einer Schicht in Bild 5.11c zeigt in einzelnen Bereichen geordnete Strukturen, die auf das Vorhandensein graphitischer Strukturen in der Beschichtung hinweisen.



(a)



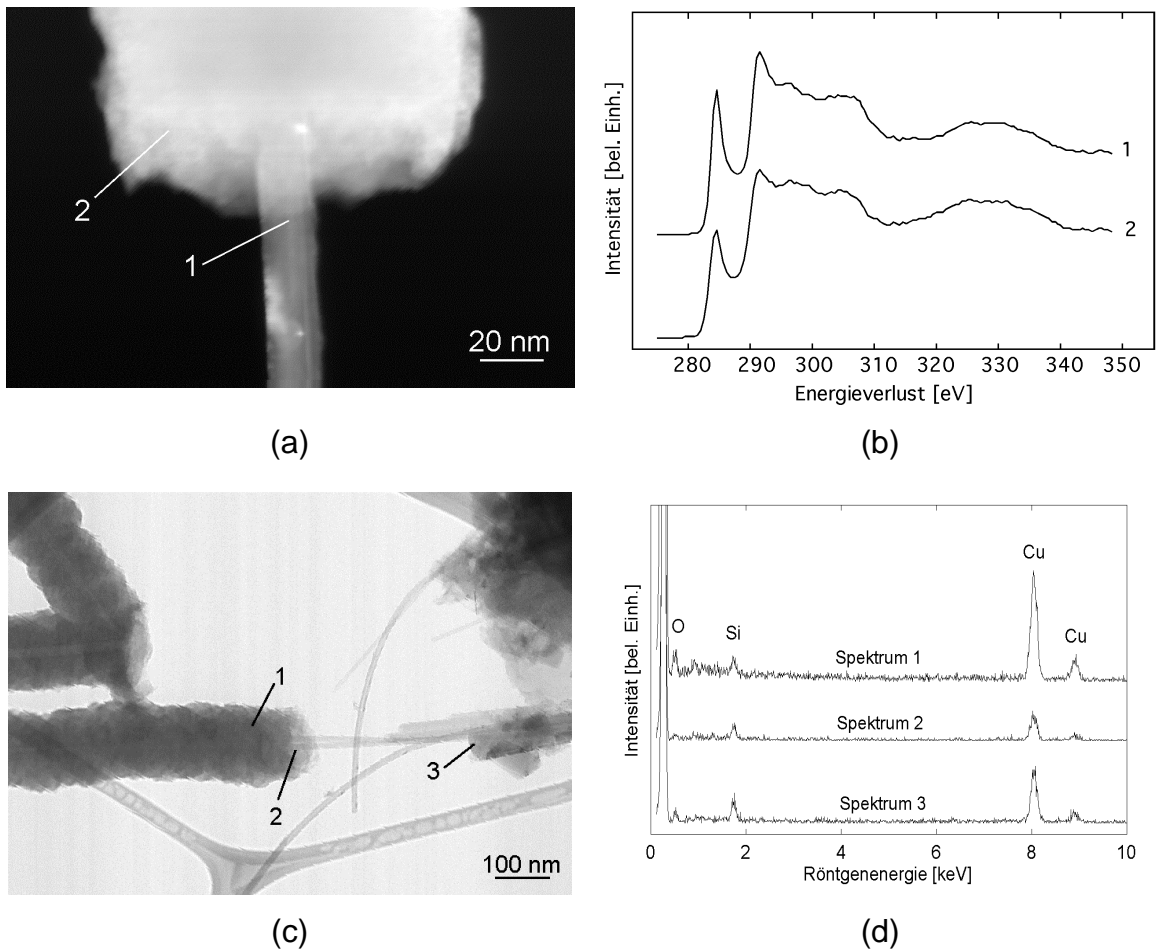
(b)



(c)

Bild 5.11: TEM-Charakterisierung der Beschichtung auf mit  $Br_2$  behandelten CNTs a) CTEM-Aufnahme der hergestellten Strukturen. Die Dicke beträgt 100 nm bis 200 nm und ist sehr gleichmäßig. b) Nahaufnahme zeigt eine unvollständige Beschichtung der CNTs mit einer Dicke von ca. 100 nm. c) In der HRTEM-Aufnahme der Schicht sind teilweise geordnete Bereiche erkennbar (Pfeile), die auf das Vorhandensein von Graphit hinweisen.

Mittels EELS Analyse konnten in den Beschichtungen neben Kohlenstoff keine weiteren Elemente festgestellt werden. Bild 5.12b zeigt die ELNES der C-K Kante für die Meßpunkte auf einem CNT und innerhalb der Beschichtung, wie in Bild 5.12a markiert.



*Bild 5.12: Chemische Analyse des bromierten und mit TEOS behandelten Materials. a) Hellfeldaufnahme einer Bruchfläche in der Schicht mit Meßpunkten für EELS Analyse. b) ELNES der C-K Kanten für die in a) gekennzeichneten Meßpunkte auf einem CNT (Spektrum 1) und in der Schicht (Spektrum 2). Die Kantenformen ähneln einander sehr und lassen somit auf relativ geordnete Graphitbereiche in der Beschichtung schließen. c) Hellfeldaufnahme von gebrochenen Schichten mit den Meßpunkten zur EDX-Analyse d) Die EDX-Spektren für die in (c) gekennzeichneten Meßpunkte zeigen Maxima bei 0,52 keV entsprechend der charakteristischen O-K $\alpha$  Strahlung und bei 1,74 keV entsprechend der charakteristischen Si-K $\alpha$  Strahlung in den Schichten (Spektren 1 und 2) und an Partikeln (Spektrum 3) im Material. Der Cu-Gehalt stammt von Streustrahlung des aus Cu bestehenden TEM-Probensträgers.*

Die Kantenformen sind mit dem ausgeprägten  $\pi^*$  Maximum bei 284,5 eV Energieverlust einander sehr ähnlich. Dies bestätigt die Vermutung aus der HRTEM-Aufnahme in Bild 5.11c, daß die Beschichtung teilweise aus graphitischen Schichten besteht. EEL-Spektren konnten aufgrund der großen Dicke der Strukturen nur in Randbereichen der Beschichtungen aufgenommen werden. Die EDX-Analyse – dargestellt in Bild 5.12d für die in Bild 5.12c markierten Meßpunkte – läßt im Gegensatz zur EELS-Analyse geringe Mengen von Silizium und Sauerstoff erkennen. Dies trifft sowohl für Randbereiche in der Schicht (Spektrum 1) als auch auf eine Bruchstelle (Spektrum 2) zu. Daraus resultiert ein geringer Gehalt an  $\text{SiO}_2$  in der Schicht. Brom – wie in den unbeschichteten Röhrchen gefunden – konnte in der gesamten Probe nicht festgestellt werden (Nachweisgrenze unter 0,01 Atom%). Dies ist zu erwarten, da Brom auch aus interkaliertem Graphit bei erhöhter Temperatur desorbiert [JUZ57].