

Berichtsblatt

| | | |
|---|---|--|
| 1. ISBN oder ISSN | 2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht | |
| 3. Titel Leichtbau mit thermoplastischen Nanocomposites (LB-Nanos). Teilprojekt: Synthese, Reinigung und Funktionalisierung von Multiwalled Carbon Nanotubes für die Verwendung in thermoplastischen Nanocomposites. | | |
| 4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Leonhardt, Albrecht Ritschel, Manfred | 5. Abschlussdatum des Vorhabens September 2008 | |
| | 6. Veröffentlichungsdatum März 2009 | |
| | 7. Form der Publikation | |
| 8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden) Institut für Festkörperforschung Postfach 27 00 16 D-01171 Dresden | 9. Ber. Nr. Durchführende Institution | |
| | 10. Förderkennzeichen 03X3006D | |
| | 11. Seitenzahl 14 | |
| 12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn | 13. Literaturangaben | |
| | 14. Tabellen 1 | |
| | 15. Abbildungen 11 | |
| 16. Zusätzliche Angaben | | |
| 17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) | | |
| 18. Kurzfassung Das IFW hat mit zwei unterschiedlichen CVD-Methoden (Festbett-Methode und Aerosol-Technologie) maßgeschneiderte Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) für die Kompositherstellung (am IPF Dresden) synthetisiert. Es konnte nachgewiesen werden, dass bedingt durch die Verschiedenheit der Verfahren (unterschiedliche Nachbehandlung der CNTs) ein Zusammenhang zwischen Perkolationsverhalten in Polyamid 6.6 und dem Oberflächenzustand der CNTs besteht. Die Einarbeitung dotierter(N ₂) und nicht dotierter durch Aerosol-CVD hergestellter CNTs in PA6.6 lieferte eine sehr niedrige Perkolationschwelle ($\leq 0,1$ Gew.%). Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass in einer vertikalen, auf kontinuierlichen Betrieb ausgerichteten CVD-Anlage im Prinzip die Aufskalierung des CNT-Herstellungsverfahrens möglich ist. | | |
| 19. Schlagwörter Kohlenstoff-Nanoröhren (Synthese, Eigenschaften), Komposit, Perkolationsverhalten | | |
| 20. Verlag | 21. Preis | |

Document Control Sheet

| | |
|---|--|
| 1. ISBN or ISSN | 2. type of document (e.g. report, publication) Final report |
| 3. title Leight weight construction with thermoplastic nanocomposites (LB Nanos) Part: Synthesis, Purification and functionalisation of multi-walled carbon nanotubes and their application in thermoplastic nanocomposites | |
| 4. author(s) (family name, first name(s)) Leonhardt, Albrecht Ritschel, Manfred | 5. end of project September 2008 |
| | 6. publication date March 2009 |
| | 7. form of publication |
| 8. performing organization(s) (name, address) Leibniz Institute for Solid State and materials Research Dresden P.O.Box 270116 D- 01171 Dresden | 9. originator's report no. |
| | 10. reference no. 03X3006D |
| | 11. no. of pages 14 |
| 12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn | 13. no. of references |
| | 14. no. of tables 1 |
| | 15. no. of figures 11 |
| 16. supplementary notes | |
| 17. presented at (title, place, date) | |
| 18. abstract The IFW has synthesised tailored carbon nanotubes (CNTs) using two different CVD- techniques (so-called „fixed bed“ method and the aerosol injection method. It could proven that caused by the differences in the used methods (different aftertreatments of the deposited nanotubes) a connection is existed between electrical percolation behaviour in Polyamide 6.6 and the surface state of carbon nanotubes. The embedding of nitrogen-doped and undoped carbon nanotubes, synthesised by the aerosol- method into the polyamide leads to a nanocomposite with extremely low percolation threshold. (≤ 0.1 weight%). Also it could shown that in a verical CVD reactor with continuous operation an up- scaling of the aerosol method is in princiole realiziable. | |
| 19. keywords Carbon nanotubes (synthesis, properties), nanocomposite, electrical percolation behaviour | |
| 20. publisher | 21. price |

Schlussbericht

Leichtbau mit thermoplastischen Nanocomposites (LB-Nanos).
Teilprojekt: Synthese, Reinigung und Funktionalisierung von Multiwalled Carbon
Nanotubes für die Verwendung in thermoplastischen Nanocomposites.

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung
2. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens
3. Planung und Ablauf des Vorhabens
4. Wissenschaftlich-technischer Stand vor dem Vorhabensstart
5. Kooperation

II. Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse
 - 1.1. Experimentelles
 - 1.2. CNT-Struktur und Eigenschaften
2. Zusammenfassung, Einschätzung und Möglichkeiten der Verwertung
3. Veröffentlichungen

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Die Bearbeitung der ursprünglichen Aufgaben des IFW Dresden innerhalb des Projektverbundes „Leichtbau mit thermoplastischen Nanocomposites (LB-Nanos)“ erfolgte innerhalb von neun Arbeitspaketen:

- AP9: Die Synthese von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT) mit definierter Struktur und in ausreichenden Mengen (Gramm-Bereich), um so die Voraussetzungen zur Compoundierung von CNTs in Polymere zu sichern. Fortschreitend waren Optimierungsversuche durchzuführen, um ein anspruchsvolles Forschungsziel zu erreichen, nämlich die Synthese von CNTs mit definiertem Durchmesser (<10, 10-15, max.25 nm), mit möglichst perfekter Hüllenstruktur und definierter Länge (10-50 µm).
- AP10: Die synthetisierten CNTs werden im IFW hinsichtlich Reinheit, Durchmesser, Länge und Hüllenstruktur sowie der thermischen Stabilität und der Oberflächenbeschaffenheit komplett charakterisiert.
- AP13-15: Diese Arbeitspakete beinhalten die Synthese von modifizierten bzw. funktionalisierten CNTs und deren Bereitstellung für die Einmischung in Polymere. Ziel dieser Arbeiten war insbesondere die Beeinflussung der Oberfläche und deren Auswirkung auf das Kompositmaterial.
- AP17: (*gemeinsam mit IPF und Sabic*) In Absprache mit den Projektpartnern erfolgte bei der Ermittlung der Eigenschaften der Polymer/CNT-Komposites die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (Perkolationsverhalten) am IPF Dresden.
- AP18: (*gemeinsam mit IPF*) Es war eine enge Korrelation zwischen den Eigenschaften unmodifizierter und modifizierter CNTs und deren Einfluss auf das Perkolationsverhalten, die Dispersität und den Zusammenhang zu mechanischen Größen bzw. der elektrischen Leitfähigkeit der Komposite abzuleiten.
- AP19: Es war zu testen, inwieweit einwandige CNT/Polymer-Verbunde realistisch sinnvoll machbar sind.
- AP20: Am Ende des Projektes sollte auf der Grundlage der erworbenen Kenntnisse ein Syntheseverfahren zur Herstellung von CNTs im Kilogramm-Maßstab (Aufskalierung) vorgeschlagen werden.

2. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

Zur erfolgreichen Bearbeitung des Vorhabens konnte das IFW seine langjährigen Erfahrungen sowohl in der Anwendung verschiedener CVD-Verfahren zur CNT-Synthese als auch in der Reinigung bzw. Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanostrukturen einbringen. Zur CNT-Synthese existierten in unseren Laboratorien bereits entsprechende Anlagen auf Basis der Festbett-Methode, so dass von Anfang an definiertes Probenmaterial den Projektpartnern zur Verfügung gestellt werden konnte. Ebenfalls standen von Beginn an nahezu alle üblichen Verfahren zur Materialcharakterisierung zur Verfügung.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Projektarbeiten des IFW-Teilvorhabens wurden entsprechend dem Balkendiagramm (einschließlich Meilensteinen) in vier Arbeitsschwerpunkte eingeteilt und danach der Ablaufplan ausgerichtet:

-
- a) Synthese definierter MWCNTs durch Festbett-CVD und Ermittlung von Korrelationen zwischen ihren Eigenschaften und dem Verhalten in nichtleitfähigen Polymeren hinsichtlich elektrischer Perkolation sowie die Optimierung der CNT-Eigenschaften;
 - b) Synthese modifizierter bzw. funktionalisierter CNTs und deren Begutachtung nach Testung im CNT/Polymer-Composit;
 - c) Modifizierung des CVD-Verfahrens hinsichtlich Synthese von einwandigen Nanoröhren;
 - d) Aufskalierung der CNT-Herstellung.

Die strukturelle und physikalische Charakterisierung der hergestellten CNTs war Bestandteil aller Aktivitäten.

Die Vorgehensweise bei der Synthese wurde zunächst dadurch bestimmt, ausreichende Mengen an MWCNTs für erste orientierende Compoundierungsversuche an das IPF liefern zu können. Für die anschließend durchzuführenden Optimierungsexperimente wurde innerhalb kurzer Zeit eine neue, entsprechend unserem Erkenntnisgewinn effektivere Festbett-CVD-Anlage aufgebaut. Mit dieser Anlage gelang es in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung und den Prozessparametern definiert unterschiedliche CNT-Strukturen (MWCNT, Gemische von SW/DWCNT und MWCNT, Gemische von SW/DWCNT) herzustellen und für die Einmischung in Polymere bereitzustellen. Es zeigte sich, dass die Einmischung eines Gemisches von SW/DW-MWCNTs in das Polymer PA6.6, im Vergleich zu den beiden anderen CNT-Arten, zu den niedrigsten Perkolationsschwellen führte. Allerdings zeigten zum Vergleich herangezogene CNTs kommerzieller Herkunft (Nanocyl) noch ein geringfügig besseres Perkulationsverhalten. In Abstimmung mit den Projektpartnern konzentrierten sich deshalb unsere folgenden Arbeiten auf die Optimierung dieses CNT-Gemisches durch verschiedene Funktionalisierungsversuche. Allerdings zeigte sich bald, dass alle derartigen Experimente das Perkulationsverhalten verschlechterten. Wie eingehende XPS-Untersuchungen zeigten, liegen die Ursachen dafür im Wesentlichen in der Anlagerung unterschiedlichster funktioneller Gruppen an der Oberfläche der CNTs, die die elektrische Leitfähigkeit der Nanoröhren dramatisch verschlechtern können, was wiederum negativen Einfluss auf die Perkolation ausübt. Diese Ergebnisse bedeuteten jedoch auch, dass die Festbett-CVD für die Herstellung optimal elektrisch leitfähiger CNTs eine ungünstige Methode darstellt, da bei diesem Verfahren durch das notwendige Auflösen des Katalysatorträgers (hier MgO) in Salzsäure, die Kohlenstoff-Nanoröhren durch die Säurebehandlung in ihrem Oberflächenzustand (Funktionalisierung) negativ verändert werden. Schlußfolgernd aus diesen Resultaten und in Absprache mit den Projektpartnern wurde auf weitere Funktionalisierungsversuche verzichtet. Vielmehr wurden Aktivitäten zur Entwicklung anderer CVD-Verfahren gestartet, bei denen keinerlei Nachbehandlung der abgeschiedenen CNTs erforderlich ist. Innerhalb kurzer Zeit gelang es im IFW eine sogenannte Aerosol-CVD-Anlage zu konzipieren und aufzubauen. Nach dieser CVD-Technologie können die hergestellten CNTs in ihrem as-grown Zustand in das Polymer eingemischt werden. Mit diesen CNTs wurden Composite hergestellt, deren Perkolationsschwelle weit unterhalb bisher bekannter Werte liegen. Damit war das Projektziel im IFW Dresden mit großem Erfolg erreicht. Aus wissenschaftlicher Sicht interessant ist, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Oberflächenzustand der Nanoröhren und ihren elektrischen Perkulationsverhalten in Polyamiden besteht und das nicht funktionalisierte CNTs offensichtlich zu den besten Resultaten führen. Auf Basis dieses Aerosol-CVD-Verfahrens wurde abschließend in einer Experimentalstudie der Nachweis für einen zur Aufskalierung führenden Prozess erbracht.

4. Wissenschaftlich-technischer Stand vor dem Vorhabensstart

Die Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren durch CVD-Methoden ist eine weltweit eingesetzte, wissenschaftlich und kommerziell betriebene Technologie. Insgesamt gesehen war jedoch die definierte Herstellung von unterschiedlichen CNT-Strukturen in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung einerseits und die systematische Erforschung der Oberflächenbeschaffenheit insbesondere in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit andererseits wenig fortgeschritten.

5. Kooperationen

Innerhalb des Projektverbundes war eine enge Kooperation aller Projektteilnehmer durch die zum Teil überlappenden Arbeitsaufgaben Voraussetzung für das Erreichen des Projektzieles. Auf den regelmäßig stattgefundenen Projekttreffen wurden die einzelnen Arbeitspakete konkretisiert und die Arbeitsaufgaben aller Partner aktualisiert. Für das IFW war eine enge Zusammenarbeit mit dem IPF zwingend geboten. Diese Zusammenarbeit war nicht nur wegen der räumlichen Nähe der beiden Institute immer gegeben sondern führte deshalb auch zu den außerordentlich guten Ergebnissen.

II. Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse

1.1. Experimentelles

Die Zielstellung des Teilprojektes „Synthese, Reinigung und Funktionalisierung von Multiwalled Carbon Nanotubes für die Verwendung in thermoplastischen Nanocomposites“ war die Bereitstellung von elektrisch leitfähigen CNTs, die ein optimales Perkolationsverhalten zeigen. Die elektrischen Eigenschaften der CNTs werden maßgeblich durch die Kristallinität/Perfektion der graphitischen Wände der CNTs bestimmt. Strukturelle Störungen können beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit derart mindern, dass die Nanoröhre wie ein Isolator wirkt. CNTs mit einer geringen Anzahl (2-6) von Kohlenstoff-Wänden zeigen nachweislich eine perfektere Struktur als CNTs mit vielen C-Wänden (>15). Deshalb stand die Aufgabe, Kohlenstoff-Nanoröhren mit kontrollierbarem Durchmesser herzustellen, im Mittelpunkt der IFW-Aktivitäten. Hierzu wurden unterschiedliche katalytische CVD-Techniken eingesetzt, wobei die Bereitstellung von definierten Katalysatorpartikeln (\varnothing : < 5 nm) für alle Verfahren zwingend war.

Festbett-CVD

Im IFW wurden die Voraussetzungen für die Herstellung kleinster Katalysatorpartikel erarbeitet und präparativ umgesetzt. Bei der Katalysatorpräparation (homogene Einmischung der Ausgangsstoffe, Oxidationsschritt, Reduktionsschritt unmittelbar vor der Synthese) wird der aktive Katalysator wie beispielweise Fe-Nanopartikel auf einem sogenannten Katalysatorträger, MgO-Partikel, derart angeordnet, dass eine mehr oder weniger Agglomeration der Fe-Partikel auf der MgO-Oberfläche verhindert wird. Dieses Vorhaben wird durch Zugabe von Molybdän, das kein aktiver Katalysator für die CNT-Bildung ist, unterstützt.

In Abhängigkeit von der Fe-Konzentration, je mehr Fe-Partikel vorhanden sind, desto wahrscheinlicher ist eine gewisse Agglomeration, sind unterschiedliche Partikelgrößen einstellbar, die wiederum den Durchmesser der hergestellten CNTs bestimmen. Auf diese Weise gelingt es, die unterschiedlichen CNT-Strukturen (SW/DW/MWCNT) herzustellen. Das präparierte Katalysatormaterial wird als festes Pulvergemisch (Festbett) in die CVD-Anlage eingebracht und nach einer Reduktionsstufe (H_2) bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ mit Methan als Kohlenstoff-Spender bei rund $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht [Fig. 1 und 2]. Nach Beendigung des CNT-Wachstums ist allerdings eine Nachbehandlung mit Säure (gewöhnlich Salzsäure) mit anschließender Neutralwaschung mit destilliertem Wasser erforderlich, um den Träger MgO aufzulösen.

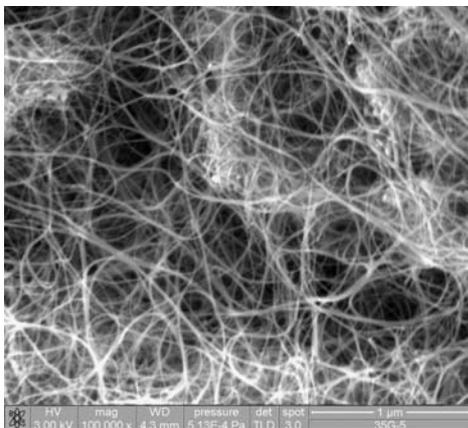


Fig. 2: Eine typische REM-Aufnahme von CNT, hergestellt durch Festbett-CVD.

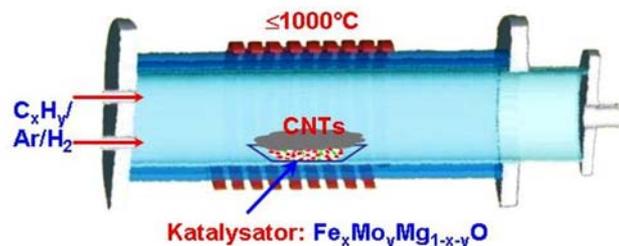


Fig. 1: Schema eines Festbett-Reaktors.

Aerosol-CVD

Im Gegensatz zur Festbett-Technologie wird bei der Aerosol-Variante eine metallorganische Verbindung (Ferrocen) als Katalysatorsponder (Fe) in einem Lösungsmittel (Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate) aufgelöst. Hier eingesetzt wurden Acetonitril bzw. Cyclohexan. Die Lösung wird durch einen Ultraschallgenerator (Meinhardt Ultraschalltechnik, Leipzig) vernebelt (Aerosol). Für den Transport des Aerosols in den CVD-Reaktor wird ein Gasgemisch von Argon und Wasserstoff (1:1) verwendet. Die CVD-Anlage besteht aus einem Quarzrohr (Durchmesser 40 mm, Länge 1200 mm) mit einem eingesetzten sogenannten Arbeitsquarzrohr und einem beweglichen Ofen (Länge 400 mm) [Fig. 3].

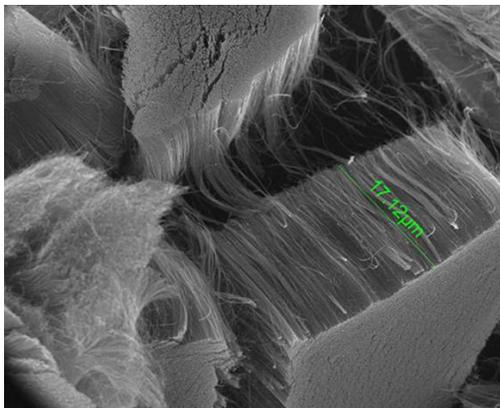


Fig. 4: Eine typische REM-Aufnahme von CNT, hergestellt durch Aerosol-CVD.



Fig. 3: Schema der Aerosol-CVD-Anlage mit Ultraschallgenerator (vgl. Detailbild).

Für den Transport des Aerosols in den CVD-Reaktor wird ein Gasgemisch von Argon und Wasserstoff (1:1) verwendet. Die CVD-Anlage besteht aus einem Quarzrohr (Durchmesser 40 mm, Länge 1200 mm) mit einem eingesetzten sogenannten Arbeitsquarzrohr und einem beweglichen Ofen (Länge 400 mm) [Fig. 3].

Die Synthese erfolgt bei einer Temperatur von 800 °C, der Gesamtgasfluss wird bei rund 1300 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) gehalten. Während der Syntheseprozedur kann der Ofen mit einer konstanten Geschwindigkeit, z.B. 5 mm pro Minute, hin und her bewegt werden, wodurch die Effizienz der CNT-Ausbeute erhöht werden kann. Nach der Abscheidung und Abkühlung des Reaktors können die synthetisierten CNTs leicht vom Arbeitsrohr abgeschabt werden [Fig. 4] und ohne irgendeine nasschemische Behandlung weiter verwendet werden. Auf diese Art können rund 7 g CNTs mit hoher Reinheit pro Experiment hergestellt werden.

Aufskalierung

Wie im AP20 vorgesehen, begannen im letzten Quartal 2007 am IFW Arbeiten zur Aufskalierung der CNT-Herstellung. Ausgangspunkt der Überlegungen war eine vertikale Anordnung der CVD-Anlage, bei der, ähnlich der Aerosol-CVD, eine Lösung aus Ferrocen und Acetonitril bzw. Cyclohexan, allerdings mittels einer Membranpumpe und einer speziell angefertigten Düse als sehr feines Gemisch (Aerosol) in die Reaktionszone injiziert wurde [Fig. 5]. Im Gegensatz zur horizontalen Aerosol-CVD soll durch eine entsprechende Führung der Gasströme (Ar, H₂, N₂) vermieden werden, dass die in der Reaktionszone entstandenen CNTs sich an der heißen Reaktorwand abscheiden. Die CNTs sollen vielmehr in einen ungeheizten Auffangbehälter am Ausgang der Anlage geleitet werden. Dadurch wird eine Nachbeschichtung

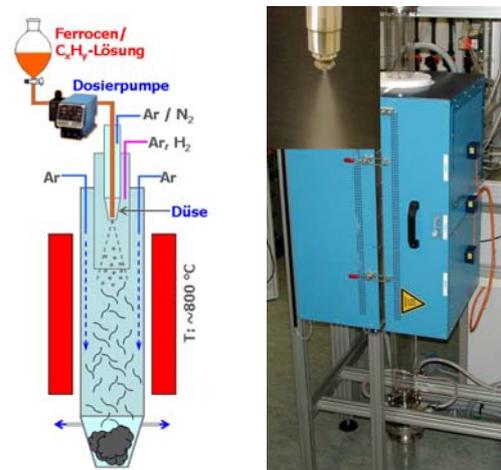


Fig. 5: Schema und Abbildung (Detailbild: Injektionsdüse) der vertikalen Aerosol-CVD-Anlage zur Aufskalierung der CNT-Synthese.

entstandener CNTs im Reaktionsraum vermieden. Bei optimaler Abstimmung der wichtigsten Parameter, wie Durchsatz, Düsengeometrie, Strömungsprofile und Aerosolkonstitution konnten CNT-Mengen von mehr als 20 g in einem Versuch kontinuierlich erzielt werden. Weitere Optimierungsschritte lassen durchaus eine noch größere Menge und vor allem Effizienz dieser Anlage erwarten.

1.2. CNT-Struktur und Eigenschaften

CNTs (Festbett-CVD)

Zu Beginn der Projektarbeiten wurden unterschiedliche CNTs, MWCNT mit einem mittleren Durchmesser (\varnothing) - Bereich von 40 nm, MWCNT mit einem mittleren \varnothing - Bereich von 20 nm und Kohlenstoff-Nanofasern (GNF; herringbones), als Beimischungen in Polymer PA6.6 getestet. Nur die dünnen MWCNTs führten zu einer elektrischen Leitfähigkeit (Perkolation) des Kompositmaterials.

Fig. 6 zeigt, dass zu „dicke“ Kohlenstoff-Nanoröhren oft wegen Strukturfehler in den äußeren C-Schichten sowie amorphen Ablagerungen an der Oberfläche keine elektrische Stromtragfähigkeit besitzen. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden unter Anwendung der Festbett-CVD in Abhängigkeit vom Katalysatortyp $\text{Fe}_x\text{Mo}_y\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ drei unterschiedliche CNT-Typen hergestellt und dem Projektpartner IPF als Füller in Kompositmaterial bereitgestellt:

(1) MWCNTs mit bis zu 10 gut kristallisierten Kohlenstoffwänden und einem mittleren äußeren Durchmesser von ≤ 20 nm; ein geringer Anteil an SW/DW ist zu beobachten, (2) ein Gemisch von gut kristallisierten ein- (SW), doppel- (DW) und mehrwandigen (MW; 3-6 Wände) Kohlenstoff-Nanoröhren, und (3) ein Gemisch von SW und DWCNTs mit einem sehr geringen Anteil an MWCNTs. Die synthetisierten CNTs wurden durch Elektronenmikroskopie (REM, TEM, HRTEM), Raman-Spektroskopie und BET komplex charakterisiert, als weitere Methoden wurden XPS und die chemische Elementanalyse eingesetzt.

In Tabelle 1 sind die wesentlichsten Parameter der einzelnen CNT-Typen aufgeführt.

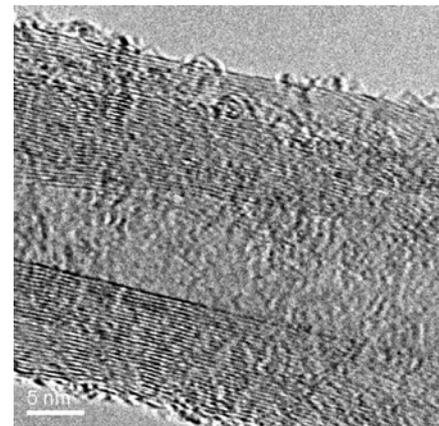


Fig. 6: MWCNT (\varnothing : 30 nm) mit strukturellen Fehlern innerhalb der C-Schichten sowie amorphe Ablagerungen an der Oberfläche.

Tabelle 1: Durch Festbett-CVD hergestellte Chargen zur Einmischung in Polymer.

| Charge | x in $\text{Fe}_x\text{Mo}_y\text{Mg}_{1-x}\text{O}^{1)}$ | CNT-Typ | CNT- \varnothing | BET |
|--------|---|---------------------|--------------------|-----------------------|
| | | | nm | m^2/g |
| (1) | 16 | MW ²⁾ | 10 25 | 250-300 |
| (2) | 4 | SW/DW + MW | 1-5 4-15 | 450-600 |
| (3) | 1 | SW/DW ³⁾ | 1-5 | 950-1150 |

1) das Verhältnis x : y ist konstant fünf
2) die Chargen enthalten geringe Anteile an SW und DWCNTs
3) die Chargen enthalten sehr wenige MWCNTs (3 - 4 C-Schichten; \varnothing : < 8 nm)

In Fig. 7 ist eine Auswahl der dazugehörigen TEM- bzw. HRTEM-Aufnahmen gezeigt.

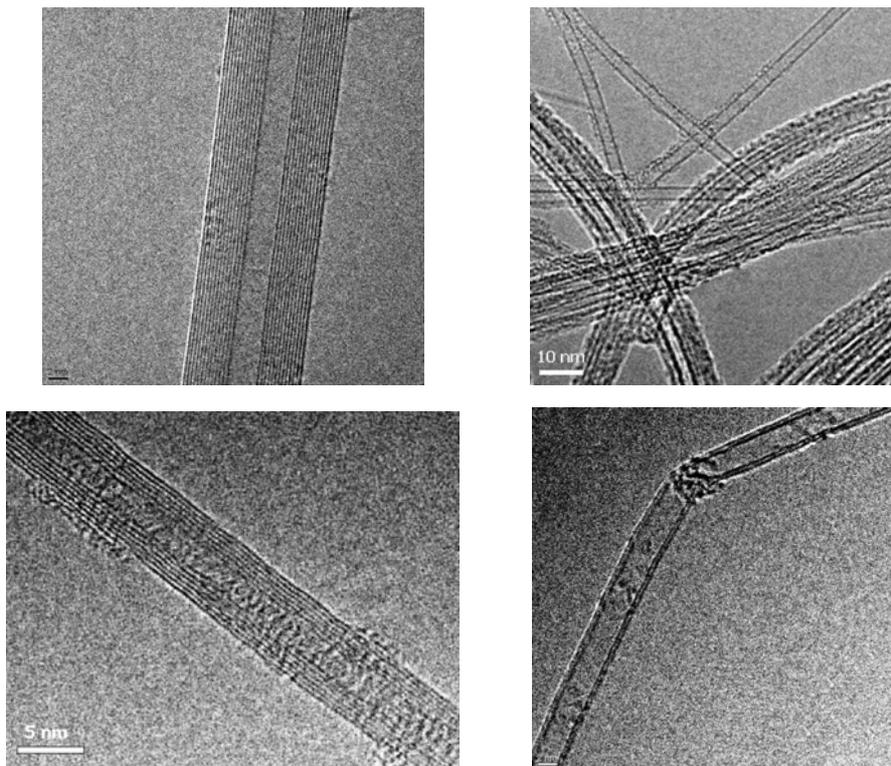


Fig. 7: Typische HRTEM-Aufnahmen der durch Festbett-CVD hergestellten Chargen (1) bis (3): a) ein MWCNT aus der Charge (1) mit \varnothing :11 nm und nahezu perfekten C-Schichten, b) einzelne DWCNTs $\{\varnothing: \sim 2,5 \text{ nm}\}$ und DW/SW-Bündel der Charge 2 und 3; c) ein MWCNT ($\varnothing: 5,5 \text{ nm}$) mit wenigen C-Schichten $\{5-6\}$ der Charge (2) und d) ein DWCNT einem \varnothing von 3,5 nm ebenso der Charge (2).

Durch Raman-Spektroskopie lassen sich die einzelnen CNT-Typen grundsätzlich unterscheiden [Fig. 8].

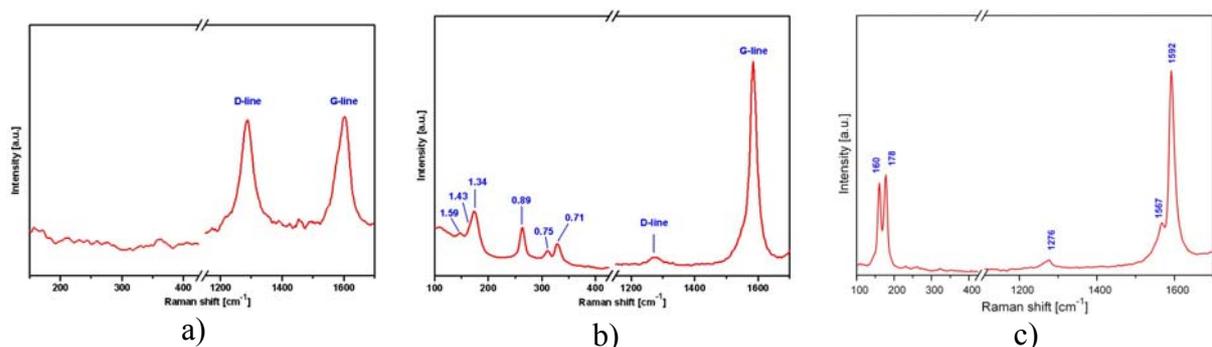


Fig. 8: Typische Raman-Spektren unterschiedlicher CNT-Typen: a) typenreine MWCNTs; b) Gemisch aus SWCNTs und DWCNTs mit Angabe der berechneten CNT-Durchmesser in nm; c) typenreine SWCNTs.

Darüber hinaus geben die Raman-Spektren durch das Verhältnis Defektpeak (D) zum Graphitpeak (G) Auskunft über die Kristallinität der vorliegenden CNTs. Je kleiner das Verhältnis D/G desto defektärmer ist die Struktur der C-Hüllen. In Fig. 8b sind berechnete Durchmesser (innen und außen) der CNT angegeben. Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung $d = 234 / \omega_{\text{RBM}}$, wobei d der CNT-Durchmesser (nm) und ω_{RBM} die RBM-Frequenz (cm^{-1}) darstellt. Die RBM (Radial Breathing Mode) Linien oberhalb $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ werden durch den inneren Tubedurchmesser, die niedrigeren durch den äußeren Durchmesser verursacht.

Die drei hergestellten und charakterisierten Chargen, sowie eine kommerziell erworbene (Nanocyl) als Vergleichsmaterial, wurden im IPF Dresden in PA6.6 eingemischt und die Eigenschaften des Komposits untersucht. Es zeigte sich, dass die Charge (2) die geringste Perkolationschwelle mit rund 1 Gew.% gegenüber Charge (1) und Charge (3) aufwies. Der entsprechende elektrische Volumenwiderstand lag allerdings geringfügig höher als der von eingebetteten kommerziellen CNTs. Auf Basis der Charge (2) wurden die entsprechend der Projektaufgaben geplanten Modifizierungs- bzw. Funktionalisierungsexperimente (Säure-, Temperatur- und Plasma-Behandlung) durchgeführt. Keine der auf solche Art behandelten CNT-Chargen ergaben im Polymer eine niedrigere Perkolationschwelle als die der Charge (2). Wie die Untersuchungen durch die X-Ray Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) zeigten, führten alle Nachbehandlungen zu Oberflächenbedeckungen mit funktionellen Gruppen, insbesondere von sauerstoffhaltigen. Es wird von uns so interpretiert, dass diese „Funktionalisierungen“ die elektrische Leitfähigkeit der CNTs negativ beeinflusst. Die Untersuchungen zeigten auch, dass, wie für SWNTs bereits bekannt, auch die DWNTs und die sehr dünnen MWNTs zur Bündelbildung neigen. Ebenso zeigte sich, dass die CNTs oft extrem lang sind. Bündelbildung und hohe Länge der CNTs könnten Ursache für eine schlechte Dispersion der CNTs beim Einmischen in die Polymermatrix sein. Eine solche verminderte Dispergierfähigkeit kann dafür verantwortlich sein, dass die niedrige Perkolationschwelle der kommerziellen CNTs in PA6.6 nicht ganz erreicht werden konnte.

Aus den vorliegenden Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen für ein gutes Perkolationsverhalten im Kompositmaterial abgeleitet werden:

- der Strukturaufbau der Kohlenstoff-Hüllen der CNTs muss möglichst perfekt sein;
wichtiger Parameter: Synthesetemperatur;
- kein amorpher Kohlenstoff darf die CNT-Oberfläche nachträglich belegen; da dieser die elektrische Leitfähigkeit der CNTs nachweislich mindert;
entscheidender Parameter: Verweilzeit der CNTs in der Reaktionszone;
- keine „Funktionalisierung“ der CNTs durch Nachbehandlung in Säuren;
folglich: Herstellung hochreiner CNTs, einsetzbar im as-grown Zustand;
- Steuerung der CNT-Länge; finden optimaler Längen bzgl. Dispergierfähigkeit.

Insbesondere die letzten beiden Kriterien deuteten darauf hin, dass die Festbett-CVD als Synthesemethode für die Herstellung optimaler CNTs eher ungeeignet erscheint.

CNTs auf Fe-enhaltenen Bentonit (Festbett-CVD)

Im Verlauf des Projektes wurde auf Vorschlag der Südchemie AG einer Literaturarbeit [W. Zhang et al., Adv. Mater. 2006, 18, 73] zur Abscheidung von MWCNTs auf Nanoclays nachgegangen, um möglicherweise einen neuen Hybridwerkstoff zu kreieren. Dazu wurden von der Südchemie modifizierte Bentonit-Proben hergestellt, bei denen Na, Ca bzw. Na-aktiviertes Ca in unterschiedlichen Konzentrationen durch Eisen ausgetauscht und unterschiedlichen Trocknungsprozeduren unterworfen wurden (insgesamt 20 Chargen). Die Experimente zur Abscheidung von CNTs erfolgten im IFW mit der Festbett-Methode. Eingesetzt wurden Ethylen bzw. Methan als Kohlenstoff-Spender; Temperatur, Gasphasenkonzentration bzw. Behandlungsdauer wurden variiert. Nach Auswertung der unterschiedlichen Testreihen wurden zwei Konzentrationen, bei denen CNT-Wachstum nachgewiesen wurde, ausgewählt und die entsprechende Menge zur Einarbeitung in Polymer dem Projektpartner IPF geliefert. Bei beiden Bentonit/CNT-Proben, eingearbeitet in PA6.6, wurde keine Perkolationschwelle bis 5 Gew.% festgestellt.

CNTs (Aerosol-CVD)

Im Gegensatz zur Festbett-Methode liefert die im IFW während des Projektes aufgebaute Aerosol-Methode grundsätzlich nur MWCNTs, die in Abhängigkeit von den Prozessparametern eine sehr enge Durchmesserverteilung besitzen und eine relativ gleichmäßige Länge aufweisen. Darüber hinaus liefert die verwendete Methode ausreichend sauberes Material, so dass eine Reinigung mit Säure (wie im Fall der Festbett-Methode) hinfällig und so eine chemische Oberflächenbehandlung vermieden wurde. Die Optimierungsexperimente haben gezeigt, dass auch bei der Aerosol-CVD eine Vielzahl von Prozessparametern die Abscheidung von maßgeschneiderten CNTs, d.h. mit definierter Struktur, Durchmesser und Länge bestimmt. Als einflussreiche Parameter stellen sich das verwendete Lösungsmittel (Kohlenstoff-Spender), die Konzentration an gelösten Fe-Precursor, die Darstellungstemperatur, die Kinetik des Prozesses (Durchsatz), aber auch die Frequenz des Ultraschalls für die Herstellung des Aerosols dar.

Mit der Aerosol-CVD wurden typenreine MWCNTs mit Acetonitril bzw. Cyclohexan als C-Spender hergestellt. Die spezifische Oberfläche dieser CNTs liegt im Bereich von 100-200 m²/g. Bemerkenswert ist, dass im Fall der Anwendung von Acetonitril eine Stickstoff-Dotierung der CNTs erfolgt, welche die Bildung einer „bamboo-like“ Struktur der CNTs bewirkt; im Gegensatz zum Cyclohexan wo kein Stickstoffeinbau erfolgt und demzufolge die typisch tubulare Struktur der CNTs zu beobachten ist [Fig. 9].

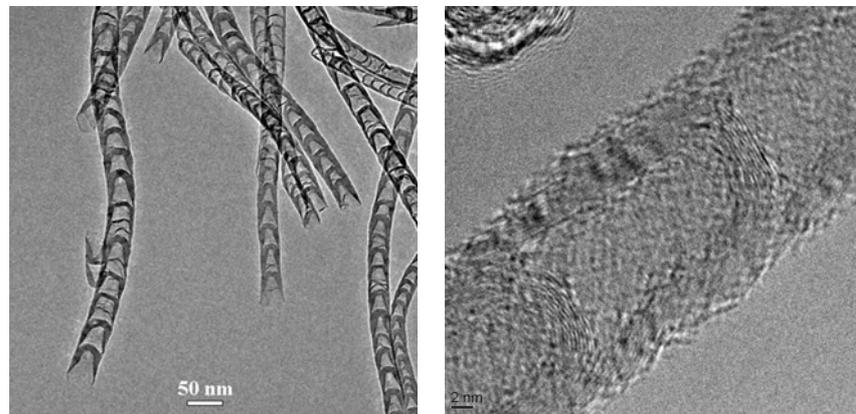


Fig. 9: TEM-Aufnahmen von bamboo-like MWCNTs, hergestellt durch Aerosol-CVD mit Acetonitril als Kohlenstoff-Spender; im rechten Bild ist die durch Stickstoff-Dotierung verursachte „Brückenbildung“ („bamboo-like“ Struktur) im Inneren der Röhre deutlich erkennbar.

Bezüglich der Durchmesserverteilung der Aerosol-CNTs ergab sich ein signifikant engerer Bereich für stickstoffdotierte CNTs im Vergleich zu den undotierten [Fig. 10].

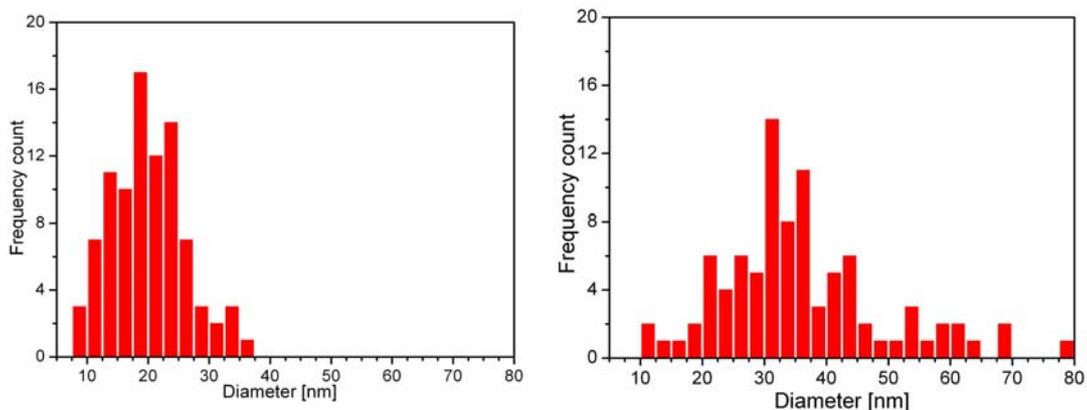


Fig. 10: Histogramme zum äußeren Durchmesser der MWCNTs, hergestellt durch Aerosol-CVD mit Acetonitril (links) bzw. Cyclohexan (rechts) als Kohlenstoff-Spender.

Die Einarbeitung der dotierten und undotierten Aerosol-CNTs in PA6.6 lieferte eine sehr niedrige Perkolationschwelle ($\leq 0,1$ Gew.%). Auch die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu kommerziellen CNTs/PA6.6-Gemischen ist bei diesen Kompositen generell höher [Fig. 11].

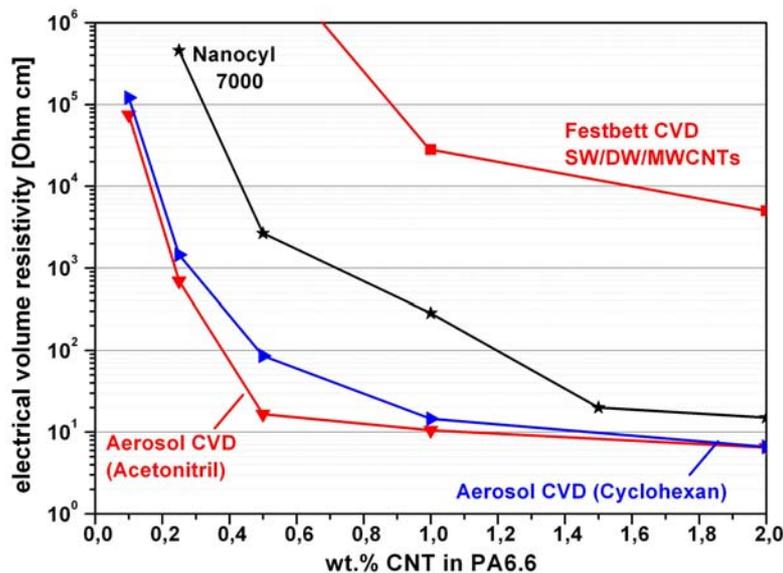


Fig. 11: Elektrischer Volumenwiderstand von Polyamid 6.6 in Abhängigkeit von verschiedenen CNTs.

Den grundsätzlichen Vorteil der Aerosol-Technik für die Produktion von elektrisch leitfähigen CNTs sehen wir in der im as-grown Zustand verbleibenden CNT-Oberfläche. Während bei der Festbett-CVD die CNT-Oberfläche mit Säure in Kontakt kommt, infolge der notwendigen Entfernung des Katalysatorträgers (MgO), verbleibt die Oberfläche der durch Aerosol-CVD hergestellten CNTs im Originalzustand. XPS-Messungen ergaben, dass z.B. die Anlagerung von Sauerstoff an der Oberfläche bei den behandelten „Festbett- CNTs“ um Faktor 2 größer ist. Bestätigt wird der negative Einfluss von Sauerstoff durch den Fakt, dass Aerosol- CNTs, die in sauerstoffhaltigen Lösungsmittel (Ethanol bzw. Aceton) und unter Ultraschall behandelt worden sind, gegenüber unbehandelten, eingebettet in PA6.6 bei 0,25 Gew.%, einen um drei Größenordnungen höheren Volumenwiderstand zeigen.

Ein weiterer Vorteil der Aerosol-CVD könnte darin bestehen, dass diese Methode nur MWNTs produziert, deren Durchmesser verteilt allerdings sehr eng ist. Dies könnte sich möglicherweise sehr positiv auf die CNT- Netzwerkbildung im Polymer auswirken.

In Fig. 11 ist der spezifische Volumenwiderstand des Kompositmaterials in Abhängigkeit von der CNT-Menge im Vergleich Festbett-CNTs, Aerosol-CNTs sowie von kommerziellen CNTs gezeigt (die Einmischung (melt mixing) und Auswertung erfolgte am IPF Dresden).

Als Ergänzung dieses Berichtes ist darauf hinzuweisen, dass im Verlauf des Projektes für Vergleichstestungen CNT(IFW) und Polymer gegenüber kommerziellen CNT und Polymer bzw. Nanoclay(Sabic)/Polymer einmal 150 g der Festbett-CNTs und zweimal je 120 g der Aerosol-CNTs vom IFW hergestellt und den Projektpartnern bereitgestellt wurden.

2. Zusammenfassung, Einschätzung und Möglichkeiten der Verwertung der Ergebnisse

Das IFW hat mit zwei unterschiedlichen CVD-Methoden maßgeschneiderte CNTs für die Kompositherstellung über melt mixing (am IPF) synthetisiert. Durch die Verschiedenheit der Verfahren und den unterschiedlichen Nachbehandlungen der CNTs konnte, nach unserem Wissen, erstmals ein Zusammenhang zwischen Perkulationsverhalten in PA6.6 und dem Oberflächenzustand der CNTs nachgewiesen werden. Dies war durch die Vielfalt an experimentellen Möglichkeiten im IFW realisierbar. Des Weiteren konnte dem industriellen Partner ein möglich alternatives Verfahren für die Herstellung hochreiner CNTs vorgeschlagen werden. In einer vertikalen, auf kontinuierlichen Betrieb ausgerichteten CVD-Anlage konnte im Prinzip die Aufskalierbarkeit des Verfahrens nachgewiesen werden. Mit dem im Projekt zur Verfügung stehenden begrenzten finanziellen Mitteln sind die Ziele des Projekt aus Sicht des IFWs voll erfüllt, so dass die geleistete Arbeit nicht nur als notwendig, sondern auch als angemessen angesehen werden kann. Die Ergebnisse haben eine große praktische Relevanz und sollten bei großtechnischer Produktion von CNT-Polymer-Kompositen beachtet werden.

3. Veröffentlichungen

Folgende Publikationen sind im Förderzeitraum gemeinsam mit dem Projektpartner entstanden bzw. sind geplant:

M. Ritschel, A. Leonhardt, C. Täschner, P. Pötschke, S. Pegel, B. Krause, J. Thomas; Carbon nanotubes/polyamide composites, abstracts, European and international forum on nanotechnology. Düsseldorf (Germany: European Communities, 2007;291 ISBN 978-92-79-05481-5

M. Ritschel, B. Krause, P. Pötschke, C. Täschner, A. Leonhardt; Electrical percolation behaviour of different kinds of carbon nanotubes in polyamide 6.6; 6th International Nanotechnology Symposium "Nanofair 2008" March 11/12, 2008, Dresden, Germany

M. Ritschel, A. Leonhardt; Hochreine Kohlenstoff-Nanoröhren in thermoplastischen Nanokompositen; DGM aktuell 2008, 10, Nr. 5, 3

B. Krause, M. Ritschel, C. Täschner, S. Oswald, W. Gruner, P. Pötschke, A. Leonhardt; Electrical percolation behaviour of polyamide 6.6 composites filled with different kinds of carbon nanotubes: Ultra low Percolation threshold (lower 0.1 wt%) of CNT in PA6.6! 7th International Nanotechnology Symposium "Nanofair 2009" May 26/27, 2009, Dresden, Germany

B. Krause, G. Petzold, P. Pötschke, S. Pegel; Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers; Carbon 47 (2009) 602-12

M. Ritschel, A. Leonhardt; Synthesis and characterization of high pure different carbon nanotube structures by fixed bed and aerosol chemical vapor deposition; in Vorbereitung