

BMBF-Verbundprojekt:

Grundlegende Untersuchungen zur plasmachemischen Behandlung von Grafitfasern für innovative Einsatzpotenziale

Teilvorhaben:

Grundlagen der Analyse plasmachemisch modifizierter Kohlenstoffmaterialien

Förderkennzeichen: 13N7742

Abschlussbericht

Laufzeit des Projekts: 1.2.2000 - 31.12.2003

Zuwendungsempfänger: Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS)

Projektleiter: Dr. Holger Jenett (am 10.6.2001 ausgeschieden)

Dr. Henning Bubert (11.6.2001 - 31.10.2003)

Ziel der am ISAS durchgeführten Arbeiten war die Charakterisierung plasmachemisch behandelte Graphit-Nanofasern hinsichtlich ihrer Oberflächenfunktionalisierung.

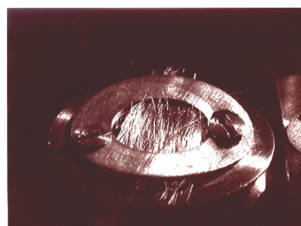
Es hat sich im Verlauf der Untersuchungen herausgestellt, dass bei dieser analytischen Fragestellung die Photoelektronenspektroskopie (XPS) die wichtigste analytische Methode ist, weil mit ihrer Hilfe einerseits die Elemente in der Faseroberfläche quantifiziert werden können, andererseits Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylfunktionen aufgrund der Form des Kohlenstoffsignals (C1s-Linie) unterschieden werden können. Darüber hinaus lässt sich anhand von Tiefenprofilmessungen eine Abschätzung der Dicke der funktionalisierten Schicht machen. Neben der XPS liefern auch andere instrumentelle Methoden wie Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) und IR- und Raman-Spektroskopie wichtige, meist qualitative Hinweise zur Oberflächenfunktionalisierung. Nasschemische Verfahren wie die Säure-Base-Titration können zur Quantifizierung der Säurefunktionen und die Derivatisierung mit Phenylhydrazin zur Bestimmung der Carbonylkonzentration eingesetzt werden.

Tiefenprofile an den funktionalisierten Fasern dienen zur Abschätzung der Dicke der funktionalisierten Schicht. Zum tieferen Verständnis der ablaufenden Prozesse an der Oberfläche der Faser werden außerdem begleitende Untersuchungen mittels REM bei den Mikrofasern und TEM bei den Nanofasern durchgeführt.

1. Methodische Untersuchungen

1.1. Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Ausgedehnte Versuchsreihen dienten dazu, die Art der Mikrofasern-Probenpräparation für XPS-Messungen zu untersuchen. Die VGCF müssen (a) einen guten elektrischen Kontakt mit dem Probenhalter besitzen, um Aufladungen weitgehend zu vermeiden und (b) eine möglichst ebene Oberfläche der zu messenden Faserbündel aufweisen; schließlich soll (c) der Probenhalter keine oder von den Fasern gut zu unterscheidende Signale zum Gesamtspektrum beitragen. Diese Bedingungen werden am besten erfüllt, wenn die Mikrofasern zu kleinen Bündeln gruppiert, auf einer Goldfolie, die vorher im Vakuum durch Argon-Ionenbeschuss gereinigt wurde, präpariert und mit einem Metallring auf dem Halter befestigt werden, wie es unten rechts in Abbildung 1 gezeigt ist. Messungen an einzelnen Fasern lassen sich unter gro-



Mit einem Ring auf vergoldetem Si-Wafer geklemmt.



Als Einzelfaser zwischen Si-Wafer geklemmt, überstehende Fasern gemessen.



Als "Pinsel", an einem Ende mit Al-folie umwickelt, Messung am überstehenden Ende.



An beiden Enden mit Al-Folie umwickelt, Enden unter einen Ring gepresst, gesputterte Goldfolie als Unterlage.

Abb. 1: Möglichkeiten der XPS-Faserpräparation. Ähnliche Versuche wurden auch für die anderen spektroskopischen Methoden durchgeführt.

ßem Zeitaufwand durchführen, wenn die Faser elektrisch kontaktiert frei im Vakuum hängt (s. Abbildung 1).

Für die Messungen an Nanofasern werden diese unter leichtem Druck in ein kleines, flaches Sackloch des Probenhalters gepresst. Die Frage, ob dies eine geeignete Methode der Probenpräparation ist, ließ sich zufriedenstellend mit REM-Aufnahmen beantworten: Das Bild der eingepressten Nanofasern (Abbildung 2) ist vergleichbar mit dem einer nicht gepressten Probe.

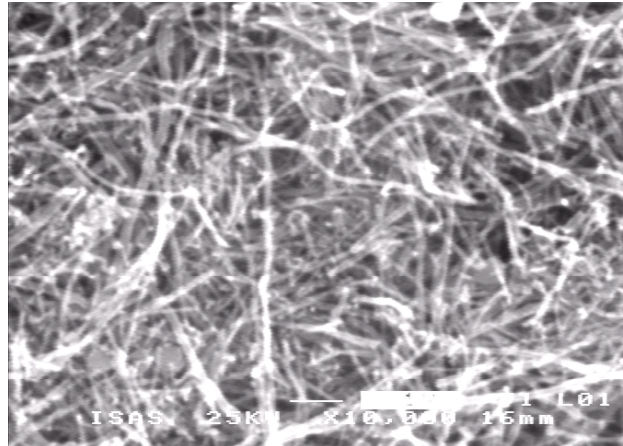


Abb. 2: REM-Bild gepresster Nanofasern

Für die quantitative Erfassung oberflächlich präsenter Spezies wurden Spektren der interessierenden Energiebereiche - C1s, O1s und N1s - aufgenommen. Abbildung 3 zeigt beispielhaft die Bereichsspektren von 60 min lang O₂-plasmabehandelten AG-Mikrofasern (AG = as grown). Die gemessenen Kurven werden nach Untergrundabzug durch Gauß-Kurven gefittet. Die Flächen unter den Fitkurven lassen sich unter Verwendung von Element-Empfindlichkeitsfaktoren in atomare Konzentrationen umrechnen. Solche Empfindlichkeitsfaktoren wurden an geeigneten Substanzen wie Polyethylenglykol (PEG) oder dem Na-Salz der Polystyrolsulfonsäure (PSS) bestimmt (Abbildung 4).

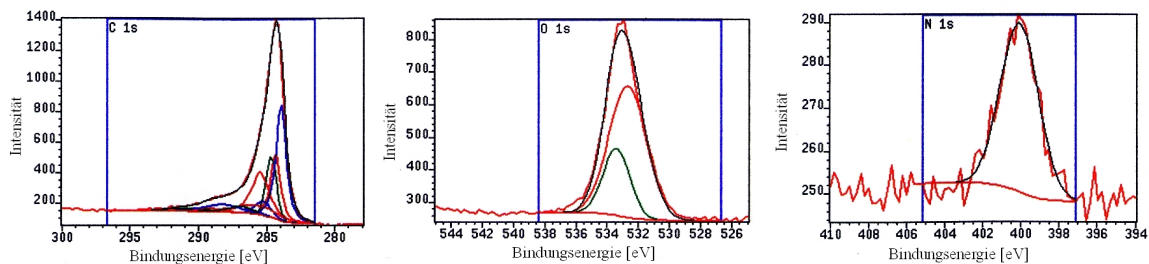


Abb. 3: Peaksynthese der wichtigsten XPS-Spektralbereiche

Die Zuordnung der einzelnen Fitkurven zu bestimmten Bindungszuständen der Elemente gelingt nur durch Vergleich mit anderen Messungen, die an reinen Substanzen erhalten wurden. Es zeigte sich, dass die Bereichsspektren von unbehandelten HT-Mikrofasern (HT = heat-treated) die gleichen sind, wie sie an Grafit erhalten werden. Die weiteren C-Komponenten in den unterschiedlich behandelten HT-Mikrofasern lassen sich durch Vergleich mit Spektren an Polymeren den funktionellen Gruppen -CH_x, -C-OR, -C=O und -COOR (R: -H, -C_nH_m) zu ordnen.

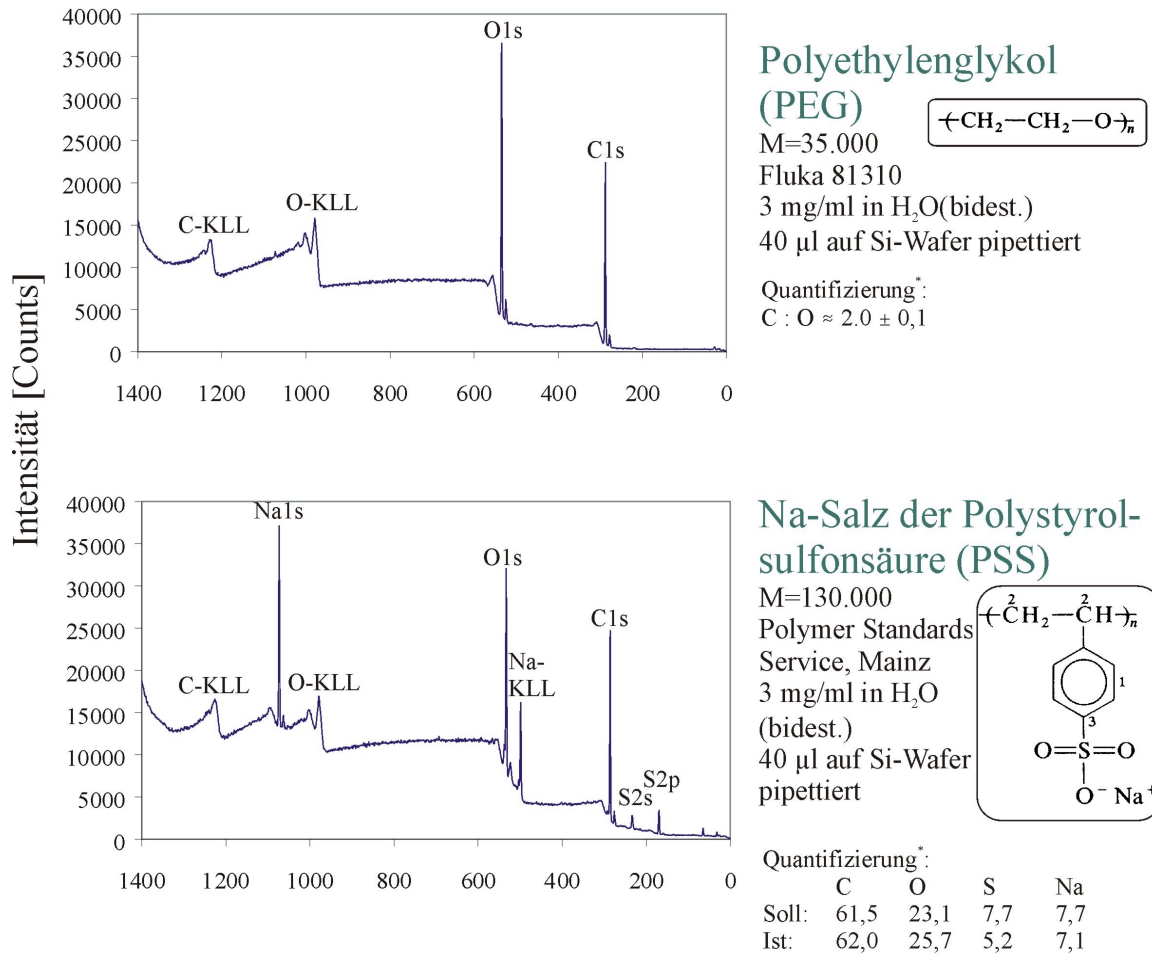


Abb. 4: XPS-Quantifizierung mit Hilfe von Standardsubstanzen

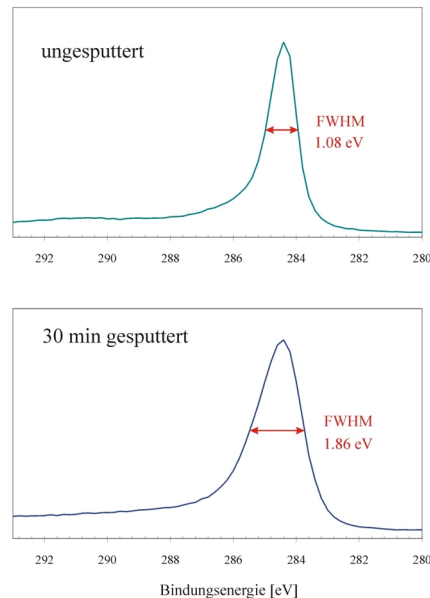


Abb. 5: Änderung der C1s-Linienbreite von Graphit unter Ar⁺-Beschuss

Die C1s-Bereichsspektren der AG-Fasern lassen sich in der obigen Weise durch Gauß-Kurven fitten, wenn eine weitere Komponente hinzugefügt wird. Diese als "grafitartig" bezeichnete Komponente hat nahezu die gleiche energetische Position wie Graphit, jedoch ist ihre

Linie breiter. Da mit Argon gesputterte Graphitoberflächen diese Linie aufweisen, wird angenommen, dass es sich um eine Linie des amorphisierten Graphits handelt (s. Abbildung 5).

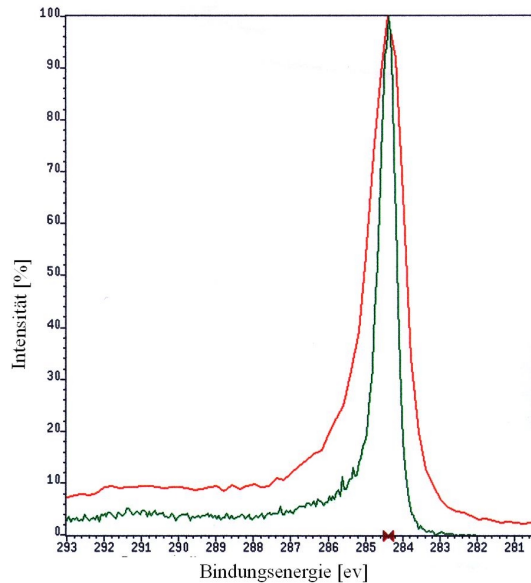


Abb. 6: C1s-Peak vor (rot) und nach (grün) des Röntgen-Monochromators

Durch Aufrüstung des Photoelektronenspektrometers mit einem Röntgen-Monochromator wurde eine energetische Auflösung erreicht, die es ermöglicht, die funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Fasern genauer und mit größerer Sicherheit zu identifizieren. Abbildung 6 zeigt die an Graphit gemessene Kohlenstofflinie, die mit nicht monochromatischer (vor dem Umbau) und mit monochromatisierter (nach dem Umbau) Al $K\alpha$ -Strahlung angeregt wurde. Die volle Linienhalbwertsbreite reduzierte sich von 1,08 eV auf 0,53 eV.

1.2. Sekundärneutralteilchen- Massenspektrometrie (SNMS)

Zur Aufnahme von Intensitäts-Zeit-Profilen ("Tiefenprofilen") mit HF-Plasma-SNMS an unbehandelten Mikrofasern wurden, ähnlich wie bei der XPS-Präparation, dichte VGCF-Faserbündel auf einer Au-Folie mit einer vorgesputterten Cu-Maske befestigt. In der SNMS-Plasmakammer wurde an diese und auch an die im Folgenden beschriebenen Proben diejenige negative Beschleunigungsspannung für die Ar^+ -Primärionen angelegt, mit der an einer massiven, planen Probe unter den gegebenen Plasmabedingungen ein planer Boden des Sputterkraters und damit optimale Tiefenauflösung erreicht wird ("Planspannung", ca. -300V). Die

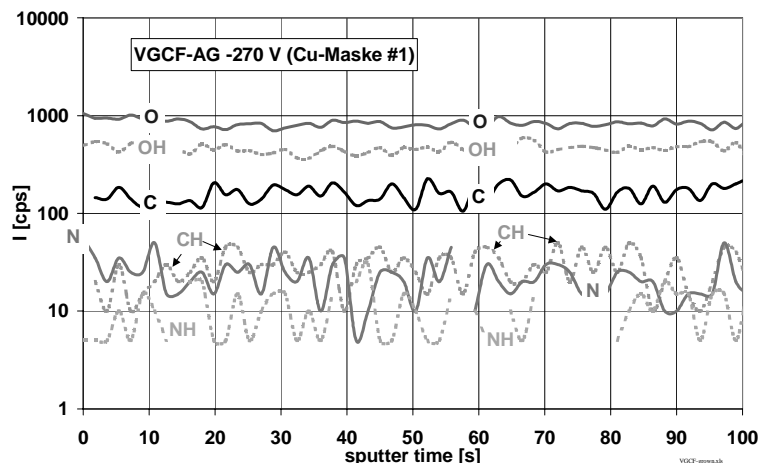


Abb. 7: SNMS-Intensitäts-Sputterzeit-Profile („Tiefenprofile“) an unbehandelten Mikrofaser-Büscheln

nicht orts aufgelösten "Durchschnitts-" Tiefenprofile sind in Abbildung 7 dargestellt.

An der unbehandelten Probe sind keine oberflächlichen Anreicherungen erkennbar, wohl aber hohe O- und OH- Blindwerte, die aus der Plasmagas-Kontamination von einigen hundert ppm H, O und N stammen. Sie wird sowohl in neutraler Form an Probe und Maske adsorbiert als auch in Form von Primärionen, teils atomar, teils molekular (OH^+ , N_2^+ , O_2^+ , CO^+ , NO^+) in das Probenmaterial implantiert und bedurfte einer deutlichen Reduktion. Basierend auf dem Know-how der auch im ISAS betriebenen Glimmentladungs-Massenspektroskopie bot es sich an, dies durch Erhöhung der Ar-Durchflussrate zu bewerkstelligen. Den Erfolg der Maßnahme visualisiert Abbildung 8. Sie zeigt Plasmagas-Massenspektren, die durch eine besondere Einstellung des Ionen-Energieanalysators auf das Plasmapotential erhalten wurden. Das Verhältnis der Plasmagas-Kontamination, vertreten durch ^{16}O als höchstem Peak, zu Ar als Hauptkomponente ist um eine Größenordnung zurückgegangen.

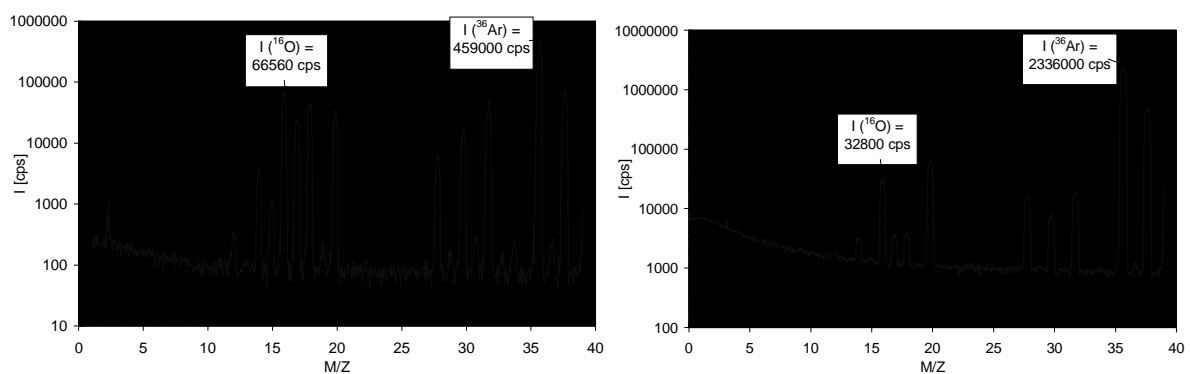


Abb. 8: SNMS-Plasmagas-Massenspektren; links: vor, rechts: nach Erhöhung der Ar-Durchflussrate. Der gegenüber ^{36}Ar ca. 300mal intensivere ^{40}Ar -Peak ist im Plasmagas-Energiefenster nicht messbar. Die unterschiedlich hohen Absolutintensitäten sind u.a. auf die zwischenzeitliche Erneuerung des Multipliers zurückzuführen.

Unter Verwendung von speziell angefertigten, gereinigten Au-Probenmasken wurden danach an hochreinen Glaskohlenstoff-Proben SNMS-Tiefenprofile aufgenommen. Sie entsprechen, von den leichten oberflächlichen O-Anreicherungen abgesehen, weitgehend den in Abbildung 9 dargestellten Ergebnissen an Nanofasern. Der Vergleich mit Abbildung 7 zeigt, dass der gemessene O-Untergrund um eine Größenordnung reduziert werden konnte.

Nanofasern der N3S-C-Serie wurden, ähnlich wie für XPS, zu kleinen Pellets mit ca. 3 mm Durchmesser auf Au-Folie gepresst. Die Au- und ^{36}Ar -Intensitäten in Abbildung 9 weisen auf die erreichte Reproduzierbarkeit und Konstanz der SNMS-Plasmabedingungen hin. Ähnlich wie bei der Glaskohlenstoff-Probe lagen die CH-, N-, NH-, und OH-Intensitäten nahe am Untergrund und wurden daher in Abbildung 9 der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wie weiterhin in Abbildung 9 sichtbar wird, zeigte es sich, dass die erreichte Reduktion des O-Blindwerts als Minimalanforderung zu sehen ist.

Die über die ersten 10-20 s Sputterzeit integrierten O-Intensitäten oberhalb des Untergrunds in den SNMS-Tiefenprofilen der N3S-Serie zeigen einen Trend zu höherem O-Gehalt mit zunehmender Plasma-Behandlungsdauer.

Erfolg versprechend sind die gegenüber XPS sehr kurzen Messzeiten (zu denen allerdings, ähnlich wie bei XPS, Präparations- und UHV-Einschleuszeiten von mehreren Stunden je Fünf-Proben-Magazin hinzu zu rechnen sind).

1.3. IR-Spektroskopie

Obwohl sich funktionelle Gruppen im Allgemeinen sehr gut IR-spektroskopisch analysieren lassen, wird ihr Nachweis bei modifiziertem Kohlenstoff durch den über den gesamten infra-

roten Spektralbereich ausgedehnten hohen Absorptions-/Reflexionsgrad des Kohlenstoffes beeinträchtigt, weil jedes Absorptions- oder Reflexionssignal eines Substituenten auf einem hohen Untergrund registriert wird. Da das Plasma nur an der Oberfläche der Kohlenstoff-Faser angreift, während die IR-Messmethoden eine Schicht im μm -Bereich erfassen, wird die chemische Modifikation mit etwa dem Faktor 10^4 an reinen Mikrofasern verdünnt. Der typische Transmissionsgrad der Banden liegt bei 10^{-4} bis 10^{-3} bei einem Basissignal von $3 \cdot 10^{-3}$. Bei derartig kleinen Transmissionsgraden weisen die Spektren, auch wenn sie bei geringerer spektraler Auflösung und hoher Akkumulationsrate registriert werden, hohes Rauschen und demzufolge kleines Signal/Rausch-Verhältnis auf.

Die Proben wurden mit den diversen Methoden der Infrarot-Transmissions- und -Reflexionstechnik sowie IR-Photoakustik (PAS) untersucht, wobei alle Messungen an derselben Gesamtprobe, aber an unterschiedlichen Stellen mehrmals wiederholt wurden.

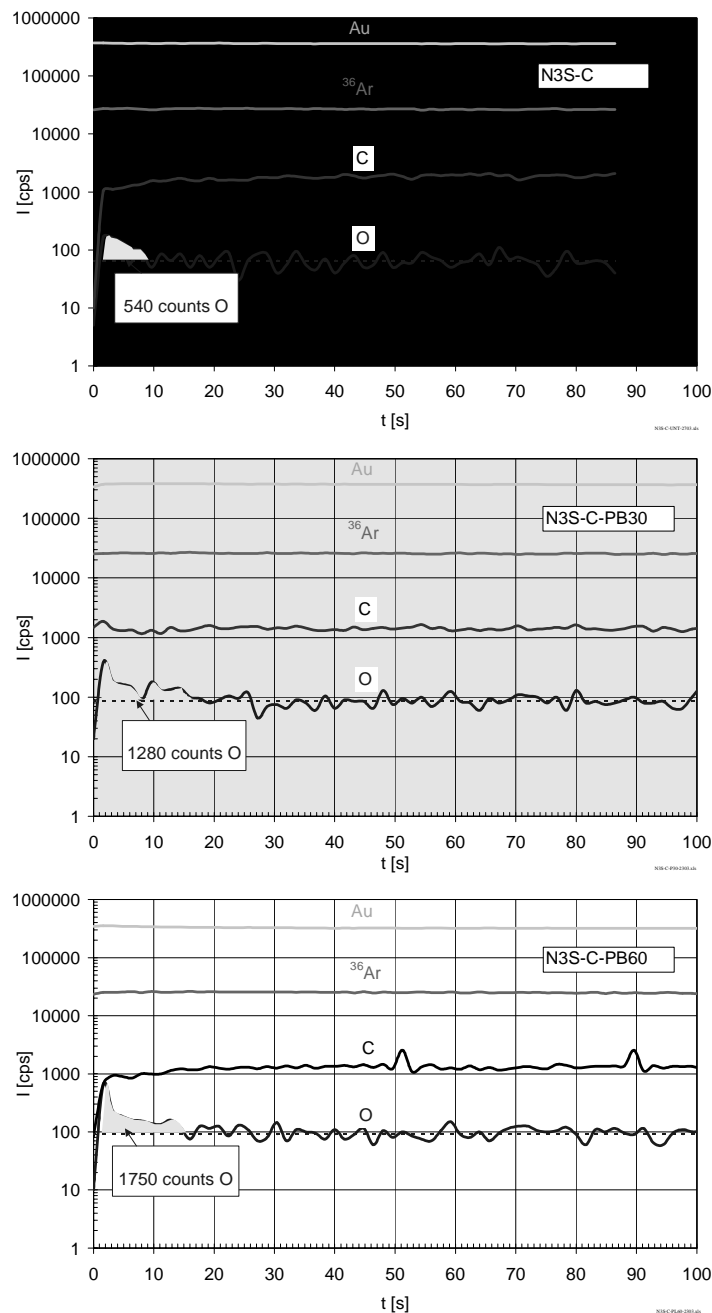


Abb. 9: Tiefenprofile an Nanofasern; oben: unbehandelt, Mitte: 30 min, unten: 60 min O_2 -Plasma. Die Zahlenangaben an den blau eingefärbten Flächen geben integrierte O-Intensitäten oberhalb des Untergrunds an.

Bei der Auswahl der Messmethode ist zunächst immer eine Transmissionsmessung zu bevorzugen, da diese Spektren am leichtesten zu interpretieren sind. Als Mikromethode erfordert die IR-Transmissionsspektroskopie nur kleinste Probenmengen und erlaubt damit Homogenitätsüberprüfungen. Auf die konventionelle Presslingstechnik wurde nach kurzer Zeit ganz verzichtet, da bei den beschriebenen kleinen Transmissionssignalen die Gefahr des Einschleppens von Spurenverunreinigungen durch das Matrixmaterial zu groß ist. Ein Methodenvergleich von Mikro-(μ -)Transmission, Photoakustik (PAS), Reflexion mit diffus reflektierter Strahlung (DRIFT) und abgeschwächte Totalreflexion (ATR) wird am Beispiel der Untersuchung der Nanofaser N3S-D-PB30 in Abbildung 10 dargestellt. Es wurden jeweils neue Proben aus ein und derselben Nanofaser-Präparation genommen. Die mit Mikro-Transmission nachgewiesenen funktionellen Gruppen lassen sich weder durch ATR noch durch diffuse Reflexion nachweisen, nicht einmal mit dem für Kohlenstoffproben besonders geeigneten photoakustischen Detektor. Dieses Ergebnis zeigt, dass mit den verschiedenen Methoden der IR-Spektroskopie keine eindeutigen Aussagen über das Vorhandensein von funktionelle Gruppen erhalten werden kann.

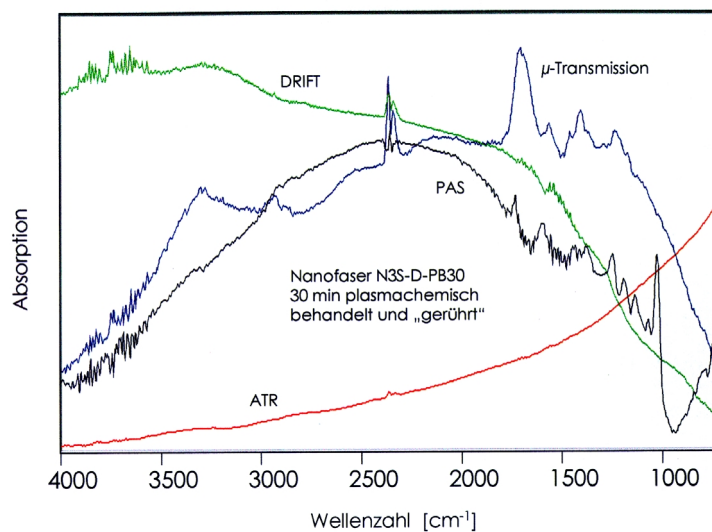


Abb. 10: IR-Methoden-Vergleich mit einer 30 min lang Plasma-behandelten Nanofaser, jeweils neue Probennahme. Zum besseren Vergleich Darstellung in Absorption; die Ordinatenskala ist linear, aber nicht für alle Methoden gleich.

DRIFT: Reflexion mit diffus reflektierter Strahlung

μ -Transmission: Mikro-Transmission, Bandenzuordnung s. Abb. 19, Abschnitt A2.1.2

PAS: IR-Photoakustik

ATR: Abgeschwächte Totalreflexion

Nur mit Mikro-Transmission ist eine chemische Modifikation der Probe nachzuweisen

1.4. Raman-Spektroskopie/ Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

An einzelnen Mikrofasern sowie an Nanofaser-Agglomeraten wurden Raman-Spektren aufgenommen. SERS wurde nur an Mikrofasern durchgeführt. Alle Raman-Spektren zeigen bislang keine erkennbare Struktur (vgl. Abbildung 11). Dies gilt auch für den Bereich der breiten "D"- und "G"-Banden (vgl. Abbildung 12) bei ca. 1350 und 1600 cm^{-1} , die für Diamant (sp^3) bzw. Grafit (sp^2) charakteristisch sind. SERS-Messungen hingegen, d.h. Raman-Spektroskopie an Ag-bedampften Fasern, auf denen die Metallinseln die Wechselwirkung des elektromagnetischen Wechselfeldes mit oberflächennahen Oszillatoren verstärken, erfüllten diese Erwartungen. Abbildung 12 zeigt einen Vergleich von SERS-Spektren an verschiedenen vorbehandelten AG-Mikrofasern: unbehandelt, in konz. HNO_3 /Wasser und im O_2 -Plasma geätzt. Die deutlichsten Signale zeigt die HNO_3 -behandelte Probe, während nach der Plasmabehandlung das ohnehin wenig intensive Signal der unbehandelten Faser noch schwächer erscheint. Diese zunächst unerklärlichen Befunde legen es nahe, die Ag-Bedeckung der Fasern systema-

tisch zu überprüfen.

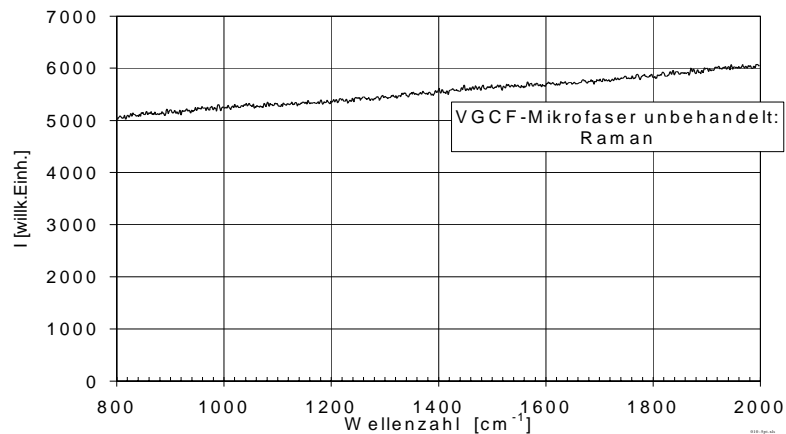


Abb. 11: Raman-Spektrum einer unbehandelten Mikrofaser

Das Verhältnis der Flächen I_D/I_G unter den D- und G-Peaks in konventionellen Raman-Spektren - d.h. die Bindungsstruktur im Faservolumen - sollte mit der mit XPS gemessenen oberflächennahen O-Konzentration $c_O(\text{XPS})$ korrelieren. Eine lineare Korrelation ist allerdings nicht erkennbar. Die Reproduzierbarkeit von Einzelmessungen an ein und demselben Faser-Batch erscheint, wie das Beispiel der unbehandelten Fasern ("wie erhalten" in Abbildung 13) zeigt, gegeben. Bereits bei der in HCl/Wasser gewaschenen Faserprobe und insbesondere bei den plasmabehandelten Proben ist dies jedoch nicht mehr der Fall.

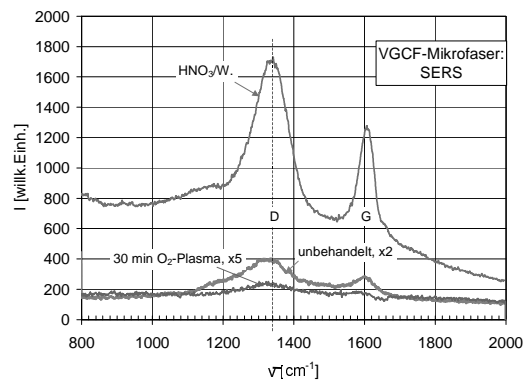


Abb. 12: SERS-Spektren an einzelnen AG-Mikrofasern nach unterschiedlicher Behandlung: 10h konz. HNO_3 90°C/Waschen in Wasser, unbehandelt, 30 min O_2 -Plasma (F1AG-Serie)

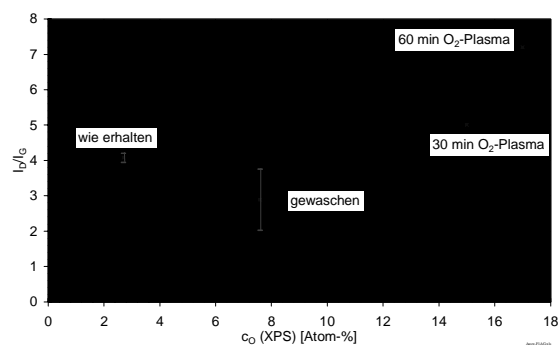


Abb.13: Auftragung der SERS-Intensitätsverhältnisse der D- und G-Banden über den mit XPS bestimmten, oberflächennahen O-Konzentration; Probe: F1AG

2. Analyse plasmachemisch erzeugter Modifikationen

2.1. Mikrofasern.

2.1.1. XPS

Abbildung 14 zeigt jeweils vier typische Übersichtsspektren, die an AG- bzw. HT-Mikrofasern aufgenommen wurden, und zwar (von oben nach unten) unbehandelt, zur Beseitigung von Metallresten in HCl/H₂O gewaschen, sowie 30 min und 60 min plasmabehandelt.

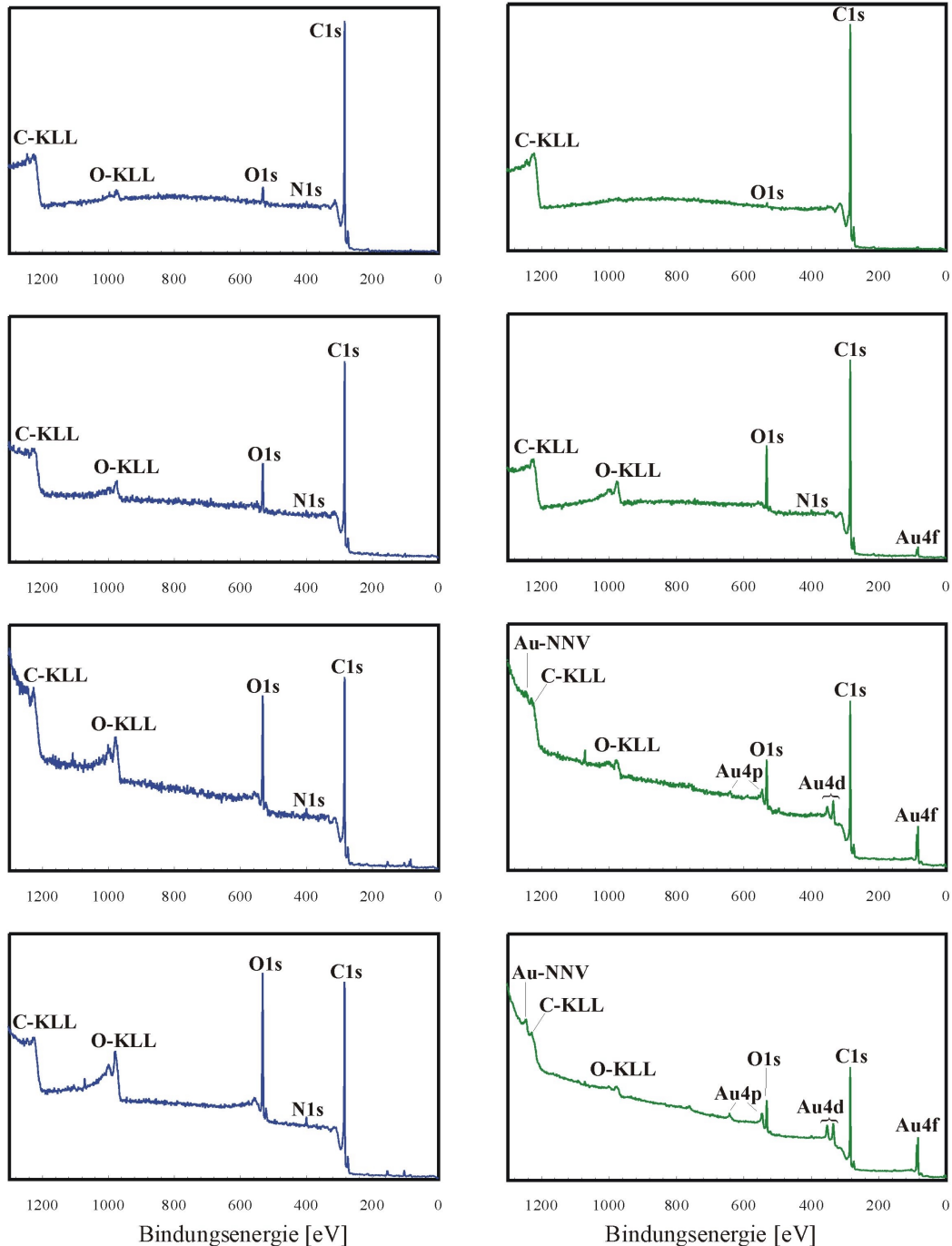


Abb. 14: XPS-Spektren einer Reihe von unterschiedlich vorbehandelten AG- (links) und HT-Mikrofasern (s.Text)

Die unbehandelte AG-Mikrofaserprobe weist einen geringen Sauerstoffanteil an der Oberfläche auf, der durch Waschen verstärkt wird. Plasmabehandlung bewirkt erwartungsgemäß

eine Zunahme des Sauerstoffanteils (Tabelle 1).

Tabelle 1 XPS-Ergebnisse für AG-Mikrofasern

Probe	Atomare Konzentration in %							
	Grafit	grafit-artig	CH _x	C-OR*	C=O	COOR*	O	N
	[284,5]	[284,5]	[285,0]	[286,5]	[287,8]	[290,0]		
Wie erhalten	70	12	9	3	< 1	2,5	2,5	~1
Gewaschen	60	11	10	6	~ 1	3	8	< 1
30 min plasmabehandelt	50	9	16	6.5	< 0,5	5	15	1,5
60 min plasmabehandelt	33	9	26	7	1	5	17	1,5

Tabelle 2 XPS-Ergebnisse für HT-Mikrofasern

Probe	Atomare Konzentration in %						
	Grafit	CH _x	C-OR*	C=O	COOR*	O	N
	[284,5]	[285,0]	[286,3]	[288,0]	[289,1]		
Wie erhalten	99	-	-	-	-	< 1	< 0,5
Gewaschen	70	9	7	3	1	9	< 1
30 min plasmabehandelt	60	19	7	2	2	9	1
60 min plasmabehandelt	57	23	6	1,5	2	10	1

* R: -H, -C_nH_m. In eckigen Klammern sind die mittleren Energien für die Fit-Kurven in eV angegeben.

Wie bereits beschrieben, ließen sich die C1s-Peaks in den XPS-Spektren residuenfrei aus den Komponenten für elementaren, C-OH-, C=O- und COOH-Kohlenstoff synthetisieren. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung kann aus dem Vergleich der Konzentrationen der sauerstoffhaltigen C-Komponenten (C1s-Peak) und mit der des Sauerstoffs selbst (O1s-Peak) abgeschätzt werden und beträgt ca. 15%.

Durch Plasmabehandlung ließen sich bei den AG-Mikrofasern oberflächennahe O-Gehalte von 15-17% erzielen, woran die COOR- und C=O-Gruppen den entscheidenden Anteil hatten. Bei den HT-Mikrofasern (s. Tabelle 2) hingegen bewirkte die Plasmabehandlung nur leichte Verschiebungen zwischen den mit jeweils 1-3 mol-% recht geringen C=O- und COOR-Gehalten. Eine Erklärung für diesen Unterschied zwischen den Fasertypen könnte in der höheren Reaktivität und besseren Permeabilität des wie gewachsenen, d.h. massiv amorphen Materials liegen, das durch das O₂-Plasma immer bis zu einer Tiefe oxidiert wird, die der Analysentiefe von XPS (wenige nm) zu entsprechen scheint. Auf den weitestgehend grafitisierten HT-Mikrofasern scheint sich die CO_x-Speziesbildung hingegen auf die obersten Atomlagen zu beschränken, während der Erosionseffekt ihre Nachbildung auf niedrigem Niveau hält – das „dynamische Gleichgewicht“ zwischen Oberflächenoxidation und –erosion erfasst einen erheblich geringeren Tiefenbereich.

Auch an der Abnahme des Grafit-Anteils und der Zunahme von CH_x-Gruppen (Tabellen 1 und 2) erkennt man, dass die oberflächennahen Schichten durch die Plasmabehandlung deutlich verändert wurden. Demgegenüber nimmt die Konzentration von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen mit der Plasma-Behandlungsdauer bei beiden Probenotypen nicht ausgeprägt zu. Ein Unterschied zwischen ihnen besteht wiederum darin, dass sich auf AG-Mikrofasern größere Anteil an Carboxylgruppen bilden als auf den HT-Mikrofasern.

2.1.1. IR-Spektroskopie

Reflexionsmessungen an Mikrofasern zeigen Unterschiede zwischen AG- und HT-Fasern (Abbildung 15). Der hohe Grafitanteil der HT-Fasern ist durch seine spiegelnde Reflexion bei 1600 cm⁻¹ zu erkennen.

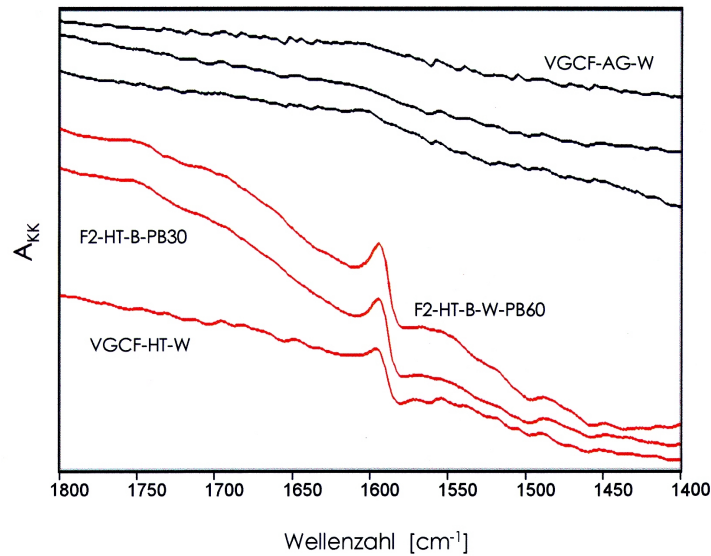


Abb. 15: Spiegelnder Anteil (nach Kramers-Kronig-Transformation) im IR-Reflexionsspektrum
 Oben: AG-Mikrofaser an 3 verschiedenen Stellen der selben Probe gemessen.
 Unten: HT-Mikrofasern, 30 min und 60 min plasmabehandelt. Das Signal bei 1600 cm^{-1} zeigt Grafit an.

2.2. Nanofasern

Da sich bei der Verarbeitung der plasmabehandelten Fasern in Polymermatrices herausgestellt hat, dass Nanofasern im Vergleich zu Mikrofasern zu geeigneteren Eigenschaften des Verbundwerkstoffes führen, wurden in der zweiten Hälfte ausschließlich Nanofasern plasmabehandelt, so dass Analysen fortan nur an Nanofasern durchgeführt wurden.

2.2.1. TEM-Aufnahmen

Abbildung 17 zeigt ein TEM-Bild einer plasmachemisch behandelten Nanofaser. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich um eine *Nanotube (NT)* handelt, die einen äußeren Durchmesser $G \approx 100\text{ nm}$, einen inneren Durchmesser $R \approx 75\text{ nm}$ und dementsprechend eine Wandstärke $W \approx 12\text{ nm}$ besitzt. Die Dreischichtung der Wandstärke ist deutlich zu erkennen, die innere Zone weist eine radial-kristalline Struktur der Dicke $K \approx 7\text{ nm}$ auf, gefolgt von einer nicht orientierten kristallinen Struktur der Dicke $A \approx 3\text{ nm}$, die ihrerseits von einer amorphen Schicht der Dicke $S \approx 1\text{ nm}$ abgedeckt wird. Die Gesamtdicken G der Fasern variieren zwischen etwa 50 und 150 nm.

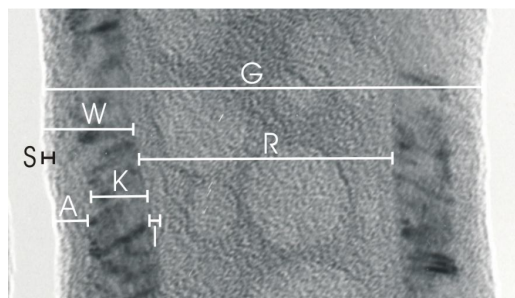


Abb. 17: Ausschnitt einer TEM-Aufnahme einer plasmabehandelten Nanofaser

2.2.2. IR-Spektroskopie

Bei den unter diskontinuierlichem Röhren behandelten Nanofasern (N3S-D-Serie) sind mit der Mikro-Transmission eindeutig funktionelle Gruppen zu erkennen, die von der Plasmabehandlung herrühren (Abbildung 16). Eine eindeutige Zuordnung dieser Banden zu O- und/oder N-haltigen Gruppen ist allerdings ohne XPS-Messungen nicht möglich. Die Mikro-Transmissionmessungen zeigen erwartungsgemäß, dass die Präparationsweise nicht zu einer Probenhomogenität im Sub-mm²-Bereich der untersuchten Fläche führen kann, und erweisen sich so als ein brauchbares Mittel zur qualitativen Überprüfung der Plasmabehandlung.

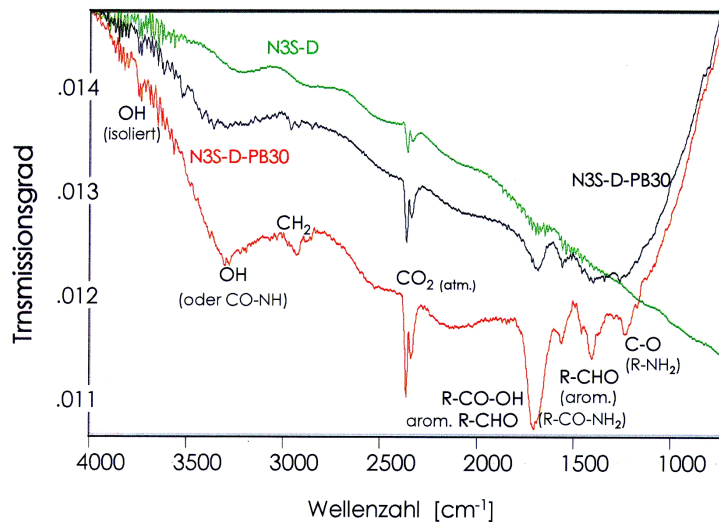


Abb. 16: Mikro-Transmissionsspektren einer unbehandelten (N3S-D) bzw. von zwei Stellen einer 30 min lang plasmabehandelten und gerührten Nanofaserprobe (N3S-D-PB30). Interpretation: Nach Bandenlage und Zuordnung der Streck- (um 3300 cm⁻¹) und Deformations-schwingungen (1800 cm⁻¹ bis 1100 cm⁻¹) kommen CO-NH und/oder CO-H C-OH-haltige Substituenten in Frage. Da die Behandlung im Sauerstoff-Plasma erfolgte, sind nur die O-haltigen plausibel.

2.2.3. Photoelektronenspektroskopie

Den Einfluss der plasmachemischen Behandlung der Graphitfasern auf die Oberfläche zu charakterisieren bedeutet, die Art und Menge der kovalenten Seitenwandfunktionalisierung zu bestimmen. Hierbei werden kleine Mengen der zu untersuchenden Nanofasern zu Pellets (Durchmesser: 3 mm, Dicke: 1,5 mm, Gewicht: ≈ 20 mg) gepresst, diese sodann ins Spektrometer geschleust und von ihnen sowohl so genannte *wide-scan*-Spektren als auch *narrow-scan-1s*-Spektren für die drei Elemente C, O und N aufgenommen. Diese für die unbehandelten Nanofasern entwickelte Technik hat sich bewährt und wird nun auf alle Fasern angewendet. Abbildung 18 zeigt die *Narrow-scan-1s*-Spektren, die von einer unter folgenden Plasmabedingungen funktionalisierten Graphitfaser stammen: Gasfluss für O₂: 10 sccm, für Ar: 20 sccm; Gasdruck: 50 mbar; Plasmaleistung: 50 W; Behandlungszeit: 1,5 - 2 min; Probenahme: Rohrwandung.

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Sensitivitätsfaktoren ergeben sich aus den Signalintegralen direkt die Gehalte an C, O und N in der Faseroberfläche. Durch Anpassung von sechs Komponenten an den Kurvenzug des Spektrums erhält man eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenem und konstruiertem Spektrum, so dass aufgrund der unterschiedlichen Energien der Komponenten die Strukturbausteine unterschieden werden können.

Zur Beurteilung der Konsistenz der Ergebnisse wurden die anhand der C1s-Linie bestimmten Sauerstoffgehalte mit den direkt über die O1s-Linie bestimmten Werten verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die über zwei unterschiedliche Wege bestimmten Sauerstoffgehalte sehr gut korrelieren (Abb. 19).

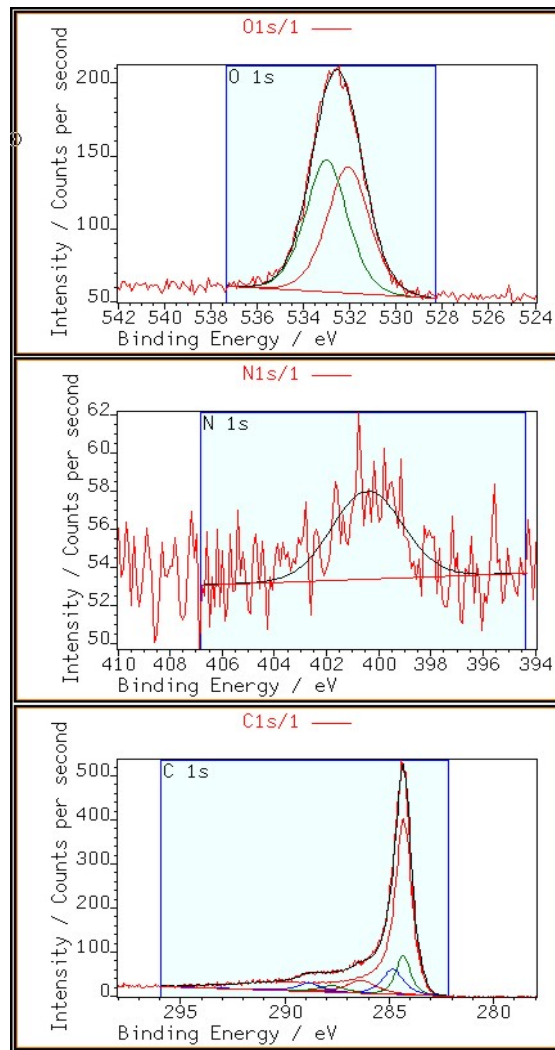


Abb. 18: Narrow-scan-Spektren für die 1s-Bereiche der Elemente C, O und N

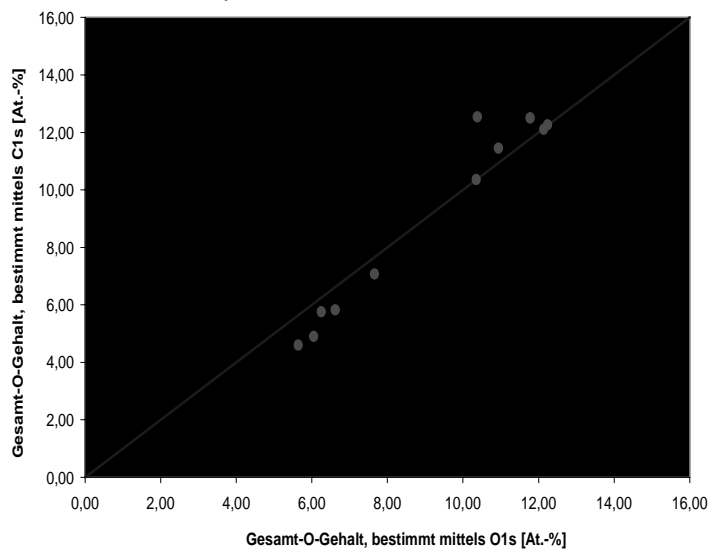


Abb. 19: Vergleich der Sauerstoffgehalte (NTJ-Serie, O₂-Plasma, Leistung: 10, 30, 50, 100 W)
Während der XPS-Messungen könnte die Gefahr bestehen, dass sich die Nanofasern durch die energiereiche Röntgenstrahlung erwärmen und dadurch ein Teil des Sauerstoffs der

Faseroberfläche desorbiert wird, was zu Minderbefunden führen würde. Obwohl bei leitenden Proben eine Desorption äußerst selten beobachtet wird, wurde überprüft, ob getemperte Nanofasern eine Änderung des Sauerstoff-Gehalts aufweisen. Dazu wurden die Proben unter Argon bei verschiedenen Temperaturen für mehrere Stunden getempert und unmittelbar darauf ins XPS-Spektrometer gebracht, um den Sauerstoff-Gehalt in der Oberfläche erneut zu messen. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse für drei verschiedene Faserproben zusammengefasst. Es ist zu beobachten, dass der Sauerstoff-Gehalt in der Oberfläche durch das Tempern abnimmt. Misst man jedoch das Tiefenprofil der Faser, so ist zu beobachten, dass bei Berücksichtigung der Summe der Messpunkte über das gesamte Tiefenprofil der Sauerstoffgehalt auch nach dem Tempern nicht verändert ist. Offensichtlich diffundiert der Sauerstoff durch das Tempern teilweise in tiefere Oberflächenschichten, entzieht sich jedoch keinesfalls der Bestimmung durch irreversible Desorption.

Tabelle 4 Desorption von Sauerstoff (NTJ-Serie, O₂-Plasma)

Serie	Leistung [W]	Dauer	Temperatur [°C]	X _O [At.-%] an der Oberfläche	Σ X _O [At.-%] bis 2500 s Sputterzeit
NTJ-3	10	30 s	-	5,8	0,92
			140	2,6	0,75
	10	15 min	-	9,9	1,22
			140	7,0	1,45
NTJ-1	30	50 s	-	6,6	1,17
	30	50 s	100	2,8	1,13
	30	50 s	180	2,9	1,10

Zur Messung von Tiefenprofilen wird die Faserprobe im XPS-Spektrometer mit Argonionen beschossen, wodurch wenige Nanometer dicke Schichten abgetragen werden. An jede Sputterphase schließt sich eine XPS-Messung an, so dass die Elementgehalte in Abhängigkeit von der Sputterzeit gemessen werden können. In Abbildung 20 ist die Tiefenverteilung des Sauerstoffs für drei Faserproben dargestellt, die bei unterschiedlichen Plasmaleistungen behandelt wurden.

Auffällig ist, dass unabhängig von der eingestellten Leistung bei der Plasmabehandlung bereits nach einer Sputterzeit von ca. 750 Sekunden ein konstantes Niveau erreicht wird. Ähnliche Tiefenprofile waren für alle untersuchten Faserproben zu beobachten. Diese Beobachtung spricht für eine sehr dünne sauerstofffunktionalisierte Oberflächenschicht.

In Abbildung 21 ist der Einfluss der Behandlungsdauer im Plasma auf die Sauerstofffunktionalisierung der Oberfläche illustriert, wobei die obere Darstellung alle Messpunkte von 0 bis 60 Minuten umfasst, während unten zur Veranschaulichung der Teil von 0 bis 10 Minuten vergrößert dargestellt ist. Die einzelnen Messpunkte wurden aus dem Integral der Sauerstoffgehalte über das gesamte Tiefenprofil bis zum Sättigungswert erhalten. Messpunkte, die mit gleichen Zahlen versehen sind, stehen für den Sauerstoffgehalt von gleichen getemperten Proben, wobei der jeweils niedrigere Wert dem tatsächlichen Sauerstoffgehalt entspricht, während der höhere Wert das Bruttosauerstoffsignal ist, das aufgrund einer Kontamination mit Siliciumdioxid erhöht ist. Anhand des Siliciumsignals im XPS-Spektrum lässt sich dieser Beitrag jedoch quantifizieren, so dass der korrekte Sauerstoffgehalt berechnet werden kann. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass man unabhängig von der Leistung während der Plasmabehandlung bereits nach ca. 3 Minuten eine Sättigung erreicht, so dass eine weitere Fortsetzung der Plasmabehandlung zu keiner Erhöhung der Sauerstofffunktionalisierung der Faseroberfläche führt.

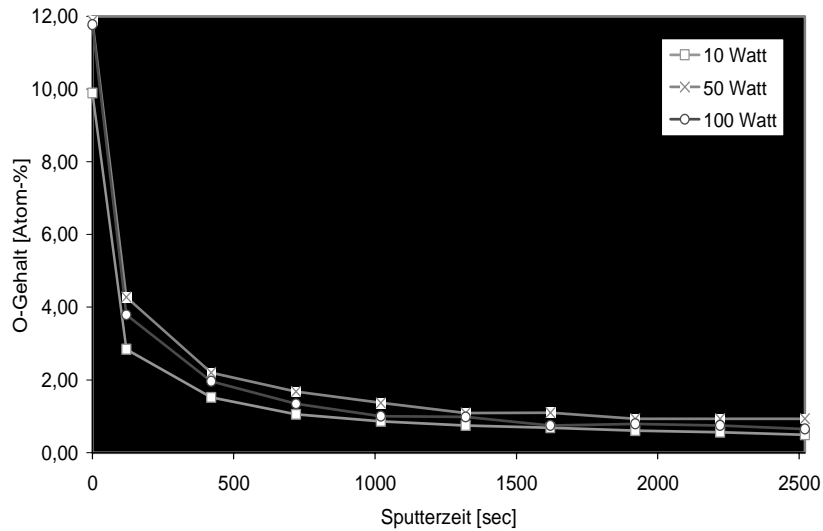


Abb. 20: Tiefenprofile an Nanofasern (NTJ-Serie, O₂-Plasma, Behandlungsdauer: 15 min)

Die Unabhängigkeit der Sauerstofffunktionalisierung von der Leistung ist in Tabelle 5 dargestellt. Der Sauerstoff-Gehalt in der Oberfläche steigt bei einer Erhöhung der Leistung von 10 auf 100 W kaum an. Dieser Trend ist sowohl für die Probe zu beobachten, die 30 Sekunden im Plasma war, als auch für jene, die eine Verweildauer von 15 Minuten hatte.

Als Schlussfolgerung aus der Bestimmung des Sauerstoff-Gehalts in der Faseroberfläche mittels XPS ist festzuhalten, dass eine Behandlungsdauer von ca. 3 Minuten bei einer Leistung von 30 Watt völlig ausreicht, um die gewünschte Sauerstofffunktionalisierung der Faseroberfläche zu erreichen.

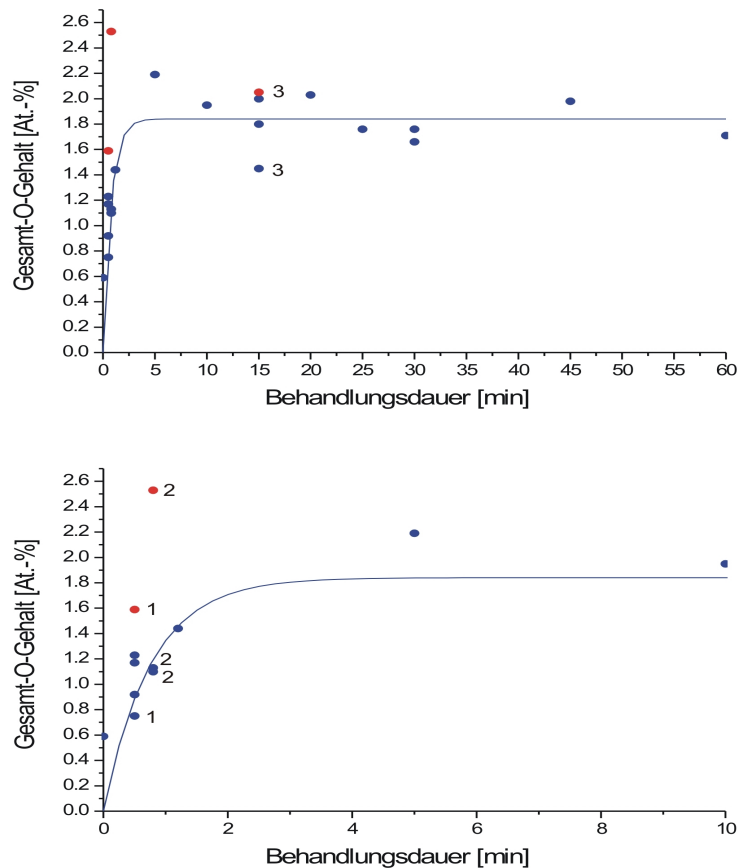


Abb. 21: Sauerstoff-Gehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (NTJ-Serie, O₂-Plasma, Leistung 10, 30 50 W)

Tabelle 5 Sauerstoff an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Leistung und Behandlungsdauer (NTJ-Serie, O₂-Plasma)

Leistung [W]	X _O [At.-%]	
	30 s	15 min
10	5,8	9,9
30	6,6	-
50	?	11,6 / 11,9
100	7,1	11,8

Die bereits beschriebene Anpassung von 5 Komponenten an den Kurvenzug des Spektrums ermöglicht eine genauere Betrachtung der chemischen Veränderungen an der Faseroberfläche während der Plasmabehandlung. Man kann Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen voneinander unterscheiden. Betrachtet man die Verteilung der drei Strukturbausteine in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer im Plasma, so ist festzustellen, dass mit zunehmender Behandlungsdauer der Gehalt an Carbonylfunktionen nahezu konstant bleibt, während der Gehalt an Carboxyl auf Kosten von Hydroxyl zunimmt. Dieser Effekt ist auch im Zeitintervall zwischen 15 und 60 Minuten zu beobachten, obwohl die Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff zu diesem Zeitpunkt bereits erreicht ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Funktionelle Sauerstoff-Gruppen (NTJ-Serie, O₂-Plasma), auf 100% normiert, in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer

funktionelle Gruppen	X _C [At.-%]			
	0,5 - 1,2 min	15 - 60 min		
C-OH	54 ± 3	42 ± 3		
C=O	27 ± 2	27 ± 2		
COOH	19 ± 4	31 ± 3		
	15 min	30 min	45 min	60 min
C-OH	44	44	42	37
C=O	28	28	27	28
COOH	28	28	31	35

Aufgrund der energetischen Lage ist allerdings nicht zu unterscheiden, ob es sich um eine Hydroxylgruppe oder um eine Ätherbindung handelt, bzw. um eine Carboxylgruppe oder um eine Esterbindung. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse einer hoch sauerstoff-funktionalisierten Nanofaser wiedergegeben.

Tabelle 7 Gehalte, die an der Oberfläche einer plasmachemisch behandelten Nanofaser bestimmt wurden.

Elementlinie: funktionelle Gruppe		Gehalt [At.-%]
C1s: Grafit		60,3
C1s: -C-C-		8,4
C1s: -C-H		7,6
C1s: -C-OH	Hydroxylgruppe	5,4
C1s: -C-O-C-	Ätherbindung	
C1s: -C=O	Carbonylgruppe	2,3
C1s: -COOH	Carboxylgruppe	2,8
C1s: -CO-O-C-	Esterbindung	
O1s		12,3
N1s		0,9

Zur Unterscheidung kann die Konsistenz der Ergebnisse herangezogen werden, da die Summe der mittels der C1s-Linien bestimmten Sauerstoffgehalte X_i mit dem aus der O1s-Linie direkt bestimmten Sauerstoffgehalt übereinstimmen muss. In Abbildung 22 ist die Summe

$$X(\text{C-O}) = X_1(\text{C-OH}) + X_2(\text{C=O}) + X_3(\text{CO-O-C})$$

gegen den Sauerstoffgehalt $X(\text{O})$ aufgetragen und die Regressionsanalyse führt zu der Geradengleichung $X(\text{C-O}) = 1,03 X(\text{O}) - 2,1$. Die obige Summe bedeutet, dass keine Carboxylgruppen existieren. Auf der anderen Seite zeigt ein schnelles Experiment, bei dem 20 mg plasmabehandelter Grafitfasern in 20 mL Wasser mit pH 7 gegeben werden, dass der pH-Wert auf unter 5 sinkt. Die Konsistenz der Ergebnisse lässt es nur erreichen, wenn Hydroxylgruppen, Ätherbindungen, Carbonyl- und Carboxylgruppen existieren, also

$$X(\text{C-O}) = a \cdot X_1(\text{C-OH}) + (1-a) \cdot \frac{1}{2} \cdot X_1(\text{C-O-C}) + X_2(\text{C=O}) + 2 \cdot X_3(\text{COOH}),$$

wobei a Werte zwischen 0,5 und 1 annimmt und den relativen Anteil an Hydroxylgruppen zu Ätherbindungen angibt.

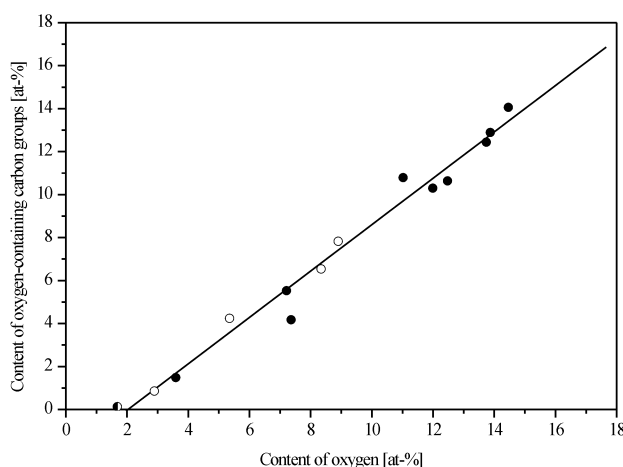


Abb. 22: Vergleich der Sauerstoffgehalte, bestimmt aus den Sauerstoffsignalen und aus den Kohlenstoffsignalen der sauerstoffhaltigen Komponenten (○: CO_2/Ar -Plasmabehandlung, ●: O_2/Ar Plasmabehandlung).

Die obigen Ergebnisse zeigen überdeutlich, dass es notwendig ist, sie durch andere, ursprünglich nicht geplante Untersuchungen abzusichern, d.h. die quantitative Bestimmung der funktionellen Gruppen mit anderen Methoden.

2.3. Chemische Methoden

In der folgenden Tabelle sind mögliche chemische Methoden aufgelistet, mit denen im Prinzip die verschiedenen funktionellen Gruppen detektiert werden können.

Reaktion mit ...	Detektion durch ...	Gehalt von ...
NaOH	Potentiometrische Titration mit HCl	Carboxylgruppen und Phenole
Na_2CO_3	Potentiometrische Titration mit HCl	Carboxylgruppen
$\text{NH}_2\text{-NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot(\text{NO}_2)_2$ [2,4-Dinitrophenylhydrazin] bzw. NH_2OH [Hydroxylamin]	UV/Vis-Spektroskopie von $\text{NH}_2\text{-NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot(\text{NO}_2)_2$ bzw. NH_2OH	Carbonylgruppen
D_2O	Infrarot-Detektion von H_2O während der Verbrennung	Phenole, Carboxyl- und Hydroxylgruppen

2.3.1. Titration

Die sauer reagierenden, funktionellen Gruppen (Carboxylgruppen und Phenole) wurden durch Messung der Abnahme von NaOH einer wässriger Suspension der Fasern bei der Titration mit HCl bestimmt. Abbildung 23 zeigt die Konzentration an H^+ in einer Suspension in 10^{-3} molarer NaOH-Lösung, aufgetragen gegen den mittels XPS bestimmten Sauerstoffgehalt.

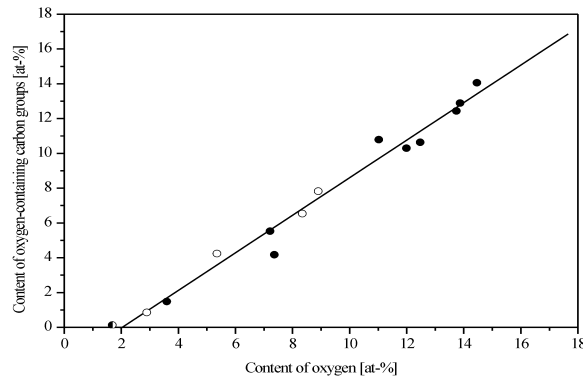


Abb. 23: Konzentration an H^+ in einer wässrigen Suspension von Nanofasern versus XPS-Sauerstoffgehalt (\circ : CO_2/Ar -Plasmabehandlung, \bullet : O_2/Ar Plasmabehandlung).

Die Gehalte für diese Gruppen stehen in gutem Einklang mit den mittels XPS erzielten Ergebnissen, wenn man annimmt, dass die funktionelle Schicht in der Größenordnung einer monomolekularen Schicht liegt. Diese Annahme wird gestützt (1) durch das Ergebnis, dass der Sauerstoffgehalt bei einem Tiefenprofil nach wenigen Nanometern auf sehr niedrige Werte abfällt, und (2) es noch nicht gelungen ist, funktionelle Schichten herzustellen, bei denen ein höherer Sauerstoffgehalt als ca. 14 At.-% mit XPS gemessen wurde. (Der letztgenannte Befund bedeutet, dass bei einer vollständigen Bedeckung der Faseroberfläche mit einer monomolekularen Schicht funktioneller Gruppen aufgrund der Dimensionen der Nanofasern und aufgrund der Informationstiefe bei XPS der genannte Wert von 14 % ein Maximalwert für den Sauerstoffgehalt darstellt.)

Abschließend lässt sich sagen, dass die Titration ein probates Mittel ist, die Carboxylgruppen und Phenole quantitativ zu bestimmen.

2.3.2. Derivatisation der Carbonylgruppen

Zur quantitativen Bestimmung der Carbonylgruppen wird die Abnahme von Dinitrophenylhydrazin (DNPH), die durch die Reaktion mit Carbonylgruppen entsteht, mittels UV/Vis-Spektroskopie gemessen.

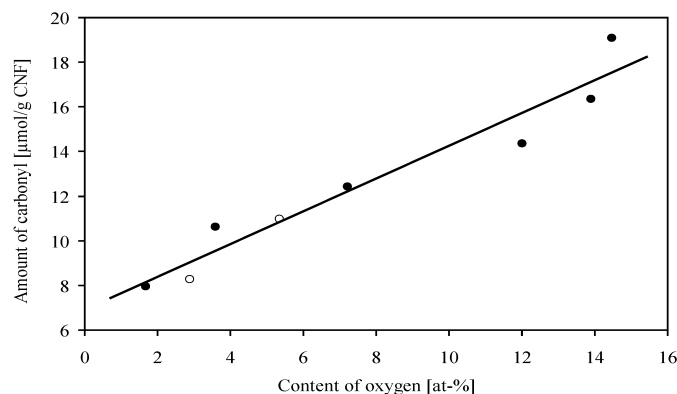


Abb. 24: Gehalt der Carbonylgruppen, bestimmt durch Derivatisation mit DNPH, versus XPS-Sauerstoffgehalt (\circ : CO_2/Ar -Plasmabehandlung, \bullet : O_2/Ar Plasmabehandlung).

Die Ergebnisse korrelieren gut mit den mittels XPS bestimmten atomaren Sauerstoffgehalten (siehe Abb. 24), jedoch scheinen die erhaltenen Carbonylgehalte (1) insgesamt zu niedrig und (2) schneidet die Ausgleichsgerade nicht den Koordinatenursprung. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund könnte in der sterischen Behinderung von benachbarten Carbonylgruppen, an der Derivatisierung teilzunehmen, durch das relativ große DNPH-Molekül (siehe Abb. 25) liegen.

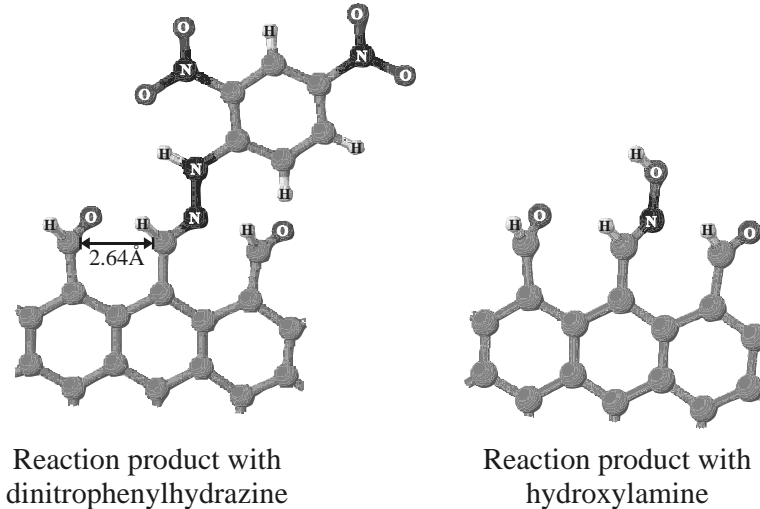


Abb. 25: Reaktionsprodukte der Carbonylgruppen bei der Derivatisierung mit DNPH und Hydroxylamin.

Ein Ausweg aus dieser Situation, ohne das Prinzip der Derivatisierung aufzugeben, besteht in der Verwendung eines kleineren Moleküls, z.B. Hydroxylamin (NH_2OH). Diese Experimente sollen im Jahr 2003 intensiv angegangen werden.

2.3.3. Pyrolyse

Pyrolyse-Experimente wurden durchgeführt, um mehr Einsicht in die Bindungsstärke der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche zu bekommen. Dafür wurden Fasern in Argon-Atmosphäre bis zu Temperaturen von 350, 700 und 1030°C pyrolysiert und das CO_2 -Signal eines Infrarot-Detektors gemessen. Zusätzlich wurden nach allen Pyrolyseschritten die Sauerstoffgehalte mittels XPS und das C/H-Verhältnis mittels Elementaranalyse ermittelt. Abbildung 26 zeigt die Abnahme des Sauerstoffgehalts und die relative Massenabnahme der pyrolysierten Fasern.

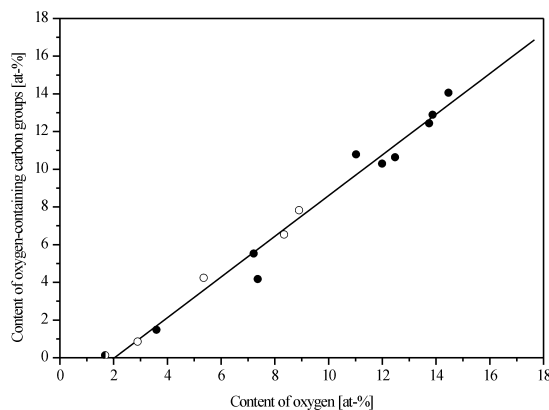


Abb. 26: Abnahme der relativen Masse der Nanofasern (▲) und des Sauerstoffgehaltes (●) bei der Pyrolyse von Nanofasern.

Eine Pyrolysentemperatur von 350°C ist offensichtlich ausreichend, um den größten Teil der sauerstoffhaltigen Gruppen von der Oberfläche zu entfernen, obwohl die relative Massenabnahme klein ist. Dieser Befund ist erklärbar durch die Tatsache, dass die Bindungsstärke von CC-Bindungen bei C–CO gewöhnlich kleiner ist als bei sauerstofffreien CC-Bindungen. Ebenfalls nimmt der Wasserstoffgehalt mit zunehmender Pyrolysetemperatur ab. Dies zeigt, dass die Fasern noch einen erheblichen Wasserstoffanteil aufweisen, der teilweise bei der Pyrolyse ausgetrieben wird und somit die Faser nach der Pyrolyse "grafitischer" wird. In Abbildung 27 ist ein Pyrogramm einer Faser dargestellt. Die Pyrogramme aller Fasern lassen sich durch einen Satz von 7 Gaußkurven leicht fitten, wobei nur die Höhe und nicht die Lage der Gaußkurven von Faser zu Faser variieren. Die Flächen der ersten beiden Gaußkurven bei 236 und 277°C zeigen eine Korrelation zu den mittels XPS gemessenen Sauerstoffgehalten. Die anderen Gaußkurven müssen offenbar anderen kohlenwasserstoffhaltigen Funktionalitäten zugerechnet werden.

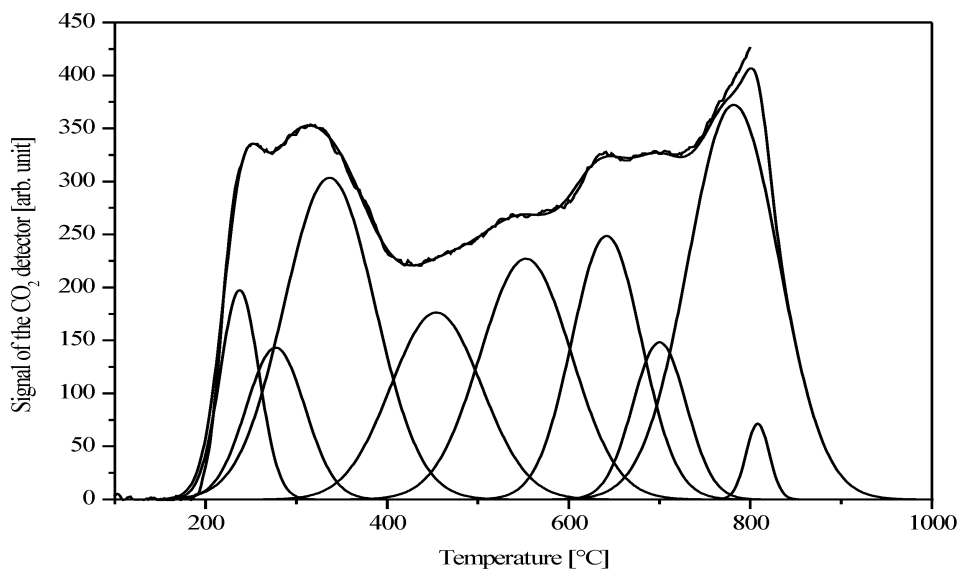


Abb. 27: Pyrogramm einer Nanofaser, die im CO₂/Ar-Plasma (8,3 At.-% Sauerstoff) behandelt wurde, und Gaußkurven für die Anpassung.

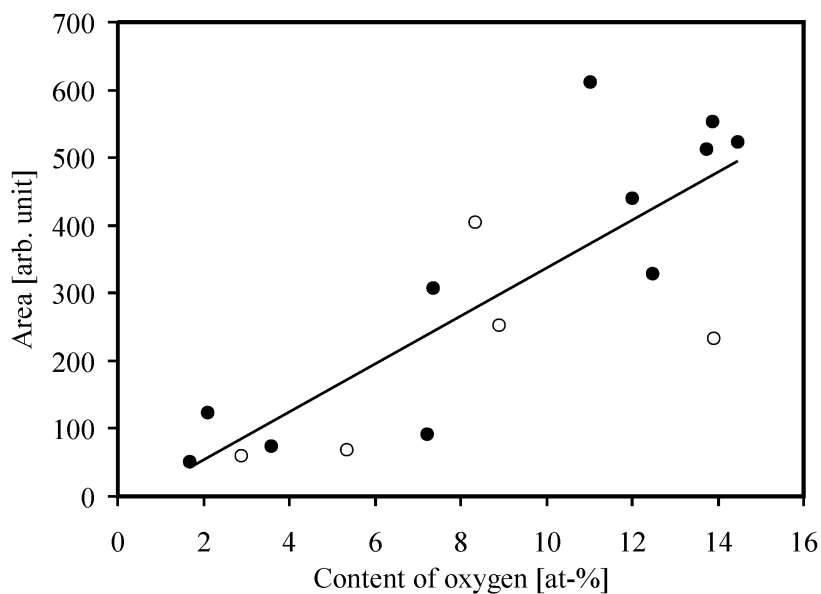


Abb. 28: Fläche unter den ersten beiden in Abbildung 8 dargestellten Gaußkurven versus XPS-Sauerstoffgehalt.

In Abbildung 28 ist deutlich eine Korrelation zwischen den Flächen und den Sauerstoffgehalten zu erkennen, jedoch ist der Korrelationskoeffizient noch schlecht. Hier bedarf es noch weiterer Detailuntersuchungen, um die Ursachen verstehen zu lernen, insbesondere auch in Hinblick darauf, dass sich die Pyrolyse gut als Schnellmethode für die Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehalts eignen würde, da ca. 10 Messungen innerhalb einer Stunde durchgeführt werden können.

2.4. Durchlässigkeit von Licht

Diese Methode wurde bislang in der Literatur nicht publiziert. Sie beruht darauf, dass Grafitfasern mit einem hohen Sauerstoffgehalt an der Oberfläche eine homogenere Suspension in Wasser bilden als Grafitfasern mit einem geringeren Sauerstoffgehalt, die dazu neigen, größere Aggregate zu formen. Unpolare Oberflächen von unbehandelten Fasern bilden Cluster ähnlich wie Fettsäuren in Wasser, während offenbar ein hoher Gehalt an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen die Bildung von Hydratation-Hüllen um die Faser begünstigt und zu einer besseren Dispersion führt. Dadurch wird ein durch die Suspension geschickter Lichtstrahl effizienter gestreut, d.h. die Lichtdurchlässigkeit nimmt ab. Abbildung 29 zeigt die Lichtdurchlässigkeit bei $\lambda = 500$ nm. Auch in diesem Fall ist der Korrelationskoeffizient noch nicht zufriedenstellend und es bedarf auch hier noch weiterer Untersuchungen. Der Vorteil dieser Methode ist darin zu sehen, dass ohne Schwierigkeiten 20 und mehr Proben innerhalb einer Stunde untersucht werden können und diese Methode sich somit zu einem Schnellverfahren ausbauen lassen könnte.

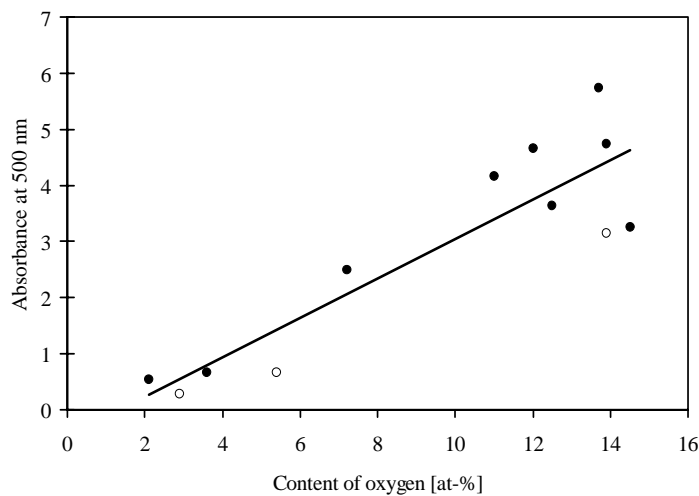


Abb. 29: Absorbanz einer wässrigen Suspension von Grafitfasern versus XPS-Sauerstoffgehalt.

3. Schlussfolgerung

Die Photoelektronenspektroskopie stellt die tragende analytische Methode dar, die die vollständigen Informationen über Auswirkungen der plasmachemischen Behandlung auf die Grafitfasern liefert. Sowohl die Art und Zusammensetzung der funktionellen Gruppen als auch die Dicke der funktionalisierten Schicht kann bestimmt werden. Andere oberflächensensitive Methoden wie Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS), IR- und Raman-Spektroskopie lieferten - wenn überhaupt - nur einen qualitativen Beitrag zum Ausmaß der plasmachemischen Behandlung. Ein Vergleich mit anderen, die Oberfläche charakterisierenden Methoden wie potentiometrische Titrations zeigen gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Andere nasschemische Verfahren, die als Ergänzung, zur Absicherung und/oder als

Schnelltests in Betracht gezogen wurden, weisen vielversprechende erste Ergebnisse auf und sollten untersucht und weiterentwickelt werden.

Dortmund, den 31.7.2003

Dr. Henning Bubert