GEFÖRDERT VOM



\*

Bundesministerium für Bildung und Forschung



# Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt

# Kompetenznetzwerk für Nanosystemintegration

# Anwendung von Nanotechnologien für energieeffiziente Sensorsysteme

zu dem Teilvorhaben

# LPC - Materialintegrierte Sensorik basierend auf Nanoeffekten -Entwicklung multifunktionaler Polymernanokompositestrukturen

Förderkennzeichen:	03IS2011E
Zuwendungsempfänger:	Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. Hohe Str. 6 01069 Dresden
Laufzeit:	01.11.2009 bis 31.10.2012
Projektleiter:	Prof. Brigitte Voit
Autoren:	Ulrike Staudinger, Michael Thomas Müller, Emrah Demir, Brigitte Voit, Petra Pötschke

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

# 1. Aufgabenstellung

Im Teilprojekt C sollten neuartige sensorische Funktionen basierend auf Effekten der Nanowelt in Materialien und Werkstoffe integriert werden. Diese Werkstoffe bilden die Basis für smarte Bauteile, welche eine verteilte materialintegrierte Sensorik enthalten, um Belastungszustände und deren Überschreitung zu speichern und zu visualisieren.

Ziel des Teilvorhabens war die Realisierung von zwei sensorischen Prinzipien und deren Integration in Bauteile des Strukturleichtbaus zur Visualisierung zweier Belastungszustände: mechanischen Spannungen und Riss/Bruch des Bauteils.

Eine belastungsindikative Schicht wandelt (temporäre) mechanische Spannung mittels eines piezoelektrisch aktiven Polymers in elektrische Ladungen um. Diese werden durch ein leitfähiges Polymerkomposit mit definierter elektronischer Struktur zu Nanokristallen (Quantum-Dots) geleitet. Diese Kristalle besitzen eine durch ihre Größe definierte Emission, welche jedoch mittels eingebrachter Ladungen beeinflusst werden kann. In der belastungsindikativen Schicht werden diese Quantum-Dots nun durch die erzeugten Ladungen vorgespannt und ihrer Emission teils vollkommen unterdrückt. Durch eine angepasste elektronische Struktur des Komposits aus Quantum-Dots und der umgebenden leitfähigen Matrix kann durch temporäre Speicherung der Ladungen in den Quantum-Dots ein Memory Effekt erzeugt werden, was wiederum in einem "Belastungsgedächtnis" des Bauteils resultieren kann.

Um die Überschreitung der Lastgrenze eines Bauteils erfassen zu können, sollen gefüllte Smart Tubes Brüche und Mikrorisse in Bauteilen visualisieren. Dabei setzen gefüllte Nano-/Mikroröhrchen ein geeignetes Signalmaterial frei, welches auf oder in dem Bauteil optisch nachgewiesen werden kann.

Aufgabe des IPFs im Teilprojekt C war die Entwicklung einer leitfähigen Polymermatrix, welche die Basis für die verschiedenen Sensorschichten liefert. Ziel war es dabei, ein ausreichend leitfähiges (Leitfähigkeit mindestens 10<sup>-3</sup> S/cm) Polymermaterial zu erzeugen, dass sich als dünne Folie oder Zwischenschicht in die Verbundmaterialien einbringen lässt und dann sowohl die Funktion der Signalübertragung als auch der sensorischen Komponenten übernimmt bzw. verstärkt.

Das IPF Dresden stellte sich das Ziel, die leitfähige Polymermatrix auf Basis von Polymer-Carbonnanotubes-Nanokompositen zu erzeugen. Dabei sollte sowohl die Schmelzeeinmischung der CNTs in eine vorgefertigte thermoplastische Matrix als auch die in-situ Polymerisation/Vernetzung der Polymermatrix in Gegenwart der CNTs untersucht werden. Zur Erzeugung der sensorischen/aktorischen Schichten und Folien sollte die Polymermatrix mit den Materialien aus den anderen APs (piezoelektrische Polymere und Quantum-Dots) kombiniert werden.

# 2. Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Im Rahmen des Projektes wurden insbesondere die Kompetenzen im Bereich der Carbon Nanotube (CNT)-Nanokomposite eingebracht und weiterentwickelt. Auf diesem Gebiet arbeitet seit einigen Jahren eine eigene Arbeitsgruppe im IPF, welche bereits über 100 Publikationen in Fachzeitschriften vorweisen kann. Schwerpunkte der Arbeiten sind die Beeinflussung der Morphologie von Nanokompositen durch verfahrenstechnische Parameter vorwiegend bei der Schmelzeverarbeitung, aber auch neuartige Methoden zur Charakterisierung der Nanokomposite und deren Nutzung als Sensormaterialien, z.B. zur Flüssigkeitsdetektion. Ebenfalls werden polymere Blends und Verbundmaterialien bearbeitet, bei denen die Nanopartikel in eine Phase oder in Grenzschichten eingebracht werden, um spezielle elektrische oder mechanische Effekte zu erreichen. Zielgrößen sind

vor allem elektrische und thermische Eigenschaften der Komposite, mechanische Beeinflussung sowie das Brandverhalten.

Die Kompetenz des IPF auf diesem Gebiet spiegelt sich auch in der Mitarbeit in großen EU-Förderprojekten, wie INTELTEX (Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based CPCfibres,) oder POCO (Carbon Nanotube Confinement Strategies to Develop Novel Polymer Matrix Composites) wider, ebenso ist das IPF an der BMBF-Innovationsallianz "CNT-Kohlenstoffnanomaterialien erobern Märkte" in drei Teilprojekten beteiligt (CarboDis, CarboTube und CarboAktiv) und bearbeitet weitere BMBF-Projekte in Richtung dieser Thematik.

# 3. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Leitfähige Polymer-Nanokomposite lassen sich z.B. durch das Einbringen vorgefertigter leitfähiger Additive [1-10] herstellen, wobei dies über Polymerlösungen, während der Polymersynthese oder über Schmelzeeinmischen erfolgen kann. Insbesondere der letztere Weg ist für industrielle Anwendungen für Bauteile praktikabel, da vorhandene Anlagentechnik genutzt werden kann, während für Beschichtungen auch Polymerlösungen verwendet werden. Als neue Klasse nanoskalierter kohlenstoffbasierter Füllstoffe haben sich in den letzten Jahren Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) herauskristallisiert, mit denen elektrische Leitfähigkeit isolierender Polymere bereits bei Gehalten unter 1 Ma% erreicht werden kann. Dabei hängen die erreichbaren elektrischen Eigenschaften von der Eigenschaften der CNTs (Art, Länge, Durchmesser, Reinheit, funktionelle Gruppen an der Oberfläche), der Art des Polymeren (Duromer, Elastomer, Thermoplast), der Einarbeitungsmethode (Lösung, Polymerisation, Schmelze), den genauen Prozessbedingungen und der Form (Platte, dünner Film, Faser, Schaum, ...) der Komposite ab. Während einige Einflussgrößen schon weitgehend untersucht sind, ist insbesondere der Einfluss von Verarbeitungsbedingungen ein Feld derzeitiger Forschungsaktivitäten. Da sich in diesen Kompositen immer eine (dünne) isolierende Polymerschicht um die CNTs ausbildet, ist das Erreichen extrem hoher Leitfähigkeiten schwierig, weshalb sich neuere Arbeiten mit Füllstoffkombinationen verschiedener Dimensionalitäten befassen. Einige Arbeiten beschäftigten sich bereits mit der Kombination von Quantum-Dots und CNTs, indem zunächst eine Funktionalisierung der CNT-Oberfläche, z.B. mit einer Polymerkette, und anschließend über verschiedene Synthesestrategien eine Ankopplung der CNTs an die Quantum-Dots erfolgt [11-15]. Es existieren ebenfalls Untersuchungen zum Energietransfer zwischen CNTs und Quantum-Dots [16]. Keine Arbeiten sind bisher bekannt, bei denen CNTs und Quantum-Dots gemeinsam in eine Polymermatrix eingearbeitet wurden.

Viel Erfahrung besteht am IPF im Bereich funktioneller Polymere und deren Nutzung zur Erzeugung und Stabilisierung von Nanopartikeln und von nanostrukturierten Polymerfilmen [17-28]. Hochverzweigte (hyperbranched) Polymere als vielversprechende Materialien für chemische Sensoren wurden ebenso intensiv untersucht [29-31].

Im Rahmen des Projektes werden insbesondere die Kompetenzen im Bereich der Carbon Nanotube (CNT)-Nanokomposite eingebracht und weiterentwickelt. Einige wesentliche Ergebnisse, die für das Kompetenznetzwerk für Nanosystemintegration von Bedeutung sind, finden sich in den [32-40].

# 4. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit erfolgte eine intensive Kooperation mit dem Fraunhofer ENAS zur Charakterisierung der eingesetzten Quantum-Dots, bei der Kombination der leitfähigen CNT-Matrix mit der Quantum-Dot-Schicht sowie bei der Herstellung von Schichtaufbauten für Ausschaltversuche. Für die elektrische und ellipsometrische Charakterisierung der leitfähigen CNT-Komposit-Schichten wurde mit dem Institut für Halbleiterphysik an der TU Chemnitz zusammengearbeitet. Weiterhin erfolgte ein intensiver Austausch mit dem Fraunhofer IAP bei der Herstellung und Charakterisierung von Polymer-CNT-Kompositen als Elektroden für die piezoelektrischen Wandlerfolien. Die Untersuchungen an CNT-Polythiophen-Kompositen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für anorganische Chemie an der TU Chemnitz durchgeführt. Die Entwicklung von Konzepten zum Befüllen und Verschließen der Smart Tubes erfolgte in Kooperation mit dem IWF Dresden.

### 5. Erzielte Projektergebnisse

### 5.1 Herstellung hochleitfähiger CNT-Polymer-Komposite

### 5.1.1 Schmelzemischen von CNT-Polymer-Kompositen

Auf der Basis der amorphen und transparenten thermoplastischen Polymere Polycarbonat (PC, Makrolon® 2600, Bayer MaterialScience) sowie Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas® 7N, Evonik) wurden Polymer-CNT-Komposite zunächst mittels Schmelzemischen hergestellt. Als Füllstoff wurden die kommerziell verfügbaren mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs) Nanocyl<sup>™</sup> NC 7000 in variierenden Gewichtsanteilen eingesetzt. Die Wahl resultiert aus bisherigen Studien der Arbeitsgruppe, die auf eine bessere Dispergierbarkeit der CNTs und niedrigere Perkolationsschwellen im Komposit bei der Verwendung von Nanocyl<sup>™</sup> NC 7000 im Vergleich zu anderen kommerziell verfügbaren, nicht funktionalisierten CNTs schließen lassen. Gegenüber einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) wurde der Einsatz von MWNTs aufgrund des Kostenfaktors zu bevorzugt, da für die projektspezifischen Aufgaben derzeit kein Vorteil durch die Verwendung von SWNTs ersichtlich war.

Das Schmelzemischen erfolgte in einem Minicompounder (DSM 15) für die PC-Matrix bei 280 °C und für die PMMA-Matrix bei 260 °C mit jeweils 200 U/min für 5 min. Anschließend wurden an einer Weber-Heißpresse (PW 40 EH) bei 265 °C (PC-MWNT-Komposit) bzw 260 °C (PMMA-MWNT-Komposit) Platten mit einer Dicke von 0,5 mm gepresst. Der spezifische Volumenwiderstand der Komposite wurde in einer Streifenmesszelle mit einem angeschlossenen Keithley-Elektrometer gemessen. Bereits mit sehr geringen Gewichtsanteilen an MWNTs von nur 0,5 M.-% weisen die Komposite einen sehr geringen elektrischen Widerstand von <  $4 \times 10^2 \Omega^*$  cm auf (Abb. 1). Für die folgenden Untersuchungen wurde ein weiterer Polymer-MWNT-Komposit auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF, Kynar® 720, Arkema) herangezogen, bei welchem die elektrische Perkolation bei ca. 1 M.% MWNT-Anteil erfolgt. Der schmelzegemischte Komposit enthält in diesem Fall MWNTs vom Typ Baytubes® C150P.



**Abbildung 1** spezifischer Volumenwiderstand und elektrische Leitfähigkeit von schmelzgemischten PC-MWNT- und PMMA-MWNT-Kompositen (reines PC, PMMA:  $\rho_v \approx 10^{16} \Omega^*$ cm)

### 5.1.2 Dispergierung der CNTs in Polymerlösungen

Für das angestrebte Ziel eines multifunktionellen Schichtaufbaus in Form einer dünnen Folie sind Herstellungsverfahren zur Präparation sehr dünner Filme wie z.B. Solution Casting oder Spin Coating von Bedeutung. Die Dispergierung der CNTs muss dabei in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen. Unsere Untersuchungen zeigten, dass die Dispergierbarkeit der CNTs eine komplexe Abhängigkeit von mehreren Parametern wie dem CNT-Gehalt, der Polymerkonzentration, der Art und Dauer der Ultraschallbehandlung aufweist sowie signifikant von der Art des eingesetzten Lösungsmittels und des Polymers abhängig ist. Die Dispergierung der CNTs in den Polymerlösungen war generell schwierig und die präparierten Filme enthielten große Agglomerate, was zu Inhomogenitäten in der elektrischen Leitfähigkeit entlang der Probenoberfläche führte.

Für die Optimierung der CNT-Dispergierung in den Polymer-MWNT-Lösungen und den daraus herzustellenden Kompositschichten wurde daher mittels einer analytischen Zentrifuge (LUMiSizer<sup>®</sup> 6100-29) das Sedimentationsverhalten verschiedener Dispersionen untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie sind Bestandteil einer sich in Vorbereitung befindlichen Veröffentlichung [41]. Daher wird im Folgenden auf die grafische Darstellung der Ergebnisse weitgehend verzichtet.

Bei der Sedimentationsanalyse führen Zentrifugalkräfte zu einer beschleunigten Bewegung der Partikel oder Agglomerate. Aus einer NIR-Lichtquelle erfolgt entlang der Proben-Küvette eine zeitund ortsaufgelöste Ermittlung der Intensität des transmittierten Lichtes. Die Transmission wird in gewählten Zeitabständen gemessen und eine Änderung der lokalen Konzentration der dispergierten Partikel ist quantifizierbar. Für das Experiment wurden MWNTs des Typs NanocylT<sup>M</sup> NC 7000 in verschiedene Polymerlösungen gegeben (Abb. 2). Untersucht wurden zunächst PC-Chloroform-Lösungen. Die PC-Konzentration im Lösungsmittel variierte dabei zwischen 0.25 M.% und 1 M.%. Der MWNT-Anteil betrug 1 M.% bezogen auf das zugegebene Polymer, d.h. die MWNT-Menge in der Lösung erhöhte sich von 0.037 g/l auf 0.148 g/l mit ansteigender Polymerkonzentration. Als Referenz gleichen MWNT-Mengen in reines Lösungsmittel gegeben. Mit einem wurden die Ultraschallprozessor (UP200S: 24 kHz, 200 W, Amplitude 20 %) wurde an den Dispersionen eine Ultraschallbehandlung für 0.5, 1, 2, 5 und 10 min durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Zentrifuge variierte zwischen 1000 U/min und 3000 U/min. Weiterführende Experimente wurden an PMMA-Chloroform-Lösungen und PVDF-Dimethylformamid (DMF) - Lösungen sowie an reinem DMF durchgeführt. Dabei wurde die Polymerkonzentration im Lösungsmittel auf 0,25 M.% beschränkt, der MWNT-Anteil betrug ebenfalls 1 M.% bezogen auf das zugegebene Polymer.

Proben	Konzentration Polymer [%]	Einwaage MWNTs [g/l]	
Chloroform	0.25	0.037	
Chloroform	0.5	0.074	
Chloroform	1	0.148	
PC-Chloroform	0.25	0.037	
PC-Chloroform	0.5	0.074	
PC-Chloroform	1	0.148	
PMMA-Chloroform	0.25	0.037	
DMF	0.25	0.024	
PVDF-DMF	0.25	0.024	



http://www.lum-gmbh.de

Abbildung 2 Untersuchte Proben und LUMiSizer<sup>®</sup>-Zentrifuge zur Durchführung der Sedimentationsanalyse

Die integrale Transmission als Funktion der Zentrifugierzeit gibt in dem Experiment Auskunft über die Dispersionsqualität der MWNTs in den Lösungen. In reinem Chloroform konnte eine schrittweise Verbesserung der Dispersion der MWNT-Agglomerate mit ansteigender Ultraschalldauer anhand der abnehmenden integralen Transmission beobachtet werden (Abb. 3a). Die Zugabe von Polycarbonat zu dem Lösungsmittel führt zu einer deutlichen Verbesserung der Dispersibilität der MWNTs (Abb. 3b). Bereits nach einer Ultraschalldauer von 1 min ist der Betrag an dispergierten Partikeln signifikant erhöht.



Abbildung 3Integrale Transmission als Funktion der Zentrifugierzeit am Beispiel von (a) 0,37mg MWNT in<br/>10 ml CHCl3 und (b) der entsprechenden PC-MWNT-Dispersion bei einer<br/>Zentrifugationsgeschwindigkeit von 1000 rpm

Für fast alle Dispersionen tritt ein Minimum der integralen Transmission nach einer Ultraschallbehandlung von 5 min auf. Der anfängliche Anstieg der integralen Transmission als Funktion der Zentrifugierzeit ist ein Maß für die Sedimentationsgeschwindigkeit der MWNTs. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der MWNT-Partikel ist in den Polymerlösungen deutlich geringer als in reinem Chloroform, d.h. die Stabilität der MWNT-Dispersionen wird durch die Zugabe des Polymers signifikant erhöht. Auch eine längere Ultraschallbehandlung bewirkt eine deutliche Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit. Aus den Sedimentationsgeschwindigkeiten wurden im Experiment auch die Partikelgrößen der MWNT-Agglomerate abgeschätzt. In reinem Chloroform tritt eine sehr breite Partikelgrößenverteilung für alle MWNT-Konzentrationen auf. Bereits nach einer Ultraschalldauer von 2 min haben die Ultraschallbehandlung und die MWNT-Konzentration nur noch einen geringen Einfluss auf die mittlere Partikelgröße (D<sub>50</sub>). In Polymerlösungen mit einer MWNT-Konzentration von 0,074g/l sind nach einer Ultraschalldauer von 10 min deutlich geringere Partikelgrößen und eine engere Partikelgrößenverteilung messbar als bei einer MWNT-Konzentration von 0,148 g/l. Dies impliziert, dass eine ausreichend gute Dispersibilität erst bei einer kritischen (niedrigen!) MWNT-Konzentration in der Polymerlösung möglich ist.

Bei den weiterführenden Untersuchungen an PMMA-Chloroform-Lösungen, PVDF-DMF-Lösungen sowie an reinem DMF wurde die Polymerkonzentration im Lösungsmittel auf 0,25 Ma.% beschränkt, da für die PC-Lösungen bei dieser geringen Polymerkonzentration die beste Dispergierbarkeit der MWNTs erreicht wurde. Der MWNT-Anteil betrug hier ebenfalls 1 Ma.% bezogen auf das zugegebene Polymer. Dabei konnte durch eine zunehmende Ultraschallbehandlungsdauer eine deutliche Verbesserung der MWNT-Dispersion und deren Stabilität (mit einem Optimum bei 5 min Ultraschalldauer), sowie eine Verringerung der MWNT-Partikelgrößen in allen Lösungsmitteln und Polymerlösungen erreicht werden.

Beim Vergleich der reinen Lösungsmittel wurde bei geringen Ultraschallzeiten in Chloroform eine bessere CNT-Dispersibilität und Stabilität der Dispersion als in DMF erzielt. Nach einer Ultraschalldauer von 5 min sind die CNT-Dispersibilität und die Stabilität der Dispersion dagegen in DMF besser. Die Zugabe von PVDF zum DMF führt nicht zu einer signifikanten Erhöhung der CNT-Dispersabilität. In Chloroform führt die Zugabe von PC zu einer deutlich besseren Dispersion der MWNTs als die Zugabe von PMMA. Die Ergebnisse korrelieren mit den bisherigen Erkenntnissen bei der Filmherstellung von Polymer-CNT-Kompositen.

Dennoch ist eine ausreichende CNT-Dispergierung mit dieser Art der Dispersionsherstellung nicht möglich. Ausreichend gute Filmqualitäten werden erst dann erreicht, wenn bereits in der Schmelze vorgemischte Komposite wieder in Lösung gebracht werden und nochmals eine kurze Ultraschallbehandlung erfahren. Es ist anzunehmen, dass durch das Schmelzevormischen im Polymer eine Umhüllung der Nanotubes durch Polymerketten (Wrapping) erreicht wird, die diese dann stabilisieren. Dies wurde beispielsweise in vorangegangenen Untersuchungen der Arbeitsgruppe an Lösungen für Elektrospinnversuche gezeigt.

### 5.1.3 Lösungsfilme auf Basis von schmelzegemischten Polymer-MWNT-Kompositen

Alternativ wurden daher die in Kap. 5.1.1 beschriebenen schmelzegemischten Komposite in Lösung gebracht. Für PC- und PMMA-Komposite wurde Chloroform und für PVDF-Komposite DMF verwendet. Beide Lösungsmittel sind in der Literatur bereits als gute Dispergiermedien für CNTs beschrieben worden. Aufgrund der guten Vordispergierung in der Schmelze konnte in den Komposit-Dispersionen eine deutlich bessere CNT-Dispergierung erreicht werden. Dabei beeinflussten der MWNT-Anteil und die Konzentration der Polymerlösung die Qualität der Dispersion erheblich. Optimale Dispergierzustände konnten in 1%-igen Polymerlösungen mit MWNT-Gehalten von  $\leq 2$  M.-% erreicht werden. Die Dauer der Ultraschallbehandlung war dagegen weniger entscheidend. Nach einer US-Behandlung von 1 min konnte die Verteilung der MWNTs nicht mehr sichtbar verbessert werden.

Auf gereinigten Glassubstraten ( $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ ) wurden Lösungsfilme mit Dicken von ca. 5 - 10 µm hergestellt. Eine definierte Menge der Lösung wurde dazu auf das Glassubstrat aufgetropft und das Lösungsmittel anschließend bei Raumtemperatur abgedampft. Die Filmdicke wird dabei über die Konzentration der Polymerlösung eingestellt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächenleitfähigkeit erfolgte mit dem Loresta GP- und dem Hiresta GP-Elektrometer (Mitsubishi) unter Verwendung verschiedener Messköpfe. Es war möglich, transparente Lösungsfilme eines PC-CNT-Komposits mit 2 M.-% MWNTs zu präparieren, die einen geringen spezifischen Oberflächenwiderstand von ~  $10^5 \Omega/\Box$  aufweisen (Abb. 4a). Sehr niedrige Oberflächenwiderstände von nur ~  $10^3 \Omega/\Box$  bzw. ~  $10^4 \Omega/\Box$  weisen Lösungsfilme auf der Basis von PMMA-CNT-Kompositen mit 2,5 M.-% bzw. 2 M.-% MWNTs auf, wobei die Transparenz jedoch verloren geht (Abb. 4b). Lösungsfilme des PVDF-CNT-Komposits mit 2 M.-% MWNTs bilden eine kristalline Struktur aus, die jedoch lichtdurchlässig ist. Der Oberflächenwiderstand beträgt ~  $10^4 \Omega/\Box$  (Tabelle 1).



Abbildung 4 Lösungsfilm von (a) PC-MWNT2%-Komposit und (b) PMMA-MWNT2%-Komposit auf Glassubstrat

Tabelle 1 spezifise	cher Oberflächenwidersta	nd von Polymer-MWNT	-Komposit-Lösungsfilmen

Komposit	Lösungsmittel	Schichtdicke (μm)	Spez. Oberflächenwiderstand (Ω/□)
PC-MWNT2%	Chloroform	~ 10	10 <sup>5</sup>
PMMA-MWNT2%	Chloroform	~ 10	10 <sup>4</sup>
PMMA-MWNT2,5%	Chloroform	~ 10	10 <sup>3</sup>
PVDF-MWNT2%	DMF	~ 5	10 <sup>4</sup>

### 6.1.4 Herstellung dünner Filme mittels Spincoating-Verfahren

Die in 5.2.3 hergestellten Polymer-MWNT-Dispersionen auf der Basis von schmelzegemischten Kompositen wurden außerdem zur Herstellung dünner Filme mit dem Spincoating-Verfahren verwendet. Die Schichtdicke und Schichthomogenität wird hierbei von der Polymerkomposit-Konzentration im Lösungsmittel, den Eigenschaften des Lösungsmittels und den Spincoating-Parametern bestimmt. Für eine Analyse der MWNT-Verteilung wurden Schichten von ca. 60-90 nm Dicke auf Siliziumsubstrate gespincoatet und mittels eines Abschwimmverfahrens auf ein Netz für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) transferiert. Das beschichtete Substrat wird dazu in eine Schale mit Natronlauge gegeben. Der Polymerfilm löst sich dabei vom Substrat und kann auf das TEM-Grid übertragen werden. Dieses Verfahren konnte für Komposite auf Basis von PC und PMMA angewandt werden (Abb. 5a-b). Filme auf der Basis von PVDF lösten sich nicht vom Substrat, hier stehen nur die Bilder der Transmissions-Lichtmikroskopie zur Verfügung (Abb. 5c).



Abbildung 5 TEM-Aufnahmen von (a) PC-MWNT2%-Film und (b) PMMA-MWNT2%-Film (Spincoating: 5000 U/min, CNTs: Nanocyl<sup>™</sup> NC7000) und (c) Lichtmikroskopische Aufnahme in Transmission von PVDF-MWNT2%-Film (Spincoating: 3000 U/min, CNTs: Baytubes C150P)

Die TEM-Aufnahmen zeigen die gute Verteilung und Vereinzelung der MWNTs im PC-MWNT2%-Komposit, und damit verbunden die Ausbildung eines MWNT-Netzwerkes, welches auf eine gute elektrische Leitfähigkeit hinweist. Im PMMA-MWNT2%-Komposit sind die MWNTs nicht so gut vereinzelt, es treten mehr Agglomerate auf. Dies hat zur Folge, dass dickere Schichten (siehe Lösungsfilme, Abb. 8b) nicht mehr transparent sind. Auch hier bilden die MWNTs ein Netzwerk aus. Die lichtmikroskopische Aufnahme des PVDF-MWNT2%-Komposits (Abb. 5c) verdeutlicht die gute Transparenz der Probe. Größere MWNT-Agglomerate treten nur vereinzelt auf. Beide Beobachtungen lassen auf eine gute Verteilung und Vereinzelung der MWNTs im PVDF schließen.

Die Messung des elektrischen Widerstandes an den gespincoateten Filmen war am IPF mit dem oben beschriebenen Elektrometer nicht möglich. Daher wurden auf Goldsubstraten, die von der Professur für Halbleiterphysik (HLPH) an der TU Chemnitz bereitgestellt wurden, PC-MWNT-Kompositschichten unterschiedlicher Dicken und CNT-Gehalte appliziert und an das HLPH zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes mittels CV-Messung geschickt. Durch Aufbringen einer weiteren Goldelektrode auf der Oberseite der CNT-Komposit-Schicht war es möglich, eine Volumenwiderstandsmessung durchzuführen. Ein uns übermitteltes Ergebnis zeigte, dass PC-MWNT-Komposite mit 1 M.-% MWNTs und einer Schichtdicke von ca. 100 nm einen spezifischen Volumenwiderstand von ~1,4 \*  $10^4 \Omega$  \* cm aufweisen, welcher vergleichbar mit unseren Messergebnissen an dickeren Proben ist.

## 5.1.5. Schichtdicke und Rauheit von dünnen PC- und PC-MWNT-Kompositschichten

Die Herstellung der leitfähigen Kompositschichten für das zu entwickelnde Sensorschichtsystem erfolgt zunächst mittels Spincoating. Durch eine geeignete Wahl der Rotationsgeschwindigkeit beim Spincoaten sowie der Konzentration der Polymerlösung kann die Schichtdicke variiert, jedoch auch die Rauheit der Schichten beeinflusst werden. Damit eine ausreichend gute Dispergierung der MWNTs in der Polymerlösung gewährleistet wird, ist man bei der Variation der Polymer- und MWNT-Konzentration in der Lösung jedoch eingeschränkt (siehe Kap. 5.1.2). Darüber hinaus richtet sich die Einstellung der Spincoating-Parameter nach den Eigenschaften des Polymers, des Lösungsmittels und des Substrates. Um eine gute Schichtqualität zu erzielen, können die Parameter daher nur in einem engen Fenster variiert werden.

Zur näheren Charakterisierung der entwickelten leitfähigen Kompositschichten wurden zunächst PC-Lösungen mit Polymer-Konzentrationen von 0,25 bis 1 Ma.% bei 500 U/min und 1000 U/min auf Siliziumwafer gespincoatet und die Schichtdicke mittels Ellipsometrie charakterisiert. Die Rauheit der Proben wurde mit einem konfokalen Mikroskop jeweils aus drei Messungen an einer Probe über eine Fläche von jeweils 250 µm x 250 µm bestimmt.

Eine ellipsometrische Bestimmung von PC-MWNT-Kompositschichten gestaltete sich problematisch. Die Rauheit der Schichten sowie die Agglomeratneigung der MWNTs waren zu hoch, um ein geeignetes Modell auf die Schichten zu applizieren. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich durch die Zugabe der MWNTs zur Polymermatrix bei ansonsten gleichen Herstellungsparametern die Schichtdicke nur unwesentlich ändert. Zur Verifizierung wurde zusätzlich an ausgewählten Proben reiner PC-Filme sowie eines PC-MWNT2%-Komposits die Schichtdicke mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) bestimmt. Dazu wurde in die Schicht ein Rasierklingenschnitt eingebracht und über die Bestimmung der Höhendifferenz zwischen Schnittbereich und intaktem Polymerfilm die Schichtdicke ermittelt. Außerdem wurde eine Rauheitsanalyse über eine Fläche von 20 µm x 20 µm durchgeführt. Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmungen und der Bauheitsmessungen für die reinen

Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmungen und der Rauheitsmessungen für die reinen Polymerschichten sind in Tab. 2, für die PC-MWNT-Komposite in Tab. 3 dargestellt.

Es wird deutlich, dass die ellipsometrisch ermittelten Schichtdicken von PC-Filmen gut mit den mit AFM ermittelten Schichtdicken korrelieren. Enthalten die Filme CNTs, sind die Schichtdicken vergleichsweise etwas höher. Größere Rauheiten treten nur bei Betrachtung eines größeren Flächenbereiches auf (konfokale Mikroskopie), was darauf schließen lässt, dass es sich hierbei hauptsächlich um Spincoating-Spuren handelt, also die Ausbildung einer welligen Oberfläche durch sehr schnelles Abdampfen des Chloroforms beim Spincoaten. Außerdem wirken größere MWNT-Agglomerate in den PC-MWNT-Kompositen als Störstellen beim Abschleudern der Lösung, wodurch die Rauheit gegenüber den reinen PC-Schichten erhöht ist.

Spin	coating	Ellipsometrie	A	AFM	Konfokale
					Mikroskopie
Polyc	arbonat	Schichtdicke	Schichtdicke	Rauheit R <sub>q</sub> *	Rauheit R <sub>q</sub> *
in Chl	oroform	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
Konz.	Drehgeschw.			(Fläche	(Fläche
Polymer				20 um x 20 um)	250 um x 250 um)
(M.%)	(U/min)			- F F- /	r· · · · · · /
0,25	1000	26,53	-	-	4,73
0,25	500	36,41	-	-	5,16
0,5	1000	57,25	57,62	0,35	6,23
0,5	500	78,03	72,36	0,26	7,52
1	1000	126,32	-	-	8,51
1	500	174,85	-	-	5,66

<b>Tabelle Z</b> Schichtdicken und Rauheiten von dunnen PC-Filmen	Tabelle 2	Schichtdicken	und Rauheiten von	dünnen PC-Filmen
---	-----------	---------------	-------------------	------------------

\*R<sub>q</sub>...Durchschnittliche quadratische Abweichung der Oberfläche.

Spincoating		AFM		Konfokale	
				Mikroskopie	
PC-MWNT-Komposit in Chloroform		Schichtdicke	Rauheit R <sub>q</sub> (nm)	Rauheit R <sub>q</sub> (nm)	
			(nm)	/	<i>/</i>
Konz	Anteil MWNT	Drehgeschw		(Fläche	(Fläche
Komposit	im Komposit	Dictigesenw.		20 µm x 20 µm)	250 μm x 250 μm)
		(11/min)			
(101.70)	(101.70)	(0/11111)			
0,5	1	1000	65,15	2,52	11,05
0,5	1	500	87,49	2,16	10,75
0,5	2	1000	65,15	3,75	10,08
0,5	2	500	82,09	4,42	11,23



In den weiteren Arbeiten wurden die transparenten PC-MWNT-Komposite für den Aufbau Quantum-Dot basierter Schichtstapel verwendet (Kap. 5.3). PMMA-MWNT-Komposite mit MWNT-Anteilen von 1,5 bis 2 Ma.% sind dagegen nicht transparent, jedoch sehr leitfähig und wurden als Elektroden für die Polarisierung der piezoelektrischen Wandlerfolie eingesetzt und weiterentwickelt (Kap. 5.8).

## 5.2 Herstellung und Optimierung der Dispergierung von Quantum-Dot-Polymerkompositen

## 5.2.1 Fluoreszenzeigenschaften der Quantum-Dots in verschiedenen Polymermatrizes

In Kooperation mit dem Fraunhofer ENAS wurden am IPF Quantum-Dot (QD) - Polymerkomposite aus der Lösung mittels Spincoating-Verfahren hergestellt und die Verteilung der QDs in der Polymermatrix sowie deren Fluoreszenzverhalten charakterisiert. Dazu wurden QDs in PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 7N, Evonik), in Polycarbonat (PC, Makrolon<sup>®</sup> 2600, Bayer MaterialScience) und in Polyvinylidenfluorid (PVDF, Kynar<sup>®</sup> 720, Arkema) eingebracht. Auf der Basis der Voruntersuchungen im Fraunhofer ENAS wurden CdSe-Quantum-Dots mit einer ZnS-Hülle (Lumidot<sup>TM</sup> CdSe/ZnS, 560, core-shell-type, Aldrich), stabilisiert in einer Toluol-Lösung, gewählt und in die verschiedenen Polymerlösungen eingemischt. Die Konzentration der QDs in den 2%igen Polymerlösungen betrug dabei 0,1 mg/l, was einem Masseanteil von etwa 1 % im Polymer entspricht. Als Lösungsmittel wurden Toluol für PMMA, Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) für PC und Dimethylformamid (DMF) für PVDF verwendet. Anschließend wurden mittels Spincoating dünne Schichten auf Glassubstrate appliziert. Die Verteilung und das Fluoreszenzverhalten der QDs in den Polymermatrizes wurden mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass die QDs in PMMA und PC deutlich feiner verteilt sind als in PVDF, in dem eine starke Agglomeratbildung auftritt (Abb. 6).



Abbildung 6Fluoreszenzmikroskopie von Polymer-QD-Kompositen, Vergrößerung 100x,  $\lambda_{ex}$  = 450-490 nm;<br/>Spincoating bei 1000 U/min; QDs: CdSe/ZnS,  $\lambda_{em}$  = 560 nm

Die Fluoreszenzintensität der QDs wurde mittels eines Fluoreszenzspektroskops gemessen, wobei der Glasträger mit der beschichteten Seite zum Licht im Probenhalter positioniert wird. Die Spektren weisen für alle Matrizes einen signifikanten Fluoreszenzpeak auf (Abb. 7).



Abbildung 7 Fluoreszenzspektren von Polymer-QD-Kompositen bei einer Anregungswellenlänge von a) 360 nm und b) 488 nm

Unterschiede in der Intensität können messtechnisch bedingt sein und sind daher nicht interpretierbar. Auffallend ist für alle Proben eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verschiebung des Emissionspeaks der QDs ( $\lambda_{em}$  = 560 nm) zu kleineren Wellenlängen.

Um die Stabilität der Fluoreszenz von Quantum Dots zu analysieren, wurde daher weiterführend das Fluoreszenzverhalten der QDs in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Dazu wurden folgende Polymer-QD-Lösungen hergestellt: PC in CHCl<sub>3</sub>, PMMA in CHCl<sub>3</sub> und PVDF in DMF. Die Polymerkonzentration im Lösungsmittel betrug 2 Ma.%, die QD-Konzentration betrug 0,1 mg/ml. Anschließend wurden mittels Spincoating bei 1000 U/min Kompositfilme auf gereinigten Glassubstraten hergestellt. Die Messung der Fluoreszenz erfolgte mittels Spektrometer zunächst am gleichen Tag und anschließend nach 1, 2, 3, 15 und 30 Tagen. Die Proben wurden innerhalb des Messzeitraumes im Labor bei Raumklima gelagert. Dabei zeigte sich, dass in Abhängigkeit des QD-Typs, jedoch unabhängig von der Polymermatrix, der Fluoreszenzpeak der QDs als Funktion der Zeit zu niedrigeren Wellenlängen verschoben wird (Abb. 8a). Für QDs mit  $\lambda_{em}$  = 610 nm fällt die Verschiebung des Peaks geringer aus als für QDs mit  $\lambda_{em}$  = 560 nm. Außerdem erfolgte ein deutlicher Abfall der Intensität von der 1. zur 2. Messung für PC- und PMMA-QD-Komposite. Ab der 2. Messung bleibt die Intensität für alle Proben relativ konstant (Abb. 8b). Für die Verschiebung der Wellenlänge des Fluoreszenzsignals konnte keine Erklärung gefunden werden. Die Ergebnisse wurden mit den Projektpartnern des Fraunhofer ENAS diskutiert. Da die Fluoreszenzintensität der QDs trotz des anfänglichen Abfalls in den Matrizes PC und PMMA in allen untersuchten Polymeren auch nach 30 Tagen signifikant hoch war und damit ausreichend für den Einsatz dieser Komposite als Sensorschicht, wurde auf eine weiterführende Untersuchung der aufgetretenen Phänomene im Rahmen der Projektarbeit verzichtet.



**Abbildung 8** Emissionswellenlänge (a) und Intensität der Fluoreszenz (b) von QDs in verschiedenen Polymermatrizes als Funktion des Messzeitraums

### 5.2.2 Monolayerschichten von Quantum-Dots auf Substraten

Neben der Verteilung und Stabilisierung der QDs in einer Polymermatrix wurde die Erzeugung dicht angeordneter Quantum-Dot-Schichten mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik untersucht (Abb. 9). Durch eine dichte Anordnung der QDs sollte erreicht werden, dass möglichst viele der von außen eingebrachten elektrischen Ladungen in den QDs gespeichert werden und nicht wirkungslos vorbeifließen. Für die Versuche wurden sowohl QDs ohne Hülle (CdSe, Lumidot<sup>TM</sup>, core-type, 610, Sigma Aldrich) als auch QDs mit einer Doppelhülle (CdSe/CdS/ZnS, CANdot<sup>®</sup>, Strem Chemicals) verwendet.

Zunächst wurden die Isothermen für die QDs aufgenommen. Die Übertragungsversuche wurden im feststoffäquivalenten Bereich der Isotherme durchgeführt. Die QDs ohne Hülle wurden bei 30 mN/m und die QDs mit Doppelhülle bei 12 mN/m auf die Substrate übertragen. Die QD-Filmübertragung wurde auf hydrophilen bzw. hydrophoben (Hydrophobierung mit Silanen) ITO-Glas-Substraten horizontal und vertikal zum QD-Film auf der Wasseroberfläche durchgeführt. Nach der QD-Übertragung auf hydrophobe Oberflächen konnten keine charakteristischen Absorptions- bzw. Fluoreszenz-Banden detektiert werden. Ein QD-Transfer auf hydrophobe Oberflächen ist also offenbar mit der Langmuir- Blodgett- Technik nicht umsetzbar. Übertragungsversuche auf hydrophile Substrate konnten erfolgreich für QDs ohne Hülle mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 3-5 mm/min durchgeführt werden. Für QDs mit Doppelhülle konnte eine Übertragung nur mit Hilfe des polaren Hilfspolymeres Poly(maleinsäurehexadecylmonoamid-alt-propylen) realisiert werden.



Abbildung 9Langmuir-Blodgett-Technik zur Herstellung von Monolayerschichten<br/>[http://www.ksvnima.com/langmuir-blodgett-langmuir-schaefer-technique]

Aufnahmen der QD-Schichten mit dem Fluoreszenzmikroskop in Abb. 10 zeigen, dass die QDs ohne Hülle dichter und gleichmäßiger angeordnet sind als die QDs mit Doppelhülle, was vermutlich auf die Anwesenheit des Hilfspolymers zurückzuführen ist. Trotz Verwendung des polaren Hilfspolymers konnte keine Übertragung der QDs mit Doppelhülle bei einem horizontalen Transfer erzielt werden. Die erfolgreich hergestellten QD-Schichten wurden zur weiterführenden Charakterisierung des elektrischen Schaltverhaltens an das Fraunhofer ENAS übergeben.



Abbildung 10Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von mittels Langmuir-Blodgett-Technik hergestellten<br/>Quantum-Dot-Schichten

# 5.3 Aufbau eines QD basierten Sensorschichtsystems

Für den Aufbau eines Schichtstapels zum Ausschalten der QDs wurden im Fraunhofer ENAS verschiedene Konzepte entwickelt. Die CNT-Schicht soll dabei den Elektronentransport von der piezoelektrischen Schicht in die QD-Schicht realisieren. Im Schichtsystem sollen die QDs ausgeschaltet werden, indem Elektronen über die CNT-Schicht in die QDs injiziert werden und dort gespeichert werden. Die in Kap. 5.1 und Kap. 5.2 entwickelten Polymer-CNT-Schichten und Polymer-QD-Schichten wurden auf ihre Eignung für den Aufbau eines Sensorschichtsystems hin untersucht. Der Schichtaufbau erfolgte mittels Spincoating auf strukturierte ITO-Glas-Substrate (Abb. 11). Zum Einsatz kamen (entsprechend der Untersuchungen in Kap. 5.1.3 und Kap. 5.1.4) schmelzegemischte Komposite auf der Basis von PC, die wieder in Lösung gebracht wurden. Beste Filmqualitäten werden erreicht, wenn die PC-Konzentration in der Lösung 0,5 bis 1 Ma.% und der MWNT-Anteil bezogen auf das Polymer 1 bis 2 Ma.% beträgt. Beim Spincoaten werden Drehgeschwindigkeiten von 500 oder 1000 U/min verwendet. Für eine gute MWNT-Dispergierung ist eine kurze Ultraschalldauer von 1 min ausreichend.

Für die QD-Schicht wurde hauptsächlich PVDF als Matrix verwendet, da es sehr gut beständig gegenüber Chloroform ist, dem Lösungsmittel, in welchem der PC-MWNT-Komposit verarbeitet wird. PMMA ist an sich nicht beständig gegenüber Chloroform, jedoch wurden auch Schichtaufbauten mit einer PMMA-QD-Schicht realisiert, wobei ein leichtes Anlösen der PMMA-QD-Schicht während des

Spincoatens der CNT-Komposit-Schicht als vorteilhaft gesehen wurde, da somit zwischen den Schichten eine breite Grenzfläche entstehen könnte, die sowohl CNTs als auch QDs enthält und somit den Elektronentransport zu den QDs möglicherweise erleichtert. Als Zwischenschicht wurden verschiedene Isolatoren und Löcherleiter eingesetzt und deren Lösungsmittelbeständigkeit sowie deren Eignung im Ausschaltversuch der QDs (Fraunhofer ENAS) getestet.



Abbildung 11 Schichtaufbau eines QD-basierten Sensorschichtsystems zur Durchführung von Ausschaltversuchen

Die Integration einer weiteren Isolator- oder Löcherleiterschicht in das Schichtsystem soll die Speicherung der über die CNT-Schicht injizierten Elektronen in den Quantum-Dots gewährleisten. Nachdem zunächst einige Photolacke als Isolatormaterialien getestet wurden und aufgrund der hohen Eigenfluoreszenz und teilweisen Lösungsmittelunbeständigkeit als nicht geeignet eingestuft werden mussten, wurde von seitens des Fraunhofer ENAS der Einsatz eines Löcherleiters bevorzugt. In zunächst hergestellten Schichtsystemen mit dem Löcherleiter PEDOT:PSS war eine Abnahme der Fluoreszenz beim Anlegen einer Spannung detektierbar (Details zum Versuch: siehe Berichte des Fraunhofer ENAS). Als weiterer Löcherleiter wurde vom Fraunhofer ENAS das Material N,N'-Bis(3methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD) ausgewählt, welches ein etwas tieferes HOMO-Niveau als PEDOT:PSS aufweist, wodurch eine effektivere Ladungsspeicherung in den Quantum-Dots erwartet wird. Auch in Schichtsystemen mit TPD konnte eine signifikante Unterdrückung des Fluoreszenzsignals in den QDs beim Anlegen einer Spannung detektiert werden.

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ENAS konnten zwei Schichtaufbauten realisiert werden, bei denen durch das Anlegen einer Spannung die QDs ausgeschaltet werden konnten. Diese Arbeiten wurden als Poster auf zwei Konferenzen und zum 2. Statusmeeting präsentiert. Im Folgenden werden die zwei Schichtaufbauten beschrieben.

Auf einem Glassubstrat, welches mit einer strukturierten ITO-Elektrode versehen ist, wurde eine ca. 100 nm dicke Schicht aus N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD) mittels Spincoating aufgebracht. Dessen Nutzung erwies sich im Vergleich zu dem vorher verwendeten Löcherleiter PEDOT:PSS als vorteilhaft. TPD besitzt mit -5,4 eV ein etwas tieferes HOMO-Niveau als PEDOT:PSS mit -5,1 eV, wodurch eine effektivere Ladungsspeicherung in den QDs erzielt wird. Anschließend wurde eine QD-Schicht durch Spincoating aufgebracht, wobei die QDs in PMMA eingebettet wurden. Untersuchungen der Verteilung der QDs in verschiedenen Matrix-Materialien bei einer Quantum-Dot-Konzentration in der Polymerlösung von jeweils 0,1 mg/ml zeigten eine homogene Verteilung der Partikel in PMMA (siehe Kap. 5.2.1, Abb. 6). Die Konzentration der QDs bezogen auf die PMMA-Matrix beträgt hierbei 0,34 Ma.%. Als Gegenelektrode wurde auf die Struktur eine ca. 100 nm dicke PC-MWNT2%-Kompositschicht aufgebracht. Die Applizierung erfolgte aus der Lösung ebenfalls mittels Spincoating. Die Kompositelektrode wurde mit einer 100 nm dicken strukturierten Aluminiumelektrode elektrisch kontaktiert. In Abb. 12 ist der beschriebene Schichtaufbau schematisch dargestellt.

Der Schichtaufbau der zweiten Probe entspricht im Wesentlichen der in Abb. 12 dargestellten Anordnung. Jedoch wurden hier die QDs nicht in PMMA, sondern in PVDF eingebettet. PVDF wurde dazu in DMF gelöst, die QDs wurden in einer Konzentration von 0,1 mg/ml hinzugegeben. Die Konzentration der QDs bezogen auf die PVDF-Matrix entspricht in diesem Fall 0,53 Ma.%. Im Vergleich zur PMMA-Matrix neigen die QDs in PVDF zur Clusterung, wobei die Agglomerate eine gute Verteilung in der Matrix aufweisen. Die Agglomeratbildung der Quantum-Dots wirkt sich nicht negativ auf die Fluoreszenzintensität aus. Die elektrische Charakterisierung wurde im Fraunhofer ENAS durchgeführt und soll daher hier nicht näher beschrieben werden.



Aluminium (gesputtert) 2 wt.% MWNT in Polycarbonat CdSe/ZnS-Partikel in PMMA TPD Glassubstrat mit ITO

### Abbildung 12 Schichtaufbau: ITO/TPD/PMMA-QD/PC-MWNT/Aluminium

In den Versuchen wurde nach Beginn des Spannungsanstiegs ein deutlicher Abfall der Fluoreszenz beobachtet. Nach Abschalten der Spannung steigt die Fluoreszenzintensität wieder leicht an. Nach einigen Stunden entspricht das Verhalten der Probe dem Ausgangszustand. Die gemessenen Probenströme hatten für beide Proben ähnliche Werte, so dass kein signifikanter Einfluss der beiden Matrixmaterialien der QDs auf das elektrische Verhalten der Proben beobachtet wurde. Im Vergleich zur ersten Probe ergibt sich für den Schichtaufbau mit einer PVDF-QD-Schicht ein höheres Fluoreszenzsignal, was sich mit der ungleichmäßigen Verteilung der Nanopartikel im Matrixmaterial und der damit einhergehenden höheren Partikeldichte im untersuchten Bereich der Probe erklären lässt. Ursache für die ungleichmäßige Verteilung der QDs ist die schlechte Benetzbarkeit der TPD-Schicht mit der PVDF-QD-DMF-Lösung und der daraus resultierenden inhomogenen Schichtqualität.

Da für das Schalten der QDs in den oben beschriebenen Systemen eine hohe Ladungsmenge benötigt wurde (siehe Bericht ENAS) wurden im Fraunhofer ENAS auch die Materialien Polyvinylkarbazol (PVK) und TPD als Matrizes für die QDs getestet. Durch deren Einsatz konnten die Schaltzeiten und die damit benötigten Ladungsmengen deutlich reduziert werden.

## 5.4. Einsatz flexibler Substrate

Um eine Integration des Schichtsystems in Bauteilstrukturen des Strukturleichtbaus zu ermöglichen wurden in Kooperation mit dem Fraunhofer ENAS Versuche durchgeführt, bei denen die ITOstrukturierten Glassubstrate durch flexible mit ITO beschichtete Polyethylentherephthalat (PET)-Folien ersetzt wurden. Die Strukturierung der ITO-Beschichtung erfolgte dabei nach dem Auftrag der einzelnen Funktionsschichten, da die unbeschichtete PET-Folie nicht beständig gegenüber den eingesetzten Lösungsmitteln ist. Es wurden auf diese Weise zwei verschiedene Schichtaufbauten unter Verwendung der QD-Matrizes PVK und TPD realisiert. Beim ersten Schichtsystem wurde eine TPD-QD-Schicht und anschließend eine PC-MWNT2%-Schicht auf die PET-Folie mittels Spincoating appliziert (Abb. 13a). Das zweite System besteht aus einer unteren PEDOT-Schicht, einer PVK-QD-Schicht und einer oberen PVDF-MWNT2%-Schicht (Abb. 13b). Da die PEDOT-Filmbildung sehr ungleichmäßig war, wurde der PEDOT-Lösung ein Tensid zugemischt, die zu einer deutlich verbesserten Filmqualität führte. Die Applizierung einer PEDOT-Zwischenschicht dient der Angleichung der unterschiedlichen Energieniveaus von ITO und PVK, um somit die Übergangswiderstände zu verringern und einen besseren Ladungstransport zu den QDs zu gewährleisten. Der Einsatz flexibler Substrate wird in der 2. Förderperiode des Projektes weiter untersucht und für die Integration des Schichtsystems in Demonstratoren umgesetzt werden.



Abbildung 13 Aufbau von Schichtstapeln auf ITO-beschichtete PET-Folie

## 5.5 Entwicklung eines CNT-QD-Polymer-Einschichtsystems

Neben dem Aufbau von Mehrschichtsystemen aus CNT- und QD-Kompositen, ist es erstrebenswert, QDs und CNTs in eine Schicht zu integrieren und somit sowohl Arbeitsschritte zu sparen, als auch Probleme durch Lösungsmittelunverträglichkeiten zu vermeiden. Neben der Synthese von QD-CNT-Polymer-Nanokompositen (siehe Kap. 5.6) wurde das physikalische Mischen von QDs und CNTs in einer Polymermatrix untersucht.

In ersten Versuchen wurden Polymerkomposit-Lösungen mit 1 M.-% CNTs und einer QD-Konzentration von 0,1 mg/l auf der Basis von PC, PMMA und PVDF hergestellt und dünne Filme mit dem Spincoating-Verfahren präpariert. Die Fluoreszenzspektren der Filme zeigen, dass die QD-Fluoreszenz in PC- und PMMA-Kompositen stark unterdrückt wird (Abb. 14), in PVDF-Kompositen jedoch eine sehr hohe QD-Fluoreszenz detektierbar ist (Abb. 15). Problematisch bei allen Kompositen war die schlechte Dispergierung der CNTs und die damit verbundene starke Agglomeratbildung. Analog Kap. 5.1.3 wurde auch hier auf schmelzegemischte Komposite zurückgegriffen. Die Polymer-MWNT-Lösungen wurden wie in Kap. 5.1.3 beschrieben hergestellt und anschließend mit der QD-Lösung gemischt. Die Konzentration der QDs in der finalen Lösung betrug dabei 0,1 mg/l, der MWNT-Gehalt bezogen auf die Polymermenge betrug 2 M.%. Auf diese Weise konnte in Kompositen auf der Basis von PC und PVDF die Dispersion der Nanopartikel deutlich verbessert werden und optisch transparente Filme mittels Spincoating hergestellt werden, die eine gute Fluoreszenz aufweisen. Dabei gelang die Vereinzelung der MWNTs in PVDF-MWNT-QD-Lösungen etwas besser als in PC-MWNT-QD-Lösungen, wo die MWNTs durch die Zugabe der QD-Lösung eine geringe Neigung zur Agglomeration zeigten. In PMMA-MWNT-Komposit-Lösungen war eine Vereinzelung der MWNTs nicht möglich. Mit Zugabe der QD-Lösung trat zudem eine verstärkte Neigung zur Agglomeratbildung auf, so dass dieses System vorerst nicht weiter untersucht wurde.



Abbildung 14 Fluoreszenzverhalten von PC-MWNT-QD-Filmen



Abbildung 15 Fluoreszenzverhalten von PVDF-MWNT-QD-Filmen

In Abb. 16 sind die Fluoreszenzsprektren von MWNT-QD-Einschichtsystemen auf der Basis von PC und PVDF dargestellt. Im Vergleich dazu werden die Spektren eines PC-MWNT-Komposits, der keine Fluoreszenz aufweist, sowie eines PVDF-QD-Komposits ohne CNTs gezeigt. In allen QD-enthaltenden Schichten wurde eine hohe Photolumineszenz detektiert. Die Anwesenheit von MWNTs hat keine negativen Auswirkungen auf das Fluoreszenzsignal.



Abbildung 16 Fluoreszenzspektren von Polymer-MWNT-QD-Einschichtsystemen

Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurden PVDF-MWNT-QD-Komposite anschließend in die Mehrschichtsysteme integriert und für Ausschaltversuche an das Fraunhofer ENAS gesendet. In ersten Versuchen war es möglich, die Fluoreszenz durch Anlegen einer Spannung zu unterdrücken. Nach dem Abschalten der Spannung kam es jedoch an verschiedenen Messstellen auf der Probe zu unterschiedlichen Schaltzeiten (Zeit, bis QD-Fluoreszenz wieder ansteigt), was auf Inhomogenitäten in den Proben schließen lässt (Diagramme hier nicht gezeigt, da Ergebnisse des Fraunhofer ENAS). Unter Berücksichtigung der Lösungsmittelverträglichkeit einzelner Schichten wurde im Folgenden in Kooperation mit dem Fraunhofer ENAS daran gearbeitet, einzelne Schichten homogener herzustellen und das Schichtsystem auch mikroskopisch näher zu charakterisieren. Die Integration eines Komposits, der sowohl QDs als auch CNTs enthält, ist aus technologischer aber auch wissenschaftlicher Sicht äußerst interessant und soll weiter verfolgt werden.

## 5.6 Synthese von CNT-QD-Polymer-Nanokompositen

Ein weiterer Ansatz zur Entwicklung von funktionellen Polymer-Nanokompositen besteht darin, Verteilung und Abstand von CNTs und Quantum Dots über auf CNT aufgepfropfte spezielle Polymerketten definiert einzustellen. Dazu wurde eine Synthesestrategie entwickelt, bei welcher zunächst kommerzielle oberflächenmodifizierte MWNTs (Amingruppen-haltig) mit verschiedenen Carbonsäurehalogeniden (2-Bromoisobutyryl-Bromid, 2-Bromopropionyl-Bromid, etc.) in Reaktion gebracht werden. Diese CNT-gebundenen Initiatoren werden verwendet, um Acrylnitril-Monomere bzw. 3-Sulfon-Propylamino-Methacrylat-Kaliumsalz-Monomere mittels ATRP (atom transfer radical polymerization) zu polymerisieren. Im letzten Reaktionsschritt werden CdS- bzw. CdSe-Quantum-Dots an den MWNT-Polymer-Komposit angebunden. Dabei wird einerseits der Chelat-Effekt zwischen den Cd-Ionen und den –CN-Gruppen des Acrylnitrils ausgenutzt. Andererseits werden bei der Reaktion mit 3-Sulfon-Propylamino-Methacrylat-Kaliumsalz die Cd-Ionen aufgrund ihrer höheren Bindungsaffinität an Stelle der Kalium-Ionen an die Sulfonatgruppen gebunden.

Zunächst wurden verschiedene CNT-Polymer-Komposite synthetisiert. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Präparation eines MWNT gebundenen Initiators (MWNT-Initiator) sowie die Synthese von Polymer-gegrafteten Nanotubes wie MWNT-Polyacrylnitril (PAN), MWNT-Poly(3-

sulfopropylmethacrylat) (PSPM) und MWNT- Polythiophene (Pth-NH<sub>2</sub>). Die Acrylnitrilgruppierung in PAN sollte im Folgenden fähig sein, mit QD eine physikalische Wechselwirkung (WW) einzugehen und diese so zu binden. Die Sulfonatgruppe in PSPM sollte mit Precursor-Salzen von QD wechselwirken und so ebenfalls zur Bindung von QD fähig sein. Im Falle von MWNT-Pth wird über das leitfähige Polymer Polythiophen insgesamt eine Verbesserung der elektronischen Wechselwirkungen des späteren CNT-Komposits erwartet. Die dort eingebauten Aminogruppen erlauben zudem einerseits ein weiteres Aufpfropfen von Polymerketten oder auch direkte WW mit QD. In diesem Abschlussbericht soll nur auf die Synthese von MWNT-Polyacrylnitril(PAN)-CdSe-Nanokomposite näher eingegangen werden. Diese und weitere Untersuchungen sind Bestandteil einer Promotion, welche im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wird (siehe Kap. 10).

Der MWNT-Initiator wurde mittels einer Reaktion von Amin-funktionalisierten MWNTs (CNT-NH<sub>2</sub>, Nanocyl<sup>TM</sup> NC 3152) mit 2-Bromoisobutyryl-Bromid synthetisiert (Abb. 17). Anschließend wurde dieser Initiator für die ATRP-Reaktion (atom transfer radical polymerisation) mit Acrylnitril verwendet, um MWNT-PAN (Abb. 18) zu synthetisieren.



Abbildung 18 Synthese von MWNT-PAN

Mittels einer TGA-Analyse konnte zum einen die Reinheit des Initiators belegt werden. Zum anderen wurde die Wirksamkeit des Initiators für die Reaktion bestätigt, da der Gewichtsverlust von MWNT-PAN-Kompositen, die mithilfe des Initiators synthetisiert wurden, deutlich höher ist als für Referenzproben, die ohne den Initiator synthetisiert wurden (Abb.19). Nach der Polymerisation und einer sehr intensiven Reinigung (Entfernung des nicht-gepfropften Polymeranteils) des erhaltenen MWNT-PAN konnte mittels TEM eine ca. 5 nm dicke Hülle um die CNTs beobachtet werden (Abb. 20). Mittels TGA konnte aufgrund des Gewichtsverlustes auf die Anwesenheit des Polymers geschlossen werden. Ein Nachweis einer direkten kovalenten Bindung an die CNTs oder einer vollständigen Umhüllung der CNTs war jedoch nicht möglich.



Abbildung 19 TGA-Analyse von MWNT-PAN-Kompositen



Abbildung 20 TEM-Aufnahmen von MWNT-PAN, Umhüllung der MWNTS mit Polymer

Anschließend wurde versucht, die QDs direkt an die PAN-modifizierten MWNTs zu binden. In Abb. 21 ist das Reaktionsschema dargestellt.



Abbildung 21 Synthese des MWNT-PAN-CdSe-Komposits

Abb. 22 zeigt eine TEM-Aufnahme des MWNT-PAN-CdSe-Komposits. Es ist anzunehmen, dass es sich bei den sichtbaren schwarzen Punkten um CdSe-Nanopartikel bzw. um Agglomerate dieser

Nanopartikel handelt, die allerdings nur vereinzelt auftreten. Sie befinden sich überwiegend an Stellen, wo mehrere CNTs überlappen oder sich bündeln und dort offenbar Polymer einschließen, an welches die QDs anbinden können. Ein qualitativer Nachweis dazu steht allerdings noch aus.



Kohlenstoff-Trägerfolie auf TEM-Substrat (kein Polymer!)

Abbildung 22 TEM-Aufnahme einzelner CdSe-Nanopartikel im MWNT-PAN-CdSe-Nanokomposit

Die Ergebnisse zeigen, dass der synthetische Ansatz zur Herstellung von Polymer-CNT-QD-Kompositen grundsätzlich umsetzbar ist, auch wenn eine definierte, kontrollierbare Anbindung der QDs an die CNTs bis jetzt nicht gelungen ist. Die wissenschaftliche Fragestellung ist sehr interessant und wird im Rahmen der Promotionsarbeit weiter intensiv untersucht. Allerdings ist eine technische Umsetzung derzeit als sehr aufwendig einzuschätzen, weil die erzeugten Materialmengen sehr gering sind.

### 5.7 Charakterisierung von Polythiophen-basierten CNT-Kompositen

In Zusammenarbeit mit der Professur Anorganische Chemie der TU Chemnitz wurden Polythiophenbasierte CNT-Komposite auf ihre mögliche Anwendbarkeit im Sensorschichtsystem untersucht. Am IPF wurde zunächst der elektrische Oberflächenwiderstand unterschiedlich präparierter Filme eines Poly(ferrocenylthiophen) gemessen, welches vom Projektpartner synthetisiert wurde (Abb. 23).

Probe	Elektrometer (Mitsubishi)	Spannung [V]	Oberflächenwiderstand [\Omega/\mathbb{D}] (Durchschnittswert aus drei Messungen)	L
1	Loresta	90	5,5 * 10 <sup>8</sup>	
2	Hiresta	10	3,7 * 109	Q
3	Hiresta	10	2,5 * 10 <sup>10</sup>	
4	Loresta	10	4 * 10 <sup>7</sup>	
5	Loresta	90	2 * 10 <sup>8</sup>	
6	Loresta	90	7,2 * 107	
7	Loresta	90	3 * 108	



Abbildung 23 Poly(ferrocenylthiophen)-Filme und deren elektrische Oberflächenwiderstände

Der elektrische Oberflächenwiderstand ist dabei abhängig von der Schichtdicke und der Probenpräparation. Bei Probe 2 blättert die Schicht teilweise ab und ist sehr ungleichmäßig, daher sind die Widerstandswerte dort trotz größerer Schichtdicke höher als bei den Proben 1, 5 oder 7. Probe 4 weist einen sehr gleichmäßigen Film mit der offenbar höchsten Schichtdicke auf und hat damit den geringsten Oberflächenwiderstand.

In weiteren Arbeiten wurde die Dispergierbarkeit von CNTs in verschiedenen Polythiophen-Lösungen untersucht, die Prozessierbarkeit zu dünnen Filme mittels Solution Casting getestet sowie die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Es wurden drei verschiedene Polythiophene für die Untersuchungen herangezogen: Poly(3-dodecylthiophen-2,5-diyl) und Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (beide kommerziell erhältlich, jedoch nicht dotiert), sowie das Poly(ferrocenylthiophen), welches an der Professur Anorganische Chemie synthetisiert worden war (Abb. 24). Als Lösungsmittel für diese Polymere wurden Chloroform und THF getestet. In den 1 Ma.%-igen Polymerlösungen wurden sowohl die MWNT Nanocyl<sup>™</sup> NC 7000 als auch MWNT-PTh-NH2 in Anteilen von 1 bzw. 2 Ma.% (bezogen auf das Polymer) bei unterschiedlichen Ultraschallzeiten (1 bis 30 min) mit einem Ultraschallprozessor dispergiert. Die Filmherstellung erfolgte mittels Auftropfen einer definierten Menge der Dispersionen auf ein gereinigtes Glassubstrat und Abdampfen des Lösungsmittels. Die Experimente wurden zunächst unter Normalbedingungen, später auch in einem Abzug mit Glovebox unter Schutzgas durchgeführt. Die Filmqualität wurde mittels Transmissionslichtmikroskopie charakterisiert und der Oberflächenwiderstand mit einem Elektrometer (Hiresta, Mitsubishi) gemessen.





Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl)

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

Poly(ferrocenyl thiophene)

#### Abbildung 24 Verwendete Polythiophene in Polythiophen-MWNT-Kompositen

Die Untersuchungen ergaben, dass sich grundsätzlich für eine gute Dispergierung der MWNTs in den Polythiophenen THF besser als Lösungsmittel eignet als Chloroform. Die Zugabe von 1 Ma.% MWNTs zu den verschiedenen Polythiophenen hat keinen oder nur einen sehr geringen positiven Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit. An allen Filmen wurden sehr hohe Oberflächenwiderstände gemessen. Der CNT-Modifikation hat keinen Einfluss auf die Dispergierung und die elektrische Leitfähigkeit der Filme, daher wurde in weiteren Untersuchungen auf die Verwendung der Polythiophenfunktionalisierten MWNTs verzichtet. Mit längerer Ultraschallbehandlung wird eine bessere Dispergierung der MWNTs erreicht, jedoch steht die Ultraschalldauer nicht in direkter Korrelation mit den gemessenen Widerstandswerten. Die MWNT-Dispergierung erfolgt in den kommerziellen Polythiophenen besser als in Poly(ferrocenylthiophen), bei welchem während des Abdampfprozesses eine starke Reagglomeration der MWNTs stattfindet und dadurch keine homogene Verteilung der MWNTs möglich war. Dadurch werden lokal geringere Oberflächenwiderstände von bis zu 4 \*  $10^{7}$  $\Omega/\Box$  gemessen, an anderen Stellen der Proben treten sehr hohe Widerstände auf, welche außerhalb des Messbereichs des Elektrometers liegen. Erfolgt die Filmherstellung in einer Glovebox in inerter Atmosphäre, werden die Filmqualität und die Dispersion der MWNTs in Poly(ferrocenylthiophen) deutlich verbessert. Der elektrische Oberflächenwiderstand liegt etwa bei  $4 * 10^{10} \Omega/\Box$ . Die geringsten Widerstandswerte weisen Filme des kommerziellen Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) mit 2 Ma.% MWNTs mit bis zu 3 \* 10<sup>8</sup>  $\Omega/\Box$  auf. Um den elektrischen Widerstand weiter zu verringern, Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)-MWNT-Kompositen erfolgte an und an reinem Poly(ferrocenylthiophen) eine Dotierung in einer Iod-Dampf-Atmosphäre. Auf die Widerstandswerte des kommerziellen Polythiophens hatte die Behandlung keinen Einfluss. Der Oberflächenwiderstand von Poly(ferrocenylthiophen) konnte von ca. 4 \*  $10^{11} \Omega/\Box$  auf 2,6 \*  $10^8 \Omega/\Box$  verringert werden. Diese Experimente machen deutlich, dass die untersuchten Polythiophene nicht als Matrix für leitfähige CNT-Komposite mit geringen MWNT-Anteilen geeignet sind. Es war nicht möglich, ausreichend leitfähige Polymere zu erzeugen, die alternativ für den Einsatz im QD-basierten Sensorschichtsystem geeignet wären. Auf weitere Untersuchungen wurde daher verzichtet.

# 5.8 PMMA-CNT-Komposite als Elektroden für piezoelektrische Wandlerfolie

Die in Kap. 5.1.3 entwickelten leitfähigen PMMA-MWNT-Komposite eigneten sich aufgrund der Lösungsmittelverträglichkeit und der guten Haftung für die Kombination mit der piezoelektrischen Wandlerfolie. Dazu wurden vom Partner Fraunhofer IAP bereitgestellte, nicht polarisierte Piezofolien zunächst einseitig mit dem PMMA-MWNT2,5%-Komposit (Oberflächenwiderstand ~  $10^3 \Omega/\Box$ ) beschichtet. Die Präparation der Kompositelektroden erfolgte durch Auflösen eines schmelzgemischten PMMA-MWNT-Komposites in Chloroform, weiterer Dispergierung der MWNTs mittels Ultraschallbehandlung von 1 min und Aufbringen einer definierten Menge der Kompositlösung auf die Piezofolie. Das Abdampfen des Lösungsmittels erfolgte unter Normalbedingungen. Am IAP wurden daraufhin erfolgreiche Kontaktierungsversuche durchgeführt. Anschließend wurden am IPF PMMA-CNT-Komposite mit 2,5 als auch 2 M.% MWNTs (Oberflächenwiderstand ~  $10^4 \Omega/\Box$ ) aus der Lösung beidseitig als Elektrode auf die Piezofolie aufgebracht und an das IAP geliefert um zu testen, ob der CNT-Komposit zur Polarisierung der Wandlerfolie geeignet ist. Versuche an PC-MWNT-Kompositen wurden aufgrund der schlechten Haftung zur Piezofolie eingestellt.

Nachdem an diesen Proben die Polarisation der Piezofolie erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde der MWNT-Anteil im Komposit weiter auf 1,5 Ma.% verringert und somit ein Oberflächenwiderstand von ca.  $1 * 10^5 \Omega/\Box$  erreicht.

Die piezoelektrische Folie wurde im SLK/TU Chemnitz mittels Hinterspritzen auf einen mit einer Trägerfolie und einer Aluminiumelektrode versehenen Demonstrator-Balken aus Polyamid 6 (PA6) aufgebracht (Abb. 25). Diese hinterspritzten piezoelektrischen Folien wurden im IPF mit PMMA-MWNT Elektroden versehen, bei denen der MWNT-Anteil 2 Ma.% und 1,5 Ma.% betrug.



Abbildung 25 Hinterspritzte piezoelektrische Folie mit PMMA-MWNT-Elektrode

Um eine definierte Geometrie der CNT-Elektrode einzustellen, wurde ein Klebeband aus PTFEbeschichtetem Glasgewebe und silikonhaltigem Klebstoff als Maske auf die Piezofolie aufgebracht und nach dem Trocknen der Elektrode wieder entfernt. Die Schichtdicke der CNT-Elektroden betrug 10-12  $\mu$ m. Die beschichteten Demonstratoren wurden anschließend zur Polarisation an das Fraunhofer IAP geliefert. Die Polarisierung konnte erfolgreich durchgeführt werden, auch für die Komposite mit den geringeren CNT-Gehalten.

In weiterführenden Arbeiten wurde der PMMA-MWNT2%-Komposit als Elektrode direkt auf vom SLK bereitgestellte Demonstrator-Platten (PA6) aufgebracht. Zur Haftungsoptimierung zwischen Elektrode und PA6-Substrat wurden die Platten im Vorfeld einer O<sub>2</sub>-Plasma-Behandlung unterzogen. Anschließend wurde im IAP als 2. Schicht die Piezofolie appliziert und im IPF eine weitere PMMA-MWNT-Elektrode auf die Piezofolie aufgetragen (Abb. 26). Die Piezofolie konnte mit dieser Anordnung erfolgreich polarisiert werden. Für die Präsentation im Statusmeeting und auf Messen

wurden auf diese Weise Drucksensoren aufgebaut, wobei das über die piezoelektrische Folie generierte elektrische Signal abgegriffen und dargestellt wurde (Abb. 27).



**Abbildung 26** Schichtaufbau von PMMA-MWNT2%-Elektrode, piezoelektrischer Folie und PMMA-MWNT2%-Elektrode auf O<sub>2</sub>-Plasma-behandelten PA6-Demonstratorplatten



Abbildung 27 Beispiel für einen Drucksensor

### 5.9 Endcapping und Oberflächenmodifizierung der Smart Tubes

Zur Visualisierung von Mikrorissen in Bauteilen sollten vom Projektpartner IFW Dresden entwickelte Mikroröhrchen (Smart Tubes) -eingebettet in eine Epoxidmatrix- in das Sensorschichtsystem integriert werden. Die Smart Tubes sollen bei Überschreitung der Lastgrenze eines Bauteils ein geeignetes Signalmaterial freisetzen, welches auf oder in dem Bauteil optisch nachgewiesen werden kann.

Gemeinsam mit dem IFW wurde ein Konzept zur effektiven Befüllung der Smart Tubes mit einer fluoreszierenden Rhodaminlösung und dem anschließenden Verschließen der Tubes durch einen Polymerfilm entwickelt. Der erste im IPF verfolgte Ansatz basierte auf einer schnellen Polykondensation (analog der Schotten-Baumann-Reaktion). Im IPF wurden Versuche durchgeführt, bei denen zunächst Glaskapillaren mit Durchmessern von ca. 1 mm als Modell für die Smart Tubes verwendet wurden. Dazu wurden die Glaskapillaren für 5 min in eine Lösung aus Rhodamin, Wasser und Hexamethylendiamin getaucht und mit dieser befüllt. Anschließend wurden die gefüllten Röhrchen in eine Adipinsäuresdichlorid-Dichlormethan-Lösung gegeben, wobei eine Polymerreaktion an der Grenzfläche der beiden Lösungen, also an den Tube-Öffnungen ausgelöst werden sollte. Die Untersuchungen ergaben, dass sowohl die vollständige Befüllung schwierig war, als auch der sich bildende Polyamid-6,6-Film nicht dicht genug geschlossen war, so dass das Wasser der Farbstofflösung innerhalb weniger Tage vollständig abdampfte. Es wurde daher entschieden, eine vernetzende Reaktion an der Grenzfläche auszulösen um auf diese Weise dichtere geschlossene Filme zu erhalten. Dazu wurde das Monomer Tris(2-aminoethyl)amin der Rhodaminlösung zugegeben und in Reaktion mit Sebacinsäuredichlorid gebracht. Auch hier kam es wieder zum

allmählichen Abdampfen des Wassers und es war immer noch nicht möglich, die Glasröhrchen vollständig mit der Farbstofflösung zu füllen.

In Referenzversuchen wurde der Abdampfprozess der Farbstofflösung von gefüllten unverschlossenen Röhrchen (Abb. 28 zeigt die Fluoreszenz eines teilgefüllten Röhrchens) daher zeitlich beobachtet und mit dem von gefüllten und durch Polymerisation an der Grenzfläche behandelten Röhrchen verglichen. Damit konnte beurteilt werden, inwieweit das Ändern verschiedener Parameter die Polymerfilmbildung an der Tube-Öffnung beeinflusst.



Abbildung 28 Fluoreszenzmikroskopie eines teilgefüllten Glasröhrchens

In Folge wurde die Monomerkonzentration in der Lösung erhöht, um eine höhere Vernetzungsdichte des Polymers zu erzielen. Zudem wurde die Chemie durch den Einsatz des Monomers Trimesinsäuretrichlorid (1,3,5-Benzentricarbonylchlorid) so verändert, dass hochvernetzte aromatische Polyamide entstehen (Abb. 29), die weniger stark quellen und die Diffusion weitgehend verhindern sollten. Zusätzlich wurden Kapillaren mit kleineren Durchmessern (~ 0,1 mm) in die Untersuchungen mit einbezogen, um sich den Dimensionen der Smart Tubes anzunähern ( $\emptyset$  10 µm). Auf diese Weise konnten die Reaktionsbedingungen soweit optimiert werden, dass die Verdampfung des Lösungsmittels in den Glaskapillaren signifikant verzögert wurde. Die Übertragung des Ansatzes auf Smart Tubes stellt noch eine Herausforderung dar, jedoch sollte die Permeabilität des Polymerfilmes mit diesem entwickelten Ansatz ausreichend niedrig sein, um ein Verdampfen der Farbstofflösung in dem Zeitfenster zu verhindern, welches nötig ist, um die Smart Tubes in die Epoxidmatrix einzubetten.



Ausbildung eines Netzwerkes

Abbildung 29 Chemische Reaktion für die Ausbildung eines vernetzten Polyamidfilms an den Tube-Öffnungen

# 6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Forschungsergebnisse

### Vorträge

"Leitfähige CNT/Polymer-Nanokomposite als Funktionsmaterialien" Brigitte Voit, Ulrike Staudinger, Petra Pötschke, Emrah Demir 1. Öffentliches Statusseminar des Kompetenznetzwerkes für Nanosystemintegration, 09.11.2010, TU Chemnitz

"Towards the synthesis of polymer-MWNTs-QD nanocomposites" Emrah Demir, Jürgen Pionteck, Ulrike Staudinger, Petra Pötschke, Brigitte Voit 3. Nachwuchsworkshop IPF Dresden – TU Hamburg-Harburg, 17./18.1.2011, Dresden

"Towards Polymer-CNT-QD-nanocomposites"

Emrah Demir, Jürgen Pionteck, Ulrike Staudinger, Petra Pötschke, Brigitte Voit 4. Nachwuchsworkshop TU Hamburg-Harburg – IPF Dresden, 21./22.11.2011, Hamburg

### Poster

"Entwicklung einer leitfähigen Polymer-CNT-Matrix und deren Kombination mit den verschiedenen Sensorschichten"

Ulrike Staudinger, Emrah Demir, Petra Pötschke, Brigitte Voit

1. Öffentliches Statusseminar des Kompetenznetzwerkes für Nanosystemintegration, 09.11.2010, TU Chemnitz

"Dispersability of MWNTs in Polymer Solutions and its Effect on the Electrical Conductivity of Thin Films"

Ulrike Staudinger, Beate Krause, Christine Goltzsche, Petra Pötschke, Gudrun Petzold, Brigitte Voit NT11, 11.-16.7.2011, Cambridge, UK

"Dispersability of MWNTs in polymer solutions" Ulrike Staudinger, Beate Krause, Christine Goltzsche, Petra Pötschke, Gudrun Petzold, Brigitte Voit *Eurofillers 2011, 21.-25.8.2011, Dresden* 

"Towards polymer-MWNT-QD nanocomposites" Emrah Demir, Jürgen Pionteck, Ulrike Staudinger, Petra Pötschke, Brigitte Voit *Eurofillers 2011, 21.-25.8.2011, Dresden* 

"Material integrated sensor films based on photoluminescent quantum dots" Jörg Martin, Doreen Piasta, Torsten Kießling, Thomas Otto, Thomas Geßner, Ulrike Staudinger, Emrah Demir, Petra Pötschke, Brigitte Voit *Euromat 2011, 12.-15.9.2011, Montpellier, France* 

"Materialintegrierte Sensorschicht basierend auf Quantum Dot Lumineszenz" Jörg Martin, Doreen Piasta, Torsten Kießling, Thomas Otto, Thomas Geßner, Ulrike Staudinger, Emrah Demir, Petra Pötschke, Brigitte Voit *MST 2011, 10.-12.10.2011, Darmstadt* 

"Entwicklung von leitfähigen Polymer-CNT-Kompositen für die Integration in Quantum-Dotbasierende Sensorsyteme"

Ulrike Staudinger, Emrah Demir, Petra Pötschke, Jürgen Pionteck, Brigitte Voit, Ron Claus

2. Öffentliches Statusseminar des Kompetenznetzwerkes für Nanosystemintegration, 03.11.2011, TU Chemnitz

"Herstellung und Optimierung multifunktioneller leitfähiger CNT-QD-Polymer-Nanokomposit-Schichten"

Michael Müller, Ulrike Staudinger, Petra Pötschke, Brigitte Voit, Michael Wegener

Abschlussbericht nanett IPF

3. Öffentliches Statusseminar des Kompetenznetzwerkes für Nanosystemintegration, 06.11.2012, TU Chemnitz

### Proceedings

"Nano sensor technology based on semiconductor nanocrystals" J. Martin, U. Staudinger, E. Demir, C. Spudat, P. Pötschke, B. Voit, T. Otto und T. Geßner SPIE Proceedings Vol. 8264, 2012.

### Publikationen in Zeitschriften

Dispersability of MWNTs in polymer solutions Ulrike Staudinger, Beate Krause, Christine Steinbach, Gudrun Petzold, Petra Pötschke, Brigitte Voit *in Vorbereitung* 

"Material integrated sensor film development based on photoluminescent quantum dots and electrical conducting polymer CNT composites"

Jörg Martin, Ulrike Staudinger, Christian Spudat, Thomas Otto, Petra Pötschke, Brigitte Voit, Thomas Geßner

in Vorbereitung

### Dissertation

"Development of MWNT-Polymer and MWNT-Polymer-QD nanocomposites for sensor applications" Emrah Demir

Geplanter Abschluss 07.2013

# 7. Referenzen

[1] Thostenson ET, Ren Z, Chou TW, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Compos Sci Technol 2001;61:1899-1912

[2] Thostenson ET, Li C, Chou TW, Nanocomposites in context. Compos Sci Technol 2005;65:491-516

[3] Fiedler B, Gojny FH, Wichmann MHG, Nolte MCM, Schulte K, Fundamental aspects of nanoreinforced composites. Compos Sci Technol 2006;66:3115-3125

[4] Girifalco LA, Hodak M, Lee RS, Carbon nanotubes, buckyballs, ropes and a universal graphitic potential. Phys Rev B 2000;62:13104

[5] Breuer O, Sundararaj U, Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. Polym Compos 2004;65(6):630-645

[6] in het Panhuis M, Munn RW, Blau WJ, Optimal polymer characteristics for nanotube solubility.Synth Met 2001;121:1187-1188

[7] Wise KE, Park C, Siochi EJ, Harrison JS, Stable dispersion of single wall carbon nanotubes in polyimide: the role of noncovalent interactions. Chem Phys Lett 2004;391:207-211

[8] Vaisman L, Wagner, HD, Marom G, The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Adv Colloid Interface Sci 2007;128-130:37-46

[9] Xie XL, Mai YW, Zhou XP, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. Mat Sci Eng R 2005;49:87-112

[10] Du JH, Bai J, Cheng HM, The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. eXPRESS Polym Lett 2007;5:253-273

[11] Z. Lei, X. Wei, L. Zhang, S. Bi, Preparation and characterization of carbon nanotubespolymer/CdSe hybrid nanocomposites through combining electrostatic adsorption and ATRP technique, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 324 (2008), 131–136

[12] I. Llarena, G. Romero, R. F. Ziolo, S. E Moya, Carbon nanotube surface modification with polyelectrolyte brushes endowed with quantum dots and metal oxide nanoparticles through in situ synthesis, Nanotechnology 21 (2010) 055605 (8pp)

[13] B. Pan , D. Cui, R. He, F. Gao, Y. Zhang, Covalent attachment of quantum dot on carbon nanotubes, Chemical Physics Letters 417 (2006) 419–424

[14] N. Jia, Q. Lian, Z. Tian, X. Duan, M. Yin, L. Jing, S. Chen, H. Shen, M. Gao, Decorating multi-walled carbon nanotubes with quantum dots for construction of multi-color fluorescent nanoprobes, Nanotechnology 21 (2010) 045606 (8pp)

[15] M. Feng, R. Sun, H. Zhan, Y. Chen, Decoration of carbon nanotubes with CdS nanoparticles by polythiophene interlinking for optical limiting enhancement, Carbon 48 (2010), 1177-1185

[16] E. Shafran, B. D. Mangum, J. M. Gerton, Energy Transfer from an Individual Quantum Dot to a Carbon Nanotube, Nano Letters 10 (2010), 4049–4054

[17] T. Pietsch, D. Appelhans, N. Gindy, A. Fahmi, B. Voit, Oligosaccharide-modified Dendrimers for Templating Gold-Nanoparticles: Tailoring the Particle Size as a Function of Dendrimer Generation and –Molecular Structure, Colloids & Surfaces, Part A, Physicochem. Eng. Aspects 341, 93–102 (2009)

[18] A. Fahmi, T. Pietsch, D. Appelhans, N. Gindy, B. Voit, Watersoluble CdSe nanoparticles stabilised by dense-shell glycodendrimers, New Journal of Chemistry 33, 703-706 (2009)

[19] A. Köth, J. Koetz, D. Appelhans, B. Voit, "Sweet" gold nanoparticles with oligosaccharidemodified poly(ethyleneimine), Colloid and Polymer Science 286, 1317-1327 (2008)

[20] Monticelli, O.; Russo, S.; Voit, B., Preparation and characterization of blends based on polyamide 6 and hyperbranched aramids as palladium nanoparticles support, Polymer 46 (2005), 3597-3606

[21] A. Di Gianni, S. Trabelsi, G. Rizza, M. Sangermano, H. Althues, S. Kaskel, B. Voit: Hyperbranched Polymer/TiO2 Hybrid nanoparticles synthesized via in situ sol-gel process, Macromol. Chem. Phys. 208, 76-86 (2007)

[22] M. Sangermano, G. Malucelli, E. Amerio, A. Priola, A. Di Gianni, B. Voit, G. Rizza: Preparation and characterization of TiO2-Epoxy nanostructured polymeric films, Macromol. Mater. Eng. 291, 517-523 (2006)

[23] B. Voit, M. Sangermano, F. Sordo, K.-J. Eichhorn, G. Rizza: High refractive index transparent coatings obtained via UV/thermal dual-cure process, Polymer 49, 2018-2022 (2008)

[24] R. Srivastava, B. Banerjee, D. Jehnichen, B. Voit, F. Böhme, In-situ preparation of polyimide composites based on functionalized carbon nanotubes, Macromolecular Materials and Engineering 294, 96-102 (2009)

[25] B. Voit, M. Sangermano, S. Pegel, P. Pötschke, Antistatic Epoxy Coatings with Carbon nanotubes Obtained by Cationic Photopolymerization, Macromolecular Rapid Communications 29, 396-400 (2008)

[26] M. Messerschmidt, M. Millaruelo, R. Choinska, B. Voit, Thin Film Nanostructures Prepared Via Self-Assembly of Partly Labile Protected Block Copolymers for Hybrid Patterning Strategies, Macromolecules 42, 156-163 (2009)

[27] B. Voit, F. Braun, M. Gernert, B. Sieszkowska, M. Millaruelo Boira, M. Messerschmidt, M. Mertig, J. Opitz: Photo- and thermally labile polymers as templates and for surface patterning; Polymers for Advanced Technologies 17, 691-693 (2006)

[28] Opitz, J.; Braun, R.; Seidel, W.; Pompe, M.; Voit, B.: Site-specific binding and stretching of DNA molecules at UV-light patterned aminoterpolymer films. Nanotechnology 15 (2004), 717-723

[29] O. Hien, H. Komber, B. Voit, N. Krasteva, A. Yasuda, T. Vossmeyer: Hyperbranched polythioethers: preparation and use in gold nanoparticle composite sensor films. Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites (JNPN) 2, 109-120 (2006)

[30] C. Hartmann-Thompson, D. L. Keeley, K.-J. Eichhorn, Y. Mikhailova, B. Voit: Hyperbranched polyesters with internal and exo-presented hydrogen-bond acidic sensor groups for surface acoustic wave sensors, Journal of Applied Polymer Science 107, 1401-1406 (2008)

[31] M. S. Vollprecht, F. Dieterle, St. Busche, G. Gauglitz, K.-J. Eichhorn, B. Voit: Quantification of quaternary mixtures of low alcohols in water: Time-resolved measurements with microporous and hyperbranched polymer sensors allow reduced number of sensors. Analytical Chem. 77 (17), 5542-5550 (2005)

[32] K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, P. Pötschke, Liquid sensing of melt-processed poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films, Sensors and Actuators B: Chemical, 134 (2008) 2, 787-795

[33] K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, L. Häußler, P. Pötschke, Investigation of liquid sensing mechanism of poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films, Smart Materials and Structures 18 (2009) 3, 035008 (15pp)

[34] P. Pötschke, T. Villmow, T. Andres, K. Kobashi, R. Rentenberger, H. Brünig, D. Fischer, L. Häussler, Meltprocessed polymer-carbon nanotube composites as materials for liquid sensing applications, Polymer Preprints 2009,50(1),419-420

[35] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke, S. Pegel, A. Leonhardt, C. Täschner, M.Ritschel, S. Roth, B. Hornbostel, J.Cech, Melt mixing as method to disperse carbon nanotubes into thermoplastic polymers, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures 13 (2005), Suppl. 1, 211-224

[36] G. Kasaliwal, A. Göldel, P. Pötschke Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites Journal of Applied Polymer Science 112(2009)6, 3494-3509

[37] B. Krause, P. Pötschke, L. Häußler, Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites, Composites Science and Technology, 69 (2009) 10, 1505-1515

[38] T. Villmow, P. Pötschke, S. Pegel, L. Häussler, B. Kretzschmar, Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix, Polymer 49 (2008) 16, 3500–3509

[39] U. Wagenknecht, B. Kretzschmar, P. Pötschke, F. R. Costa, S. Pegel, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich, Polymere Nanokomposite mit anorganischen Funktionsfüllstoffen, Chemie Ingenieur Technik 80 (2008) 11, 1683-1699

[40] P. Pötschke, S. Pegel, M. Claes, D. Bonduel, A new strategy to incorporate carbon nanotubes in thermoplastic matrices, Macromolecular Rapid Communications 29 (2007)3, 244 – 251

[41] U. Staudinger, B. Krause, C. Steinbach, G. Petzold, P. Pötschke, B. Voit, Dispersability of MWNTs in polymer solutions, in Vorbereitung