

# **Elektrische, piezoresistive und thermische Charakterisierung der Kohlenstoffstruktur „Aerographit“ und deren Epoxidkomposite**

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von

Svenja Garlof

aus Reinbek

2019

Vorsitzender: Herr Prof. Dr.-Ing. Benedikt Kriegesmann  
(*Technische Universität Hamburg*)

Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. Karl Schulte  
(*Technische Universität Hamburg*)  
Herr Prof. Dr. rer. nat. Patrick Huber  
(*Technische Universität Hamburg*)

Tag der mündlichen Prüfung: 29. März 2018

# Technisch-Wissenschaftliche Schriftenreihe

## Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler

## Anschrift:

Technische Universität Hamburg  
Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe  
Denickestraße 15  
21073 Hamburg

## Band 31:

Elektrische, piezoresistive und thermische Charakterisierung der Kohlenstoffstruktur „Aerographit“ und deren Epoxidkomposite

Svenja Garlof

1. Auflage

Hamburg 2019

ISSN 2625-6029

Copyright Svenja Garlof 2019

## **Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek:**

Die deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliothek; detaillierte Informationen sind im Internet über <http://www.dnb.de> abrufbar.

## Kurzzusammenfassung

Aufgrund ihres großen Potentials für Anwendungen in der Energiespeicherung, Sensorik oder Optik sind dreidimensional strukturierte Kohlenstoffmaterialien und deren Polymerkomposite immer öfter Gegenstand aktueller Forschung. Eine dieser Kohlenstoffstrukturen – Aerographit – wird in dieser Dissertation behandelt. Ziel dieser Arbeit ist eine umfassende Charakterisierung von Aerographit hinsichtlich mechanischer, elektrischer und thermischer Eigenschaften. Diese werden sowohl für das reine Aerographit als auch für dessen Epoxidkomposite diskutiert. Der Durchdringungsverbund, der durch Infiltration des Aerographits mit Epoxidharz entsteht, stellt eine Besonderheit gegenüber partikelmodifizierten Kohlenstoffnanokompositen dar.

Aerographit wird zunächst auf Basis von hochporösen Zinkoxid-Templatelementen bestehend aus tetrapodenförmigen Partikeln mittels chemischer Gasphasenabscheidung in verschiedenen Dichten hergestellt. Die Dichten liegen dabei im Bereich von  $0,6 \text{ mg/cm}^3$  bis  $13,9 \text{ mg/cm}^3$ . Die hergestellten Proben werden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Morphologie charakterisiert. Eine Bewertung der Graphitqualität erfolgt mittels thermogravimetrischer Analyse und Ramanspektroskopie. Ein nanokristalliner Aufbau der graphitischen Wände konnte identifiziert werden. Zu Vergleichszwecken wird ein Teil der Proben einer thermischen Nachbehandlung unterzogen, bei der eine Nachgraphitisierung erfolgt. Vor der Herstellung des Aerographitkomposites werden außerdem mechanische, elektrische sowie piezoresistive Eigenschaften des reinen Aerographits bestimmt.

Anschließend erfolgt die Weiterverarbeitung des Aerographits zu einem Komposit, indem es in einem vakuumassistierten Infiltrationsverfahren mit Epoxidharz ausgefüllt wird. Neben der elektrischen Leitfähigkeit im Ausgangszustand werden piezoresistive Eigenschaften unter verschiedenen Lastzuständen ermittelt und in Abhängigkeit des Füllgrads diskutiert. Die elektrische Leitfähigkeit ist um Größenordnungen höher als bei

partikelmodifizierten Polymerkompositen und erreicht Werte von bis zu  $13,6 S/m$ . Die elektrische Widerstandsantwort wird unter Druckbelastung sowie unter quasistatischer, zyklischer und inkrementeller Zugbelastung ausgewertet. Die erhaltenen Widerstandsverläufe werden mit Hilfe phänomenologischer Modelle unter Berücksichtigung der besonderen Aerographitmorphologie erklärt. Durch eine Analyse der Bruchflächen nach dem quasistatischen Zugversuch konnte das aneinander Abgleiten von Graphitlagen als dominierender Versagensmechanismus des Komposites identifiziert werden. Als ursächlich für charakteristische Widerstandsantworten unter Belastung wird vor allem das, bedingt durch Reib- und Van-der-Waals-Kräfte, zeitabhängige Verformungsverhalten des Aerographitnetzwerkes sowie das teleskopartige Auseinanderziehen einzelner Tetrapoden gesehen.

In einer weiteren Untersuchung wird die thermische Leitfähigkeit der Aerographitkomposite bestimmt. Anders als bei der elektrischen Leitfähigkeit ist die Verbesserung hier gering. Letztlich werden die elektrische und thermische Leitfähigkeit der Komposite mit wärmebehandeltem Aerographit dargestellt. Die Nachgraphitisierung hat einen erheblichen Einfluss und führt zu einer Verbesserung beider Leitfähigkeiten.

## Abstract

Due to their great potential for applications in energy storage, sensor technology or optics, three-dimensionally structured carbon materials and their polymer composites are increasingly the subject of current research. One of these carbon structures - Aerographite - is treated in this dissertation. The aim of this thesis is a comprehensive characterization of Aerographite with regard to mechanical, electrical and thermal properties. These are discussed for the pristine Aerographite and for its epoxy composites. The interpenetrating compound, which is formed by infiltration of the Aerographite with epoxy resin, is a special feature compared to particle-modified carbon nanocomposites.

Aerographite is first produced in different densities on the basis of highly porous zinc oxide templates consisting of tetrapod-shaped particles by means of chemical vapor deposition. The densities are in the range from  $0.6 \text{ mg/cm}^3$  to  $13.9 \text{ mg/cm}^3$ . The samples produced are characterized by means of scanning electron microscopy and transmission electron microscopy with respect to their morphology. The graphite quality is evaluated by means of thermogravimetric analysis and Raman spectroscopy. A nanocrystalline structure of the graphitic walls could be identified. For purposes of comparison, some of the samples are subjected to a thermal post-treatment in which graphitization takes place. Prior to the production of the Aerographite composite, mechanical, electrical and piezoresistive properties of the pristine Aerographite are also determined.

Subsequently, the further processing of the Aerographite into a composite is performed by filling it with epoxy resin in a vacuum-assisted infiltration process. In addition to the electrical conductivity in the initial state, piezoresistive properties under different load conditions are determined and discussed depending on the filler content of the composite. The electrical conductivity is by orders of magnitude higher than in particle-modified polymer composites and assumes values of up to  $13.6 \text{ S/m}$ . The electrical response is evaluated under compressive load as well as under quasi-static, cyclic and incremental tensile load. The obtained

resistance curves are explained by means of phenomenological models, taking into account the unique morphology of Aerographite. By analyzing the fracture surfaces after the quasi-static tensile test, the sliding off of graphitic layers could be identified as the dominant failure mechanism of the composite. The reasons for characteristic resistance responses under stress are the time dependent deformation behavior of the Aerographite network due to friction and Van der Waals forces, as well as a possible the telescopic extension of individual tetrapods.

The thermal conductivity of the Aerographite composites was determined. Unlike the electrical conductivity, the improvement is small. Finally, the electrical and thermal conductivity of the composites are presented. Post-graphitization has a considerable influence and leads to an improvement in both conductivities.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Formelzeichen</b>	<b>viii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation und Ziel dieser Arbeit .....	1
1.2 Gliederung der Arbeit.....	2
<b>2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1 Kohlenstoffderivate.....	5
2.1.1 Atommodell von Kohlenstoff.....	5
2.1.2 $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffderivate .....	6
2.1.3 $sp^3$ hybridisierte Kohlenstoffderivate und Zwischenzustände.....	9
2.2 Grundlagen zur elektrischen und thermischen Leitfähigkeit partikelmodifizierter Komposite.....	9
2.2.1 Elektrische Eigenschaften nanomodifizierter Komposite .....	10
2.2.2 Thermische Leitfähigkeitsmechanismen in partikelmodifizierten Kohlenstoffnanokompositen.....	17
2.3 Eigenschaften zellulärer Festkörper.....	23
2.3.1 Mechanische Eigenschaften von Schäumen im Allgemeinen.....	23
2.3.2 Elektrische und thermische Eigenschaften.....	27
2.4 Kohlenstoffbasierte Schäume.....	28
2.4.1 Aerographit .....	28
2.4.2 Herstellungsmethoden weiterer kohlenstoffbasierter Schäume....	30
2.5 Elektrische und thermische Eigenschaften kohlenstoffbasierter Schäume und deren Komposite.....	33
<b>3 Experimentelle Methoden und Materialien</b>	<b>37</b>
3.1 Charakterisierung der Proben .....	37
3.1.1 Ramanspektroskopie.....	37
3.1.2 Thermogravimetrische Analyse .....	41
3.1.3 Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie .....	41
3.1.4 Ermittlung der korrigierten Aerographitdichte .....	43
3.2 Probenherstellung und Probenpräparation.....	43
3.2.1 Zinkoxid-Template.....	43
3.2.2 Herstellung des Aerographits im CVD-Prozess.....	45
3.2.3 Wärmenachbehandlung des Aerographits .....	47

3.2.4	Infiltrationsprozess und Probenpräparation.....	47
3.3	Elektrische und mechanische Prüfung.....	48
3.3.1	Messung elektrischer Gleich- und Wechselstromwiderstände.....	48
3.3.2	Piezoresistive Versuche am reinen Aerographit.....	50
3.3.3	Piezoresistive Versuche an Kompositen .....	51
3.4	Thermische Leitfähigkeit.....	52
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
4.1	Syntheseergebnisse.....	55
4.2	Charakterisierung .....	61
4.2.1	Raman und TGA des unbehandelten Aerographits.....	61
4.2.2	Ramanspektren und TGA des wärmebehandelten Aerographits ..	63
4.2.3	TGA des Komposites .....	65
4.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	66
4.3	Elektrische und mechanische Eigenschaften des reinen Aerographits .....	73
4.3.1	Ausgangsleitfähigkeit .....	73
4.3.2	Widerstandsänderung unter Drucklast.....	75
4.3.3	Mechanische Eigenschaften des reinen Aerographits unter Druckbelastung .....	78
4.4	Elektrische und mechanische Eigenschaften der Komposite .....	80
4.4.1	Elektrische Ausgangsleitfähigkeit .....	81
4.4.2	Anisotropie der Leitfähigkeit.....	84
4.4.3	Piezoresistives Verhalten unter Druckbelastung .....	86
4.4.4	Bruchflächenuntersuchung .....	91
4.4.5	Piezoresistives Verhalten unter Zugbelastung .....	94
4.4.6	Piezoresistives Verhalten unter inkrementeller Zugbelastung .....	99
4.4.7	Kraftgeregelte gestufte Versuche .....	102
4.4.8	Zyklische piezoresistive Versuche .....	104
4.4.9	Zugversuche mit Haltezeit .....	109
4.4.10	Versuche mit angelegter Wechselspannung .....	112
4.4.11	Modellvorstellung zur Entstehung der Widerstandsantworten ..	114
4.5	Thermische Eigenschaften der Komposite .....	117
4.6	Elektrische und thermische Eigenschaften für wärmebehandeltes Aerographit.....	120
4.6.1	Elektrische Leitfähigkeit .....	120
4.6.2	Thermische Leitfähigkeit.....	121
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>129</b>
<b>Anhang</b>		<b>145</b>

## Abkürzungsverzeichnis

3D	dreidimensional
a-C	amorpher Kohlenstoff
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Kohlenstoff
CNF	Carbon Nanofiber
CNT	Carbon nanotube
CVD	Chemical Vapour Deposition
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Euronorm
Gew.-%	Gewichtsprozent
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite
iLO	inplane longitudinal phonon
ISO	Internationale Organisation für Normung
iTO	inplane transversal phonon
MWCNT	Multi Walled Carbon Nanotubes
N-Prozess	Normalprozess
PDMS	Polydimethylsiloxan
PVB	Polyvinylbutyral
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SE1	Primärelektronen
SE2	Rückstreuelektronen
SWCNT	Single Walled Carbon Nanotubes
ta-C	tetraedisch amorpher Kohlenstoff
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
U-Prozess	Umklappprozess
Vol.-%	Volumenprozent
VRH	Variable Range Hopping
XFA	Xenon-Flash-Analyse
ZnO	Zinkoxid

# Formelzeichen

## Lateinische Buchstaben

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
$a$	nm; m <sup>2</sup> /s	Partikeldurchmesser; Temperaturleitfähigkeit
$a_c$	nm	kritischer Partikeldurchmesser für mit Füllstoffanteil steigender Wärmeleitfähigkeit
$b$	nm	Radius des Partikelabstandes
$c_p$	J/K	isobare Wärmekapazität
$C$	F; --	Kapazität eines Kondensators; Proportionalitätskonstante
$d^2$	mm <sup>2</sup>	Kontaktfläche zwischen zwei Kohlenstoffnanopartikeln
$e$	C	Elementarladung
$E_S$	N/mm <sup>2</sup>	E-Modul des Materials der Zellstege eines Schaumes
$E_{\text{Schaum}}$	N/mm <sup>2</sup>	E-Modul eines Schaumes
$F$	N	Kraft
$F_{\text{krit}}$	N	kritische Kraft zum Versagen einer Tetrapode
$G$	K/W	thermischer Widerstand zwischen Partikeln und Matrix
$h_p$	Js	Plancksches Wirkungsquantum
$I$	m <sup>4</sup> ; A	Flächenträgheitsmoment, Strom
$I_D$	a.u.	Intensität des D-Bandes im Ramanspektrum
$I_G$	a.u.	Intensität des G-Bandes im Ramanspektrum
$j$	--	imaginäre Einheit, $\sqrt{-1}$
$J$	A	Tunnelstrom
$L$	μm	Kantenlänge der Zelle eines Schaumes
$l$	mm	Probenlänge
$l_{\text{koptanar}}$	mm	Länge einer der langen Seiten bei flachen, kubischen Proben
$l_{\text{senkrecht}}$	mm	Länge der kürzesten Seite bei flachen, kubischen Proben
$l_{\text{eff}}$	mm	effektive Probenlänge, Länge des leitfähigen Pfads
$l_{\text{eff,koptanar}}$	mm	effektive Länge einer der langen Seiten bei flachen, kubischen Proben
$l_{\text{eff,senkrecht}}$	mm	Länge der kürzesten Seite bei flachen, kubischen Proben
$L_a$	nm	kristalline Länge im Graphit

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
$m_e$	kg	Elektronenmasse
$m_{ZnO}$	mg	Masse des Zinkoxids
$M$	--	Anzahl der Partikel pro elektrisch leitfähigem Pfad
$N$	--	Anzahl elektrisch leitfähiger Pfade
$q$	W	Wärmestrom
$R$	$\Omega$	ohmscher Widerstand, Realteil der Impedanz
$R_{AG}$	$\Omega$	Widerstand des Aerographits
$R_C$	$\Omega$	Widerstand des Komposites
$R_{Kontakt}$	$\Omega$	Widerstand sich berührender Tetrapoden
$R_{kov}$	$\Omega$	Widerstand einer kovalenten Bindung zwischen zwei Tetrapoden
$R_P$	$\Omega$	Partikelwiderstand eines Kohlenstoffnanopartikels
$R_T$	$\Omega$	Tunnelwiderstand
$R_{Tetrapode}$	$\Omega$	Widerstand einer Tetrapode
$s$	nm	Abstand zweier Kohlenstoffnanopartikel
$t$	$\mu\text{m}; --$	Kantenlänge der Zellstege eines Schaumes, Exponent zur Bestimmung der Eigenschaften des Schaums aus denen des Festkörpers
$t_K$	--	kritischer Exponent
$t_{Toluol}$	h	Dauer der Toluoleinspritzung im CVD-Prozess
$T$	K	Temperatur
$U$	V; J/cm <sup>3</sup>	elektrische Spannung; bei Kompression eines Schaumes absorbierte Energie
$V_{Toluol}$	ml	Gesamtmenge Toluol im CVD-Prozess
$\dot{V}_{abs,Toluol}$	ml/h	absolute Toluoleinspritzrate im CVD-Prozess
$\dot{V}_{rel,Toluol}$	ml/h	relative, auf ZnO-Masse normierte Toluoleinspritzrate im CVD-Prozess
$X$	verschiedene möglich	Imaginärteil der Impedanz, Eigenschaft des Schaumes
$X_{Fest}$	verschiedene möglich	Eigenschaft des Materials der Zellstege eines Schaumes
$X_{Fluid}$	verschiedene möglich	Eigenschaft des die Zellen des Schaumes füllenden Fluids
$Z$	$\Omega$	Impedanz
$Z_P$	$\Omega$	Impedanz eines Partikels

## Griechische Buchstaben

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
$\delta$	$\mu\text{m}$	Durchbiegung eines Zellstegs unter Last
$\delta/\delta t$	--	Ableitung nach der Zeit
$\Delta$	--	Änderung einer Größe; Laplace-Operator ( $\delta^2/\delta x^2 + \delta^2/\delta x^2 + \delta^2/\delta z^2$ )
$\varepsilon_d$	%	Verfestigungsdehnung eines Schaumes
$\theta_M$	Vol.-%	Volumenanteil der Matrix im Komposit
$\theta_P$	Vol.-%	Volumenanteil der Partikel im Komposit
$\lambda$	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_K$	W/mK	Wärmeleitfähigkeit des Komposites
$\lambda_M$	W/mK	Wärmeleitfähigkeit der Matrix
$\lambda_P$	W/mK	Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstoffnanopartikel
$\rho$	--	Dichte
$\rho_{rel}$	--	relative Dichte eines Schaumes
$\rho_S$	$\text{g/cm}^3$	Dichte des Materials der Zellstege eines Schaumes
$\rho_{Schaum}$	$\text{mg/cm}^3$	Dichte eines Schaumes
$\pi$	--	Kreiszahl
$\sigma$	$\text{N/mm}^2$	mechanische Spannung
$\sigma^*$	S/m	Frequenzabhängige Leitfähigkeit bei Wechselstrom
$\sigma'$	S/m	Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit
$\sigma''$	S/m	Imaginärteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit
$\sigma_0$	S/m	Konstante zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit des Komposites
$\sigma_C$	S/m	elektrische Leitfähigkeit des Komposites
$\sigma_f$	$\text{N/mm}^2$	Bruchspannung eines spröden Schaumes
$\sigma_{Fest}$	S/m	elektrische Leitfähigkeit des Zellmaterials eines Schaumes
$\sigma_{Pl}$	Pa	Plateauspannung bei Versagen eines Schaumes
$\sigma_{y,s}$	Pa	Fließspannung des Grundmaterials eines Schaumes

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
$\varphi$	V; %	Höhe der Potentialbarriere des Harzes zwischen zwei Kohlenstoffnanopartikeln; Volumenanteil des Materials in den Ecken der Zellen eines Schaumes
$\phi$	Gew.-%	Füllgrad
$\phi_C$	Gew.-%	Perkolationsschwelle
$\omega$	--	Kreisfrequenz des Wechselstromes



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Ziel dieser Arbeit

Dreidimensional strukturierte Kohlenstoffmaterialien haben aufgrund ihres Potentials für neue Anwendungen in den letzten Jahren enorm an Forschungsinteresse gewonnen und eine Vielzahl verschiedener Herstellungsverfahren sowie Morphologien ist seitdem entstanden [z. B. 1–12]. Dreidimensionale Kohlenstoffstrukturen haben einige Merkmale gemeinsam, dazu gehört etwa ihre geringe Dichte, hohe Porosität mit großer spezifischer Oberfläche, gute elektrische Leitfähigkeit und die Möglichkeit, diese Eigenschaften je nach gewünschter Anwendung durch den Herstellungsprozess zu beeinflussen. Potential besitzen dreidimensionale Kohlenstoffstrukturen insbesondere im Bereich der Energiespeicherung und Energiegewinnung, zum Beispiel als Elektrodenmaterialien in Batterien [13–17], Superkondensatoren [18–24] oder Brennstoffzellen [25–29], zur photokatalytischen Wasserreinigung [30–33] oder im Bereich der Sensorik zur Gasetektion [34, 35] sowie als Belastungssensor [36, 37].

In der vorliegenden Arbeit wird das dreidimensional strukturierte Kohlenstoffmaterial „Aerographit“, erstmals 2012 vorgestellt [38], behandelt. Aerographit wird in einem einschrittigen Syntheseverfahren hergestellt und besitzt eine hochporöse Struktur aus tetrapodenförmigen Partikeln, die aus graphitischen Lagen aufgebaut sind. Entgegen der oben genannten Anwendungsbeispiele für reines Aerographit soll es in dieser Arbeit als kohlenstoffbasierter Füllstoff eingesetzt werden, um Polymerkomposite auf Epoxidharzbasis mit verbesserten Eigenschaften zu entwickeln.

Die Modifikation von Polymeren mit Kohlenstoffnanopartikeln zur Einstellung und Verbesserung bestimmter Eigenschaften wie Festigkeit und Steifigkeit [39–44] oder elektrischer [45–48] und thermischer Leitfähigkeit [49–51] wird bereits seit mehreren Jahrzehnten untersucht. Carbon Nanotubes (CNTs) oder Ruße wurden dazu ausführlich untersucht. Seit der Entdeckung des Graphens [52] ist ein weiterer partikelförmiger

---

Füllstoff hinzugekommen, der beispielsweise zur Zähigkeitssteigerung Potential [53, 54] gezeigt hat.

In Anwendungen, in denen ein Aufbau von elektrostatischer Ladung oder Wärme verhindert werden muss (beispielsweise nanoelektronische Schaltkreise), kann es erforderlich sein, ein ansonsten elektrisch und thermisch isolierendes Polymer durch Hinzugabe leitfähiger Partikel leitfähig zu machen. CNTs und Graphen besitzen hervorragende elektrische und thermische Leitfähigkeiten und erscheinen daher als solche geeignet [55–57]. Im Komposit lässt sich zwar eine gewisse elektrische Leitfähigkeit einstellen, jedoch ist diese begrenzt durch den Tunnelwiderstand, den eine extrem dünne, zwei CNTs trennende Harzschicht verursacht [58]. Bezüglich der thermischen Leitfähigkeit ist die Diskrepanz zwischen der Leitfähigkeit des Nanopartikels und der im Komposit noch wesentlich ausgeprägter, wofür vor allem Streuprozesse von Phononen an Grenzschichten verantwortlich sind [59].

Eine Verbesserung der elektrischen und thermischen Eigenschaften wird durch die Verwendung von Aerographit als Füllstoff erwartet, denn aufgrund seiner dreidimensional vernetzten Struktur werden direkte leitfähige Pfade bereitgestellt. Ziel der Arbeit ist daher zunächst die Charakterisierung von Aerographit hinsichtlich seiner elektrischen und mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der herstellbaren Synthesedichten sowie anschließend die Betrachtung der elektrischen, mechanischen sowie thermischen Eigenschaften des Verbunds im unbelasteten Zustand. Insbesondere wird weiterhin die elektrische Widerstandsantwort unter verschiedenen Lastzuständen analysiert. Die Eigenschaften des Aerographitkomposites mit seiner besonderen Morphologie sollen dabei umfassend betrachtet und mit Hilfe phänomenologischer Modelle erklärt werden.

## **1.2 Gliederung der Arbeit**

In Kapitel 1 werden zunächst die theoretischen Grundlagen zu kohlenstoffbasierten Materialien dargelegt und die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs beschrieben. Anschließend werden Mechanismen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit in Polymernano-

kompositen erläutert. Des Weiteren werden die Eigenschaften zellulärer Materialien sowie Herstellungsverfahren kohlenstoffbasierter Schäume dargestellt und es wird eine Literaturübersicht zu deren elektrischen und thermischen Eigenschaften gegeben.

Kapitel 1 widmet sich den angewandten Methoden und verwendeten Materialien. Es werden die verschiedenen Charakterisierungsmethoden, die Probenherstellung sowie alle mechanischen, elektrischen und thermischen Prüfverfahren dargestellt.

In Kapitel 1 erfolgt die Darstellung und Diskussion aller Ergebnisse. Als erstes erfolgt hierzu eine Charakterisierung des reinen Aerographits. Es werden hierbei die erhaltenen Aerographitdichten dargestellt und hinsichtlich ihrer Morphologie, Graphitqualität und Temperaturstabilität charakterisiert. Dabei wird zwischen Aerographit im Ausgangszustand nach der Synthese und wärmebehandeltem Aerographit differenziert. Des Weiteren erfolgt auch eine Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften sowie des piezoresistiven und mechanischen Verhaltens unter Druckbelastung.

Im Anschluss folgen die Ergebnisse für Aerographitkomposite. Betrachtet werden hier die elektrische Leitfähigkeit im unbelasteten Zustand, sowie mechanische und piezoresistive Eigenschaften unter Zug- und Druckbelastung. Unter Zugbelastung werden zudem im Detail dynamische und frequenzabhängige Effekte analysiert und diskutiert.

Es folgt dann ein weiterer Abschnitt zur thermischen Leitfähigkeit der Komposite. Diese wird der elektrischen Leitfähigkeit gegenübergestellt und Einflussfaktoren werden diskutiert. Zuletzt werden als Ausblick die elektrischen und thermischen Eigenschaften für wärmebehandeltes Aerographit betrachtet.

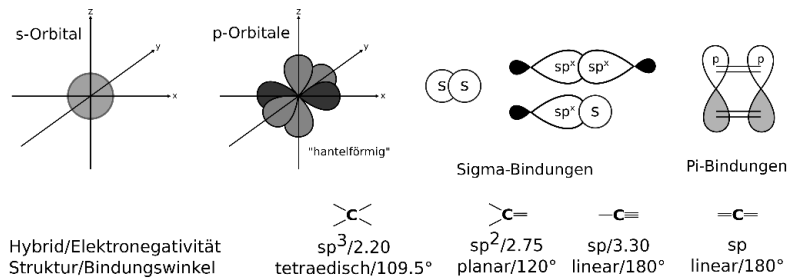


## 2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1 Kohlenstoffderivate

#### 2.1.1 Atommodell von Kohlenstoff

Kohlenstoff ist ein chemisches Element mit dem Elementsymbol C, der Ordnungszahl 6 und besitzt somit sechs Elektronen. Die verschiedenen Erscheinungsformen des Kohlenstoffs können mit dem Modell der Molekülorbitale, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, beschrieben werden. Als Orbital wird hierbei der nicht scharf begrenzte Raum um den Atomkern, in dem sich ein Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit aufhalten kann, bezeichnet. Jedem Orbital entspricht ein bestimmter Energieinhalt des Elektrons. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einem  $s$ -Niveau ist kugelförmig. In einem  $p$ -Niveau ist sie anisotrop (vgl. jeweils Abbildung 2.1). Die Elektronen bevölkern einen hantelförmigen Raum mit Punktsymmetrie zum Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems, in dem man sich das Atom platziert vorstellt. [60]



**Abbildung 2.1: Orbitale und Hybridisierungen des Kohlenstoffs sowie Bindungen zwischen diesen nach [60]**

Von den sechs Atomen des Kohlenstoffatoms befinden sich zwei im  $1s$ -Zustand, zwei im  $2s$ -Zustand und die weiteren zwei auf zwei der drei Zustände  $2p_x$ ,  $2p_y$ , und  $2p_z$ . Die Bindigkeit eines Atoms wird durch die Anzahl der einfach besetzten Atomorbitale bestimmt, so dass Kohlenstoff zweibindig sein müsste. Dennoch ist der Kohlenstoff aber in der Lage,

---

vier Atombindungen oder eine Doppelbindung auszubilden. Dies wird durch eine Hybridisierung der 2s- und 2p-Orbitale ermöglicht. Durch Hybridisieren eines 2s- und zweier 2p-Orbitale entsteht eine  $sp^3$ -Hybridisierung mit vier energiegleichen Orbitalen, die in einem Winkel von  $109,5^\circ$  zueinander stehen. Vermischen sich jeweils zwei 2s und 2p-Orbitale, entsteht eine  $sp^2$ -Hybridisierung mit einem Bindungswinkel von  $120^\circ$ . Ein lineares Molekül liegt bei der  $sp$ -Hybridisierung vor [61]. Durch eine Orbitalüberlappung zweier Atome entsteht dann eine kovalente Bindung. Hierbei wird zwischen der Pi-Bindung, bei der die Überlappung ober- oder unterhalb der Verbindungslinie der Atomkerne liegt, und der Sigma-Bindung, bei der die Überlappung entlang der Verbindungslinie entsteht [62], unterschieden. In den verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs spielt ausschließlich die  $sp^2$ - und  $sp^3$  Hybridisierung eine Rolle.

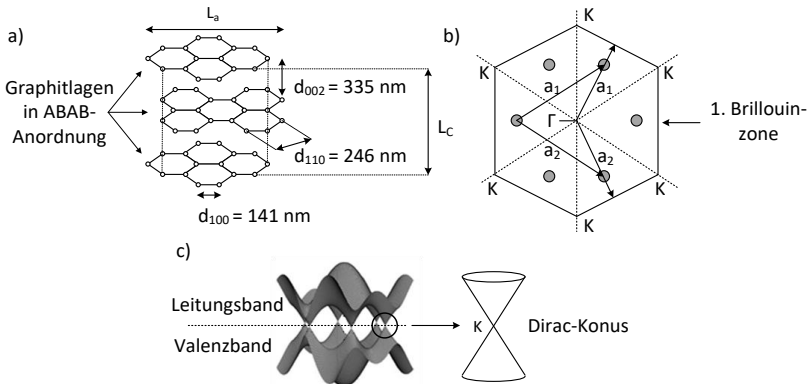
### 2.1.2 $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffderivate

**Graphit und Graphene:** Als eine natürliche Erscheinungsform des Kohlenstoffs ist das Graphit schon seit ca. 500 Jahren als Mineral bekannt. Durch seinen lagenweisen Aufbau und die schwachen Anziehungskräfte zwischen den Lagen wurde Graphit bereits im Mittelalter als Schreibwerkzeug, ähnlich unserer heutigen Bleistifte, genutzt. Ende des 19. Jahrhunderts gelang es, Graphit auch synthetisch durch Graphitisierung eines kohlenstoffhaltigen Precursors herzustellen [63].

In den einzelnen Lagen des Graphits liegen die C-Atome in Form hexagonaler Ringe vor, die durch eine  $\sigma$ -Bindung zwischen  $sp^2$ -hybridisierten Orbitalen aus den 2s,  $2p_x$  und  $2p_y$  Elektronen zusammengehalten werden. Ein Schema des Graphitgitters ist in Abbildung 2.2a gegeben. Die Elektronen des  $p_z$ -Orbitals dagegen formen delokalisierte Orbitale, die sich über mehrere C-Atome erstrecken und damit die kovalenten C-C-Bindungen in den Lagen verstärken. Zudem führt das Auftreten einer Delokalisierung in schwach gebundenen Pi-Elektronen zu hoher Mobilität, welche maßgeblich die elektronischen Eigenschaften des Graphits bestimmt. Die Wellenfunktionen der Pi-Orbitale bilden ein Valenzband und ein Leitungsband, die sich geringfügig überlappen, wodurch Graphit zu

einem Halbleiter mit verschwindender Bandlücke bzw. zu einem halbmetallischen Leiter ohne Bandüberlapp wird [64].

Zur Beschreibung eines symmetrischen Kristallgitters wird häufig die sogenannte Brillouinzone herangezogen. Diese entsteht, wenn man, ausgehend von einem C-Atom, die Strecke zum nächsten Atom halbiert und zu der Verbindungslinie eine Senkrechte zieht und ist in Abbildung 2.2b zu sehen. Der Mittelpunkt der Brillouinzone wird als  $\Gamma$ -Punkt, die Ecken als K-Punkte bezeichnet. Die Berührung von Leitungs- und Valenzband findet in den K-Punkten der Brillouin-Zone statt [65]. Das Valenz- und Leitungsband um einen isolierten K-Punkt herum heißt Dirac-Konus (vgl. Abbildung 2.2c).



**Abbildung 2.2:** a) Lageraufbau und interplanare Abstände im Graphitgitter, b) erste Brillouinzone des Graphitgitters, c) Dirac-Konus, in dem sich Valenz- und Leitungsband berühren

Zwischen den Lagen herrschen lediglich schwache Van-der-Waals-Kräfte, so dass Graphit anisotrope physikalische Eigenschaften aufweist. Der Gitterebenenabstand zwischen den Graphitlagen beträgt im defekt-freien Gitter  $335 \text{ nm}$ , in dem die einzelnen Lagen, wie in Abbildung 2.2a gezeigt, in ABAB-Anordnung vorliegen. Durch Stapelungsfehler, wie etwa einer Abweichung von der ABAB-Anordnung oder einer Rotation der Lagen in der (002)-Ebene zueinander (turbostratischer Kohlenstoff), kommt es zu einer Erhöhung des Gitterebenenabstandes um mehrere Nanometer [66, 67]. Die Höhe des Graphitkristalls wird als

---

Stapelungshöhe  $L_C$  bezeichnet, die Länge des kristallinen Bereichs als kristalline Länge  $L_a$ .

Seit den 60er Jahren [68] wurden Versuche unternommen, den Graphit auf seine Einzellagen, das Graphen, herunterzudünnen, was erstmalig der Gruppe um Geim im Jahre 2004 gelang [52]. Bis heute haben sich mehrere Methoden zur Herstellung von Graphen etabliert, wie die mechanische oder chemische Exfoliation oder das epitaktische Wachstum im CVD-Prozess. Details sind beispielsweise den Referenzen [69, 70] zu entnehmen. In [71] oder [72] wurde gezeigt, dass sich mit sinkender Lagenanzahl, die sich einer einzelnen Graphenlage annähert, die elektronischen und thermischen Eigenschaften drastisch verändern. Elektrische Leitfähigkeiten von  $5 \cdot 10^7 S/m$  [71] und thermische Leitfähigkeiten von etwa  $500 W/mK$  [55] konnten gemessen werden.

**Carbon Nanotubes:** Bei CNTs handelt es sich um eine hoch kristalline Form des Kohlenstoffs, welche aus einem oder mehreren hohlwandigen Zylindern aus aufgerollten Graphenebenen bestehen. Im Allgemeinen werden zwei Arten von CNTs unterschieden. Dabei dient die Anzahl der Hüllen, also der aufgerollten Graphenebenen, als Unterscheidungsmerkmal. Einwandige CNTs werden als Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNT) bezeichnet, mehrwandige als Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNT).

SWCNTs weisen einen Durchmesser von  $0,4$  bis  $3 nm$  auf [73]. Bei MWCNTs liegt die Anzahl der Hüllen typischerweise bei etwa fünf bis 20 Zylindern mit einem Durchmesser von  $5$  bis  $40 nm$ , wobei auch schon MWCNTs mit 40 Wänden nachgewiesen werden konnten. Ihre Eigenschaften sind in hohem Maße von ihrer Struktur (Anzahl der Wände, Chiralität) und ihren Dimensionen (Durchmesser, Länge) abhängig.

Je nach ihrer Chiralität können CNTs metallisch leitend oder halbleitend sein [74]. Metallisch leitende CNTs besitzen ihre maximale Leitfähigkeit schon bei Raumtemperatur, halbleitende CNTs dagegen besitzen nur 25% ihrer maximalen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Bei MWCNTs kann jede Hülle einen anderen Aufbau aufweisen, so dass eine Vorhersage der elektrischen Leitfähigkeit unmöglich ist. Laut Saito et al. besitzen metallisch leitende SWCNTs bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit

von bis zu  $10^6 S/m$ , halbleitende SWCNTs von etwa  $10 S/m$  [75]. Im Falle von MWCNTs lassen sich die elektrischen Leitfähigkeitswerte nur schlecht miteinander vergleichen, da diese stark von der Herstellungsmethode und somit von ihrer Struktur des Hüllenaufbaus abhängig sind. Mittlere Werte für die elektrischen Leitfähigkeiten liegen im Bereich von  $10^3$  bis  $2 \cdot 10^7 S/m$  [76].

CNTs besitzen eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit. Diese beruht auf dem Wärmetransport mittels niederfrequenten Phononen entlang der Röhrenachse. Sie wird mit Werten bis zu  $6600 W/mK$  angegeben [77].

### 2.1.3 $sp^3$ hybridisierte Kohlenstoffderivate und Zwischenzustände

**Diamant:** Diamant besteht aus  $sp^3$ -hybridisierten, kovalent gebundenen und tetragonal angeordneten Kohlenstoffatomen. Da diese keine freien Elektronen besitzen, ist Diamant elektrisch isolierend und mit einer Mohshärte von 10 das härteste bekannte Mineral. Diamant ist bei Raumtemperatur metastabil. Die Aktivierungsenergie für den Phasenübergang in die stabile Modifikation (Graphit) ist jedoch so hoch, dass eine Umwandlung in Graphit bei Raumtemperatur praktisch nicht stattfindet.

**Amorpher Kohlenstoff:** In amorphem Kohlenstoff (a-C) sind die C-Atome ohne langreichweitige Ordnung vernetzt. Das  $sp^2:sp^3$  Hybridisierungsverhältnis kann bei der Synthese mittels physikalischer Gasphasenabscheidung beliebig eingestellt werden, wobei die Materialeigenschaften entsprechend denen des Graphits oder des Diamants ähneln. Ist der  $sp^3$  Hybridisierungsanteil größer als 70 % spricht man von tetraedrisch amorphem Kohlenstoff (ta-C) oder diamantartigem Kohlenstoff [78]. Besteht die Struktur nur aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die auch keine langreichweitige Ordnung haben, spricht man von nanokristallinem oder glasartigem Kohlenstoff.

## 2.2 Grundlagen zur elektrischen und thermischen Leitfähigkeit partikelmodifizierter Komposite

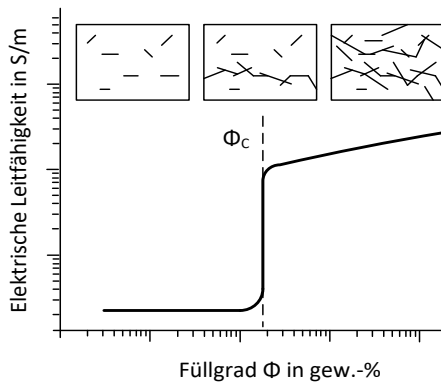
Im Folgenden werden zunächst elektrische und thermische Leitfähigkeitsmechanismen beschrieben, die in Kompositen, die mit – im

Gegensatz zu einem Durchdringungsverbund – Nanopartikeln wie CNTs, Rußen und Graphen modifiziert sind, auftreten.

## 2.2.1 Elektrische Eigenschaften nanomodifizierter Komposite

### 2.2.1.1 Perkolations-theorie

Aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit werden Polymere als Isolatoren betrachtet. So hat beispielsweise das in dieser Arbeit verwendete Epoxidharz RIM 135 des Herstellers Hexion eine elektrische Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-8} \text{ S/m}$  [59]. Durch die Zugabe von Kohlenstoffnanopartikeln als Füllstoff können sich elektrisch leitfähige Netzwerkpfade ausbilden. Die Bildung leitfähiger Netzwerkpfade erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass ein Übergang vom Isolator zum elektrisch leitfähigen Werkstoff stattfindet, wobei die Leitfähigkeit eine Funktion in Abhängigkeit zum Füllstoffanteil darstellt. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bezogen auf den Füllstoffanteil an Kohlenstoffnanopartikeln ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung einer doppellogarithmisch aufgetragenen Perkolationskurve eines partikelmodifizierten Kunststoffes nach [46]

In Bereichen mit niedrigem Füllstoffanteil besitzt der Verbund ähnliche elektrische Eigenschaften wie die Matrix. Im linken oberen Bild in Abbildung 2.3 ist zu erkennen, dass sich noch kein durchgehendes Netzwerk aus den Partikeln gebildet hat. Ab einem bestimmten Füllstoffanteil,

Perkolationsschwelle genannt, steigt die Leitfähigkeit des Verbundes um mehrere Größenordnungen schlagartig an. Innerhalb des Verbundes haben sich durchgehende Cluster bzw. elektrische Netzwerkpfade ausgebildet, welche für die erhöhte Leitfähigkeit verantwortlich sind, wie in Abbildung 2.3 im oberen mittleren, wie auch rechten Bild dargestellt. Aufgrund der Existenz des Tunneleffekts (vgl. Abschnitt 2.2.1.2) müssen sich die Partikel nicht berühren, um einen elektrisch leitfähigen Pfad zu bilden. Steigt der Füllstoffanteil weiter an, können sich zusätzliche elektrische Netzwerkpfade bilden, wobei diese nur noch eine geringe Steigerung der Leitfähigkeit mit sich bringen. Mathematisch lässt sich die Funktion der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_c$  des Verbundes in der Nähe zur Perkolationsschwelle durch Gleichung 3.1 beschreiben.

$$\sigma_c = \sigma_0 \cdot (\phi - \phi_c)^{t_k} \quad (1)$$

Dabei stellt  $\phi$  den Füllstoffanteil und  $\phi_c$  den Füllstoffanteil der jeweiligen Perkolationsschwelle des Verbundes dar.  $\sigma_0$  dient der Anpassung der Gleichung und stellt eine Konstante dar. Die Werte des kritischen Exponenten  $t_k$  liegen bei  $t_k \approx 1,33$  für zweidimensionale und  $t_k \approx 2,0$  für dreidimensionale Strukturen [79]. Nimmt man als Perkolationsschwelle einen unendlichen kleinen Wert an, wie es bei einem Durchdringungsverbund der Fall ist, ergibt sich dieselbe Korrelation wie zur Abschätzung der elektrischen Leitfähigkeit von Schäumen (vgl. Abschnitt 2.3.2).

### 2.2.1.2 Einflussfaktoren auf elektrische Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand eines Komposites setzt sich aus dem Widerstand der Kohlenstoffnanopartikel und dem Widerstand bezüglich des Grenzüberganges von Partikel zu Partikel zusammen. In graphit- und graphenbasierten Materialien kann elektrische Leitung durch ballistischen Transport, diffusiv oder durch Streuvorgänge dominiert stattfinden. Ballistischer Transport bezeichnet die Form von Leitung, bei der die Elektronen keinerlei Streuung erfahren. Dieser Zustand kann jedoch nur in perfektem, defektfreiem Graphen oder CNTs erreicht werden. In defektbehafteten Strukturen erfahren Elektronen Streuung durch Verunreinigungen, Gitterdefekte des Graphitgitters oder Phononen. Diese wird durch eine größere Anzahl an Graphitlagen begünstigt [71].

---

Die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffnanopartikel selber wird also insbesondere durch deren Defektdichte, Graphitqualität und im Falle von Graphen durch die Lagenanzahl bestimmt. Galindo et al. [80] fanden heraus, dass sich auch die Leitfähigkeit eines graphenbasierten Polydimethylsiloxan (PDMS)-Komposites mit der Lagenanzahl des verwendeten Füllstoffs ändert.

Der am häufigsten auftretende Mechanismus in Kohlenstoffnanopartikeln ist das „variable range hopping“ (VRH), bei dem die Elektronen von einem lokalisierten Zustand in den nächsten springen. Dieses kann dreidimensional (zum Beispiel zwischen den Graphitlagen) oder bei Temperaturen  $T$  von unter  $70\text{ K}$  zweidimensional ablaufen [81]. Für VRH dominierte Systeme bildet das Produkt aus der temperaturabhängigen Leitfähigkeit und  $T^{-1/2}$  eine Gerade, wenn man dieses logarithmiert über  $T^{-1/4}$  darstellt ( $\ln(\sigma \cdot T^{-1/2}) \sim T^{-1/4}$ , [82]).

Der Grenzübergang zwischen Partikel und Partikel wird durch den Tunnelwiderstand bestimmt. Der Tunneleffekt besagt im Allgemeinen, dass ein Teilchen, entgegengesetzt zur makroskopischen Physik, eine Potentialbarriere überwinden kann, auch wenn seine Energie geringer als die Höhe der Potentialbarriere ist. Im Komposit wird die Leitfähigkeit maßgeblich durch den Tunnelwiderstand dominiert [58]. Hier ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und  $T^{-1/2}$  [83]. Über diese Zusammenhänge lässt sich dann überprüfen, ob die elektrische Leitfähigkeit eines Materials VHR- oder tunneldominiert ist.

Der Grundgedanke der Widerstandsberechnung besteht darin, dass sich die einzelnen Partikel innerhalb des Komposites nicht berühren, sondern von einer dünnen isolierenden Matrixschicht umgeben sind. Dabei ist darauf zu achten, dass in diesem Fall neben dem Tunnelwiderstand  $R_k$  und dem Partikelwiderstand  $R_i$  auch ein Kondensator  $C$  auftritt, welcher aus den sich aufladenden Partikeloberflächen unter Gleichstrom hervorgeht. Simmons formulierte 1963 eine Gleichung mit dessen Hilfe der Tunnelstrom  $J$  zwischen zwei Partikeln, zwischen denen sich eine dünne isolierende Matrixschicht befindet, berechnet werden kann [79]:

$$J = \frac{\sqrt[3]{2m_e\varphi}}{2s} \left(\frac{e}{h_p}\right)^2 U \cdot \exp\left(-\frac{4\pi s}{h_p} \sqrt{2m_e\varphi}\right) \quad (2)$$

In der Gleichung (2) von Simmons gehen die Konstanten der Elektronenmasse  $m_e$ , der Elementarladung  $e$  und das Plancksche Wirkungsquantum  $h_p$  ein.  $U$  beschreibt die am Versuchsträger angelegte Spannung. Die Eigenschaften der dielektrischen Schicht werden über die Höhe der Potentialbarriere  $\varphi$  und die geometrischen Einflüsse durch die Dicke der dielektrischen Schicht  $s$ , welche dem Abstand der Kohlenstoffnanopartikel an ihren Kontaktstellen entspricht, wiedergegeben. Ausgehend vom Elektron-Tunnel-Modell und den Ergebnissen von Simmons entwickelte Zhang et al. eine Möglichkeit den Tunnelwiderstand  $R_T$  analytisch zu beschreiben [84]:

$$R_T = \frac{U}{d^2 J} = \frac{8\pi h_p s}{3d^2 \gamma e^2} \exp(\gamma s) \quad (3)$$

mit

$$\gamma = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m_e\varphi} \quad (4)$$

Durch die Vereinfachungen einer konstanten Kontaktfläche  $d^2$  und eines konstanten Partikelabstandes  $s$  ist es zwar möglich, analytisch die Kontakteitfähigkeit zweier Partikel, welche durch eine dünne Isolationschicht getrennt sind, zu beschreiben, jedoch reicht diese nicht aus, um die Eigenschaften der elektrischen Leitfähigkeit eines Verbundes zu beschreiben. Die Anzahl an elektrisch leitfähigen Pfaden, wie auch die Anzahl der Partikel pro elektrisch leitfähigem Pfad, besitzt einen großen Einfluss auf das elektrische Verhalten eines Verbundes. Nach Ruschau et al. [85] kann der elektrische Widerstand des Verbundes  $R_c$  mit Hilfe der Kirchhoffschen Regeln berechnet werden. Dieses Teilmodell der Perkolations-theorie wird auch als „zufälliges Widerstandsmodell“ bezeichnet. Die einzelnen Pfade, welche sich aus vielen einzelnen Partikeln zusammensetzen, werden als eine Reihenschaltung mehrerer einzelner Widerstände, den Partikeln, gesehen. Die Pfade werden wiederum parallel zueinander angeordnet und als Parallelschaltung betrachtet. Zur

---

Vereinfachung dient die Annahme, dass alle elektrisch leitfähigen Pfade dieselbe Anzahl an Partikeln besitzen.

$$R_c = \frac{(M - 1)R_T + M \cdot R_P}{N} \approx \frac{M(R_T + R_P)}{N} \quad (5)$$

In Gleichung 2.6 setzt sich der elektrische Widerstand des Verbundes aus dem Tunnelwiderstand  $R_T$ , dem Partikelwiderstand  $R_P$ , der Anzahl an elektrisch leitfähigen Pfaden  $N$  und der Anzahl  $M$  elektrisch leitfähiger Partikel pro Pfad zusammen. Die folgenden Faktoren beeinflussen also die Gesamtleitfähigkeit des Komposites:

- Leitfähigkeit der Partikel, Defektdichte des Graphits, Anzahl der Graphitlagen,
- Leitfähigkeit der Partikel-Matrix-Partikel-Kontakte,
- Anzahl leitfähiger Netzwerkpfade,
- Anzahl von Partikeln und Kontakten pro Pfad und
- Füllgrad, Dispersionsgrad und Geometrie der Partikel.

Von Bauhofer et al. [45] existiert eine detaillierte Übersicht, in der Studien zur elektrischen Leitfähigkeit von CNT-Kompositen mit beliebigen Matrixsystemen bis 2009 zusammengetragen sind. Hierbei konnte für eine Epoxid-Matrix ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit des Komposites und dem Füllgrad an ungerichteten CNTs gemäß

$$\sigma_c = 6 \cdot 10^4 \cdot \phi^{2,7} \quad (6)$$

entwickelt werden. Demnach sind beispielsweise für 0,2 Gew.-% gerichtete CNTs maximale Leitfähigkeiten von  $3 \cdot 10^3 S/m$  zu erwarten. Je nach Verarbeitungsmethode und CNT-Qualität wird dieser Wert jedoch auch unterboten [42, 59, 86]. In Abbildung 2.4 sind einige Literaturwerte für Komposite auf Epoxidharzbasis mit graphenbasierten Füllstoffen gezeigt [87–92]. Im Vergleich zu CNT-Kompositen wurden hier tendenziell höhere Füllgrade untersucht, wobei die elektrischen Leitfähigkeiten wieder in Abhängigkeit von Füllstoff und Verarbeitungsmethode starken Schwankungen unterliegen. Die Werte sind im Bereich von  $10^{-12}$  bis  $0,2 S/m$  anzusiedeln, wobei letzteres nur für einen hohen Füllgrad von 8 Gew.-% erreicht wird.

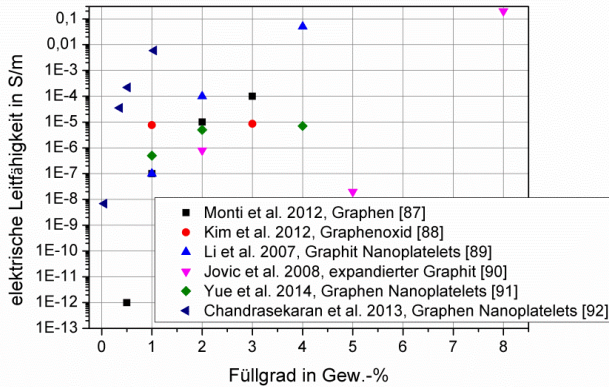


Abbildung 2.4: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener graphenbasierter Epoxid-harzkomposite nach [87–92]

### 2.2.1.3 Komplexe elektrische Leitfähigkeit von Kompositen

Liegt ein elektrisches Wechselfeld mit der Kreisfrequenz  $\omega$  an, so besitzt der Verbund eine komplexe frequenzabhängige Leitfähigkeit  $\sigma^*$  [93]

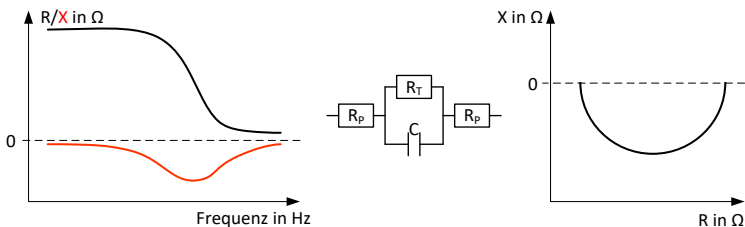
$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) \quad (7)$$

bestehend aus einem Realteil  $\sigma'$  und einem Imaginärteil  $\sigma''$ . Neben dem aus den Gleichstromtheorien bekannten Tunnelwiderstand tragen im Falle eines anliegenden Wechselstromes Mikrocondensatoren zum Leitfähigkeitsverhalten des Komposites bei. Dabei laden sich die Oberflächen der Kohlenstoffnanopartikel auf, sodass zwei sich gegenüberliegende Nanopartikel einen Kondensator bilden. Das Dielektrikum wird dabei von der zwischen den Partikeln befindlichen dünnen isolierenden Matrixschicht gebildet. In Bezug auf das Leitfähigkeitsverhalten ist es wichtig, dass der Kondensator parallel zum Tunnelwiderstand angeordnet ist und sich somit ein paralleles RC-Glied bildet. Dieses ist wiederum in Reihe zum Partikelwiderstand geschaltet. Wie auch schon im Falle des Gleichstromes, kann die Struktur des leitfähigen Komposites durch eine Parallelschaltung einzelner Netzwerkpfade beschrieben werden, wobei sich ein Netzwerpfad aus einer Reihenschaltung bestehend aus Partikelwiderständen und RC-Gliedern zusammensetzt.

Zur Berechnung des elektrischen Widerstandes bzw. im Falle eines anliegenden Wechselstromes der elektrischen Impedanz wird die Gesamtimpedanz des in Abbildung 2.5 dargestellten Ersatzschaltbildes berechnet. Dabei lässt sich diese mittels der Kirchhoffschen Regeln und der Impedanz eines Partikels  $Z_p = R_p$  sowie der Impedanz eines Kondensators  $\frac{1}{j\omega C}$  berechnen.

$$Z_{ges} = R_p + \frac{1}{\frac{1}{R_T} + j\omega C} = \frac{(R_p + R_T) + R_p \cdot R_T \cdot j\omega C}{1 + j\omega C \cdot R_T} \quad (8)$$

In Abbildung 2.5 ist die zugehörige Ortskurve des Realteils ( $R$ ) und Imaginärteils ( $X$ ) der Impedanz über der Frequenz dargestellt. Stellt man den Imaginärteil in Abhängigkeit des Realteils der Impedanz dar, erhält man einen sogenannten Nyquist-Plot. In diesem hat die Ortskurve für ein Kohlenstoffnanokomposit die Form eines Halbkreises (vgl. Abbildung 2.5 rechts). Der Einfluss des Imaginärteils ist bei kleinen Frequenzen sehr gering. Demzufolge hängt der elektrische Widerstand im Bereich kleiner Frequenzen hauptsächlich von den Widerständen und nicht vom Kondensator ab. Ein Kondensator trägt nur zum elektrischen Widerstand bei, wenn sich dieser in der Phase des Aufladens bzw. Entladens befindet. Bei geringen Frequenzen ist die Frequenz des Stromes geringer als die benötigte Zeit zum Auf- bzw. Entladen des Kondensators. Aus diesem Grund besitzt der Kondensator bezüglich des elektrischen Widerstandes nur einen sehr geringen Anteil.



**Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf der Impedanz über der Frequenz für ein Kohlenstoffnanokomposit (links) bzw. Nyquist-Plot (rechts)**

In einem vom Kondensator abhängigen Frequenzbereich besitzt dieser seinen maximalen Einfluss auf die Impedanz des Komposites. In diesem Frequenzbereich stimmen die Frequenz des Stromes mit der Zeit des Auf- und Entladens periodisch überein, sodass die Impedanz des Kondensators ihren maximalen Wert annimmt. Mit weiter steigender Frequenz werden immer größere Bereiche der vorhandenen Kapazität nicht mehr erfasst, weshalb die Kapazität  $C$  des Kondensators bei höheren Frequenzen wieder abnimmt.

## **2.2.2 Thermische Leitfähigkeitsmechanismen in partikelmodifizierten Kohlenstoffnanokompositen**

Wärmeübertragung beinhaltet den Transport von Energie über thermische Leitfähigkeitsmechanismen von einem Ort zu einem anderen Ort. In gasförmigen oder flüssigen Medien übertragen die Moleküle entweder durch Diffusion oder durch Advektion die Energie von Ort zu Ort. In Festkörpern wird die Energie in Form von Phononen, Photonen und Elektronen übertragen. In elektrisch leitfähigen Materialien wie Metallen überwiegt dabei die Wärmeleitung über Elektronen. In elektrischen Isolatoren wie Kunststoffen besitzt die Wärmeleitfähigkeit über Phononen den maßgeblichen Anteil des Energietransportes [94]. Graphenbasierte Materialien sind zwar elektrisch leitfähig, da aber kein Bandüberlapp vorhanden ist, bestimmen auch hier Phononen den Wärmetransport [55]. Im Folgenden wird das thermische Leitfähigkeitsverhalten eines kohlenstoffnanopartikelmodifizierten Kunststoffes näher betrachtet.

### **2.2.2.1 Kinetische Theorie und Phononenstreuung**

Die kinetische Theorie besagt, dass der Energie- bzw. Wärmetransport über Phononen beschrieben wird. Hierbei handelt es sich um einen Wärmetransport durch Gitterschwingungen. Phononen stellen dabei Quasiteilchen dar, welche die Eigenschaften der Gitterschwingungen quantenmechanisch beschreiben. Sie sind delokalisiert und existieren demzufolge im gesamten Festkörper [94]. Die Charakterisierung der Phononen erfolgt über ihre Energie und ihre spezifische Winkelfrequenz. Sobald ein Temperaturgradient vorliegt und somit ein Ungleichgewicht des physikalischen Zustandes eines Körpers, befinden sich auch die Phononen nicht mehr im Gleichgewicht. Je höher die Temperatur eines Körpers

---

ist, desto mehr Phononen besitzt dieser [94]. Kollisionsprozesse von Phononen sind ausschlaggebend für die Wärmeübertragung im Komposit. Dabei wird zwischen drei Wechselwirkungen unterschieden [94]:

- Phonon – Phonon,
- Phonon - Atome, Ionen, Gitterbausteine und
- Phonon - Grenzflächen z.B. Korngrenzen, Risse oder Materialübergänge.

Die Wechselwirkungen zwischen zwei Phononen lassen sich mit dem 3-Phononen-Prozess nach Peierls beschreiben. Durch die Wechselwirkung zweier Phononen entsteht ein einzelnes drittes Phonon. Es werden zwei Mechanismen bezüglich der Phonon – Phonon Kollision unterschieden [94], der N-Prozess oder Normalprozess sowie der U-Prozess oder Umklappprozess. Durch den N-Prozess wird keine Energie auf das Gitter des Festkörpers übertragen, was bedeutet, dass es zu keiner Temperaturänderung im Material kommt und sich somit ein unendlicher Wärmetransport bilden würde. Das neue Phonon setzt sich dabei aus der Summe der Energien und der Kreisfrequenzen der kollidierenden Phononen zusammen. Im Falle des Umklappprozesses überträgt die Kollision einen Impuls auf das Gitter des Festkörpers, wodurch dieses in Schwingungen gerät. Es kommt zu einem messbaren Wärmetransport innerhalb des Materials. Die Änderung der Richtung des Energieflusses bewirkt dabei einen thermischen Widerstand des Materials. In Graphit oder Graphen mit mehreren Lagen („few-layered graphene“) stellen U-Prozesse eine Limitierung der thermischen Leitfähigkeit dar. Diese treten bei einer Interaktion von Phononen aus verschiedenen Graphitlagen, in der Literatur als Dimensional Crossover bezeichnet, auf. Ghosh et al. [72] fanden einen drastischen Abfall der thermischen Leitfähigkeit, wenn die Anzahl der Graphenlagen drei übersteigt. Die Einflussfaktoren auf die thermische Leitfähigkeit des kohlenstoffnanopartikelmodifizierten Komposites sind damit:

- die Anzahl der Lagen des Füllers,
- Defektdichte des Füllers, Kristallinität des Graphits,
- Füllgrad, Dispersion des Füllers,

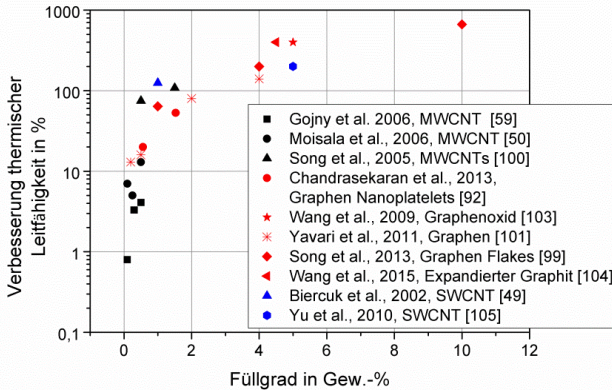
- Geometrie des Füllers und
- Oberfläche des Füllers, Anzahl der Grenzflächen.

Die Wechselwirkungen zwischen Phonon und Grenzfläche besitzen jedoch in Bezug auf den thermischen Widerstand von kohlenstoffnanopartikelmodifizierten Kunststoff den größten Einfluss [95]. Es treten hierbei zwei große Grenzflächen auf: die Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix und die Grenzfläche zwischen Partikel und Partikel. Der thermische Widerstand bezüglich der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix wird als Übergangswiderstand bezeichnet, der zwischen den Partikeln als Kontaktwiderstand [96].

Der Übergangswiderstand beschreibt eine Barriere an einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien, welche den Wärmestrom daran hindert sich auszubreiten. Physikalisch beruht dieser Widerstand auf dem Unterschied der Phononen-Spektren der beiden Phasen bzw. Werkstoffe. Jeder Werkstoff besitzt mehrere spezifische Frequenzen, mit welchen die Atome bzw. das Atomgitter schwingen. Im Falle der Grenzflächen zwischen Kohlenstoffnanopartikel und Matrix herrscht eine sehr starke Bindung zwischen beiden Werkstoffen [96]. Eine Theorie bezüglich des hohen thermischen Widerstandes besteht darin, dass die einzelnen Schwingungen aufgrund der starken Bindung gedämpft bzw. gestreut werden, sodass die Wärmeübertragung erschwert wird. Eine zweite Theorie geht davon aus, dass Phononen in ihrer Geschwindigkeit und oder in ihrer freien Weglänge an der Grenzfläche reduziert werden und sich somit ein höherer thermischer Widerstand ergibt [96]. Jedoch konnten die Theorien bis zum heutigen Stand nicht experimentell nachgewiesen werden. Erste Untersuchungen versuchen durch die Funktionalisierung von Nanopartikeln die Bindungen zwischen ihnen und der Matrix zu beeinflussen und somit den thermischen Widerstand herabzusetzen [59, 97].

Neben dem Übergangswiderstand spielt der Kontaktwiderstand eine maßgebliche Rolle. Zunächst werden sehr hohe Füllgrade benötigt, um überhaupt Kontaktstellen zwischen den Partikeln zu gewährleisten [95]. Shenogina et al. [98] modellierten die Kontaktflächen zwischen zwei CNTs. Ihre Ergebnisse zeigen, dass der direkte Wärmestrom über die

Grenzfläche zweier CNTs sehr ineffektiv ist. Als mögliche Ursache nennen sie die schwachen Van-der-Waals-Kräfte zwischen den CNTs, welche einen hohen thermischen Widerstand zur Folge haben.



**Abbildung 2.6: Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit von Epoxidkompositen gegenüber dem unmodifizierten Harz**

Im Gegensatz zu dem elektrischen Leitfähigkeitsverhalten zeigen Untersuchungen bezüglich der thermischen Leitfähigkeit, dass nur geringe Leitfähigkeiten verbunden mit sehr hohen Füllstoffanteilen realisierbar sind, obwohl die thermischen Leitfähigkeiten von Kohlenstoffnanopartikeln in der Regel sehr gut sind. Viele Publikationen zeigen außerdem auf, dass keine Perkolationschwelle vorzufinden ist. In Abbildung 2.6 ist eine Übersicht publizierter Werte für kohlenstoffnanopartikelmodifizierte Epoxidharzsysteme gegeben [49, 50, 59, 92, 99–104]. Da in den zitierten Referenzen unterschiedliche Epoxidharze mit unterschiedlichen thermischen Ausgangsleitfähigkeiten verwendet wurden, ist in Abbildung 2.6 die relative Zunahme der thermischen Leitfähigkeit aufgetragen. Bei der Modifikation mit MWCNTs ist diese größtenteils sehr gering [41, 50, 59, 100]. Mit SWCNTs lässt sich eine größere Verbesserung erzielen, diese beträgt über 100 % [49, 105]. Noch größeres Potential bieten zweidimensionale Füllstoffe. Hier lässt sich in Kombination mit einem hohen Füllgrad von 10 Gew.-% eine Verbesserung von etwa 800 % erreichen [92, 99, 101, 104].

### 2.2.2.2 Modelle zur Abschätzung der thermischen Leitfähigkeit des Komposites

In der Vergangenheit wurden viele verschiedene Modelle bezüglich der thermischen Leitfähigkeit von Kompositen aufgestellt. Dabei beruhen die meisten Modelle auf den zwei „Basis-Modellen“, welche eine untere und eine obere Abgrenzung der elektrischen Leitfähigkeit darstellen. Die obere Abgrenzung erfolgt über das Reihen-Modell, auch Mischungsregel genannt, vgl. Gleichung (9). Hierbei wird die Leitfähigkeit des Komposites  $\lambda_K$  durch die einzelnen Leitfähigkeiten der Partikel  $\lambda_P$  und der Matrix  $\lambda_M$  sowie ihren Volumenanteilen  $\theta_P, \theta_M$  bestimmt [95].

$$\lambda_K = \lambda_P \cdot \theta_P + \lambda_M \cdot \theta_M \quad (9)$$

Die untere Abgrenzung wird durch das Parallel-Modell in Gleichung (10) beschrieben. Hier wird die Annahme getroffen, dass die einzelnen Partikel sich nicht berühren, so dass jedes Partikel mit der Matrix interagieren muss und sich kein leitfähiges Netzwerk aus sich berührenden Partikeln bilden kann [95].

$$\lambda_K = \frac{1}{\left(\frac{\Phi_M}{\lambda_M} + \frac{\Phi_P}{\lambda_P}\right)} \quad (10)$$

Diese Modelle spiegeln Komposite mit relativ großen Partikeln wie Fasern oder Matten wieder. Um kleinere Partikel, Nanopartikel, in einem Kunststoff beschreiben zu können, müssen die Modelle modifiziert werden. Diese modifizierten Modelle werden als Second-Order-Modelle beschrieben.

Eines der ersten Modelle, welches die Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix systematisch mit einbezieht, ist die Effektive Medium Theorie [95]. Der Grundgedanke der Effektive Medium Theorie besteht darin, dass ein Medium mit Partikeleinschlüssen betrachtet wird, wobei die Leitfähigkeiten der einzelnen Werkstoffe durch das Fourier-Gesetz beschrieben werden können. In Gleichung (11) stellt  $q$  den Wärmestrom,  $\lambda$  die thermische Leitfähigkeit und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz dar. Um dieses zu erfüllen, muss die freie Weglänge der Phononen deutlich

geringer als die Dimension der eingesetzten Partikel und deren Abstände untereinander sein. Dies bedeutet, dass die Nanopartikel, aber auch ihre Abstände mehrere hundert Nanometer betragen müssen. Aus dieser Überlegung heraus ergibt sich, dass die einzelnen Werkstoffe wie ihr Grundmaterial behandelt werden können [95]. Lediglich die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit bezüglich der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix muss weiterhin definiert werden [96].

$$q = -\lambda \cdot \Delta T \quad (11)$$

Die erste Vereinfachung der Theorie besagt, dass alle Partikel als einheitlich und die Matrix als homogen betrachtet werden. Dies hat zur Folge, dass nur ein Partikel mit seiner Grenzschicht betrachtet und berechnet werden muss und dieses auf das Komposit mit seinen vielen Partikeln übertragen werden kann. Es gilt, dass  $b$  als der Radius des Partikelabstandes gewählt wird. Aus der Lösung der Differentialgleichung bezüglich des Wärmeleitungsproblems ergibt sich folgende Gleichung für die effektive Leitfähigkeit [96]:

$$\lambda_K = \lambda_M \cdot \left[ 1 + 3 \left( \frac{a}{b} \right)^3 \frac{\lambda_P \left( 1 - \left( \frac{\lambda_M}{a \cdot G} \right) \right) - \lambda_M}{\lambda_P \left( 1 + 2 \left( \frac{\lambda_M}{a \cdot G} \right) \right) + 2\lambda_M} \right], \quad (12)$$

$G$  ist dabei der thermische Widerstand zwischen Partikeln und Matrix. Abhängig vom Vorzeichen des Quotienten  $(a/b)^3$  ergibt sich somit eine steigende oder sinkende thermische Leitfähigkeit mit zunehmendem Füllstoffanteil. Wenn gilt, dass  $\lambda_M < \lambda_P$  ist, dann gibt es einen kritischen Partikeldurchmesser  $a_c$ . Für  $a > a_c$  gilt, dass die thermische Leitfähigkeit mit zunehmendem Füllstoffanteil steigt. Es wurde in [96] gezeigt, dass die Tendenz der steigenden bzw. abfallenden thermischen Leitfähigkeit zwischen Theorie und Praxis übereinstimmt.

Dieses Modell gilt jedoch nur, solange die makroskopischen Gesetze der Physik gelten und das Fourier-Gesetz anwendbar ist. Erreichen die Nanopartikel eine Dimension im Bereich weniger Nanometer, so gelten die makroskopischen Gesetze der Physik nicht mehr. Infolgedessen gelten

nun die Gesetze der Quantenmechanik, welche auf atomarer Ebene stattfinden. Basierend auf der Effektiven Medium Theorie wurde eine Vielzahl an Modellen weiterentwickelt, wie etwa die Modelle von Bruggemann [106], Lewis-Nielsen [107] oder Cheng-Vachon [108]. Diese gehen jedoch allesamt von isoliert in der Matrix vorliegenden Partikeln aus und eignen sich daher nur bedingt für perkolierte Systeme.

Für Durchdringungsverbunde existiert kein spezielles Modell, eine Abschätzung der thermischen Leitfähigkeit kann, wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt, gemäß Gleichungen (24), (25) und (26) erfolgen.

## **2.3 Eigenschaften zellulärer Festkörper**

### **2.3.1 Mechanische Eigenschaften von Schäumen im Allgemeinen**

Mit seiner porösen Struktur kann Aerographit als ein zelluläres Material bezeichnet werden. Ein zelluläres Material besteht im Allgemeinen aus einem verbundenen Netzwerk aus Streben oder Platten. Diese stellen die Kanten oder Außenflächen von Zellen dar. Gemäß Gibson und Ashby [109] werden zelluläre Materialien, die in dreidimensionaler Form vorliegen, als Schaum bezeichnet. Wenn das Material, aus dem der Schaum besteht, nur an den Zellkanten als sogenannter Zellsteg vorliegt, spricht man von einer offenporösen Struktur. Umhüllt das Material dagegen die Zelle als Zellwand, spricht man von einer geschlossenporösen Struktur. Aerographit stellt somit, bedingt durch seinen Aufbau aus tetrapodischen Partikeln, ein offenporöses Netzwerk dar.

Die physikalischen Eigenschaften eines Schaums werden maßgeblich durch drei Faktoren bestimmt. Dies sind zum Ersten die Eigenschaften des Materials, aus dem die Zellwände bestehen. Zum Zweiten spielen die Zellform und der Vernetzungsgrad eine Rolle. Zum Dritten stellt die relative Dichte  $\rho_{rel}$  eine Einflussgröße auf makroskopische Eigenschaften des Schaums dar. Diese berechnet sich aus dem Quotienten der Dichte des Schaums  $\rho_{Schaum}$  zur Dichte des Festkörpers  $\rho_S$  aus demselben Material des identischen umgebenden Volumens:

---

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{Schaum}}{\rho_S} \quad (13)$$

Die relative Dichte wiederum wird durch die Zellgröße und Wandstärke bzw. Dicke der Zellstege des Schaums bestimmt. Auf die Angabe einer relativen Dichte wird in dieser Arbeit verzichtet, da dies im Bereich kohlenstoffbasierter zellulärer Festkörper nicht üblich ist. Stattdessen wird, wie zum Beispiel auch in [4-6] die Dichte, also das Gewicht geteilt durch das makroskopische Volumen der Probe, zum Vergleich verschiedener Aerographitproben herangezogen.

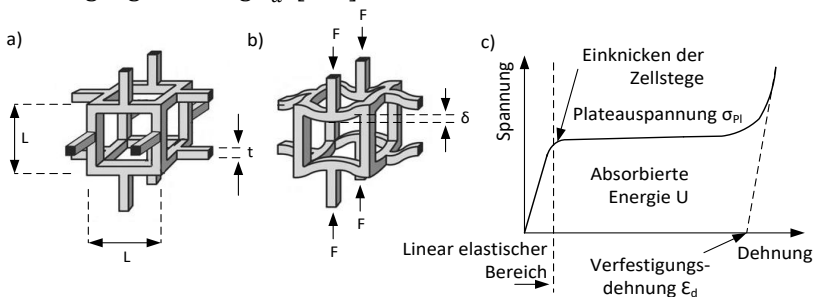
Schäume werden von Ashby [110] kategorisiert in biegedominierte und dehnungsdominierte Strukturen. Biegedominierte Schäume zeichnen sich vor allem durch eine geringe Anzahl an Verbindungsstellen zwischen den Zellstegen oder auch Zellwänden aus, wohingegen dehnungsdominierte Schäume viele Verbindungen haben. Beide Strukturen mit ihren mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften gehorchen bestimmten Gesetzen, die im Folgenden erläutert sind. Es wird sich hierbei auf biegedominierte Strukturen beschränkt, da die Struktur von Aerographit dieser am ehesten entspricht. Eine idealisierte Form einer Einheitszelle für den biegedominierten Fall ist in Abbildung 2.7a und unter Druckbelastung in Abbildung 2.7b gezeigt.

Unter der Annahme einer kubischen Einheitszelle mit einem quadratischen Zellstegquerschnitt von  $t$  mal  $t$  verhält sich die relative Dichte gemäß

$$\frac{\rho_{Schaum}}{\rho_S} \propto \left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad (14)$$

proportional zum Quadrat der Kantenlänge der Zellstege  $t$  und der Kantenlänge der Zelle  $L$ . Bei der biegedominierten Einheitszelle werden die Zellränder gebogen, wenn die Zelle belastet wird. Selbiges gilt für geschlossenporöse Strukturen, bei denen die dünnen Zellwände

ausknicken können. In Abbildung 2.7c ist schematisch eine typische Spannungs-Dehnungskurve einer biegedominierten Schaumstruktur dargestellt. Diese lässt sich in drei Bereiche unterteilen: einen linear-elastischen Bereich, eine Plateauregion und einen Verdichtungsbereich. Im linear elastischen Bereich erfolgt zunächst eine Biegung der Zellstege. Mit Erreichen der Elastizitätsgrenze setzt ein Ausknicken oder der Bruch der Zellstege ein, so dass die Schaumstruktur bei einer nahezu konstanten Spannung  $\sigma_{pl}$  kollabiert. Sobald die Zellstege aufeinanderstoßen, kommt es zu einem erneuten Spannungsanstieg mit der dazugehörigen Verfestigungsdehnung  $\varepsilon_d$ . [110]



**Abbildung 2.7:** a) idealisierte Einheitszelle des biegedominierten Schaums, b) idealisierte Einheitszelle unter Druckbelastung c) charakteristischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf eines biegedominierten Schaums nach [110]

Die mechanischen Eigenschaften können nach [109] wie folgt hergeleitet werden. Für einen Schaum mit einer idealisierten Einheitszelle wie in Abbildung 2.7 kann die Durchbiegung  $\delta$  eines Zellsteiges der Länge  $L$  unter der Kraft  $F$  gemäß

$$\delta = \frac{FL^3}{E_S I} \quad (15)$$

berechnet werden, wobei  $E_S$  der E-Modul des Materials aus dem die Zellstege bestehen und  $I = t^4/12$  das Flächenträgheitsmoment des Zellsteiges darstellen. Für die gesamte Dehnung der Einheitszelle ergibt sich somit

---


$$\varepsilon \propto \frac{\delta}{L} \quad (16)$$

Nimmt man für die auf die Zelle wirkende Spannung  $\sigma \propto F/L^2$  an, ergibt sich durch Einsetzen in das Hookesche Gesetz für den E-Modul des biegedominierten Schaums:

$$E_{Schaum} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \propto \frac{\frac{F}{L^2} \cdot L}{\frac{F \cdot L^3}{E_S \cdot I}} = \frac{E_S \cdot I}{L^4} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} E_{Schaum} &\propto \frac{E_S \cdot I}{L^4} \propto \frac{E_S \cdot t^4}{L^4} \\ &\propto E_S \left( \frac{\rho_{Schaum}}{\rho_S} \right)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

Es besteht also ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem E-Modul des Schaums und dem Quadrat der relativen Dichte. Ähnliche Zusammenhänge können für die Elastizitätsgrenze oder die Spannung in der Plateauregion aufgestellt werden. Je nachdem, ob es sich um einen Schaum aus einem elastischen, duktilen oder spröden Grundmaterial handelt, ergeben sich unterschiedliche Ansätze.

In einem Schaum aus duktilen Zellstegen versagen diese, sobald eine kritische Fließspannung  $\sigma_{y,s}$  des Grundmaterials erreicht wird. Die Versagensspannung entspricht der Plateauspannung  $\sigma_{pl}$  und verhält sich gemäß

$$\sigma_{pl} \propto \sigma_{y,s} \cdot \left( \frac{\rho}{\rho_S} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (19)$$

Für einen elastomeren Schaum, der durch das elastische Ausknicken von Zellstege entsteht, ergibt sich unter Beachtung der Eulerschen Knickfälle für die Knickspannung  $\sigma_{el}$

$$\sigma_{el} \propto E_s \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 \quad (20)$$

Schäume aus einem spröden Grundmaterial versagen durch Bruch der Zellstege und gehorchen hierbei demselben Gesetz wie die duktilen Schäume, wobei  $\sigma_{y,s}$  durch die Bruchspannung  $\sigma_f$  zu ersetzen ist. Details hierzu sind in [109] erläutert.

Im Anschluss an das Versagen der einzelnen Zellstege kommt es zur Verdichtung der Struktur und folglich zu einem erneuten Spannungsanstieg. Die dazugehörige Verfestigungsdehnung berechnet sich gemäß

$$\varepsilon_d = 1 - \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right) / 0,6 \quad (21)$$

Das Fließen, Ausknicken oder Brechen der Zellstege unter Last bewirkt eine Energieabsorption, weshalb ein Einsatzfeld von Schäumen im Bereich der Stoßdämpfer oder Verpackungsmaterialien liegt. Die absorbierte Energie pro Einheitsvolumen  $U$  ergibt sich zu

$$U = \sigma_{pl} \cdot \varepsilon_d \quad (22)$$

### 2.3.2 Elektrische und thermische Eigenschaften

Generell gilt für zelluläre Materialien, dass ihre Eigenschaften von denen des Festkörpers, aus dem die Zellstege bestehen, mit denen des Schaums über eine Potenzfunktion mit einem Exponenten  $t$  miteinander verknüpft sind:

$$X = X_{Fest} \cdot \rho_s^t \cdot C \quad (23)$$

$C$  ist hierbei eine Proportionalitätskonstante,  $\rho_{Schaum}$  die Dichte des Schaums und  $X_{Fest}$  die jeweilige Eigenschaft des Festkörpers. Für die

---

elektrische Leitfähigkeit ergibt sich gemäß [109, 111] der Zusammenhang:

$$\sigma = \sigma_{Fest} \cdot C \cdot (\varphi^{3/2} \cdot \rho_{Schaum}^{3/2} + (1 - \varphi) \cdot \rho_S). \quad (24)$$

Dabei ist  $\varphi$  der Volumenanteil des Materials in den Ecken der Zellen. Der Exponent  $t$  beläuft sich meist auf einen Wert um  $3/2$ . Für Schäume geringer Dichte verliert der Volumenanteil  $\varphi$  an Bedeutung und die Beziehung zwischen der Dichte des Schaums und dessen Leitfähigkeit wird linear [112].

$$\sigma = \sigma_{Fest} \cdot C \cdot \rho_{Schaum} \quad (25)$$

In Schäumen ist das freie Volumen zwischen den Zellstegen so klein, dass die Konvektion von Gas durch die Struktur typischerweise vernachlässigt werden kann. Wärmeleitung erfolgt demnach vor allem über Wärmeleitung durch die Zellstege selbst, sowie durch das Gas oder Fluid, mit dem die Zellen gefüllt sind. Für die thermische Leitfähigkeit gelten somit dieselben Zusammenhänge wie für die elektrische Leitfähigkeit, wobei entsprechend die thermische Leitfähigkeit des Festkörpers und des Schaums in die Formeln (24) und (25) eingesetzt werden muss. Sind die Zellen mit einem elektrisch oder thermisch leitfähigen Gas oder Fluid gefüllt, müssen Gleichungen (23) bis (25) entsprechend um einen Term  $X_{Fluid} \cdot (1 - \rho_S)$  in Reihe erweitert werden. Bei einem Durchdringungsverbundwerkstoff wäre dies beispielsweise die den Schaum umgebende Matrix.

## 2.4 Kohlenstoffbasierte Schäume

### 2.4.1 Aerographit

Aerographit ist ein neuartiges dreidimensional strukturiertes Material auf Kohlenstoffbasis, welches 2012 von Mecklenburg et al. [38] an der Technischen Universität Hamburg gemeinsam mit der Christian-Albrecht Universität zu Kiel entwickelt wurde. Es besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk Kohlenstoff-Tetrapoden mit mikro- und nanoskaligen Abmessungen, welche durch kovalente Bindungen

untereinander verknüpft sind. Dieses Netzwerk kennzeichnet die Morphologie von Aero-graphit und resultiert in einer porösen, schwammartigen Struktur.

Die Herstellung von Aero-graphit erfolgt mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD-Prozess, engl. chemical vapor deposition), wobei ein poröser Vorkörper aus Zinkoxid als Opfertemplat genutzt wird. Das Zinkoxid weist dabei ebenfalls eine dreidimensionale Struktur aus miteinander verknüpften Strukturen in tetrapodischer Form auf. Im CVD-Prozess lagert sich Kohlenstoff in Form von Graphitlagen auf den Tetrapoden des Zinkoxid-Templates ab und nimmt dessen Netzwerk- und Oberflächenstruktur an. Das Zinkoxid wird anschließend reduziert, so dass nur noch die graphitische Hülle stehen bleibt. Durch die Wahl entsprechender Template sowie Prozessparameter des CVD-Prozesses lässt sich die Struktur des Aero-graphits anpassen.

Aero-graphit lässt sich anhand von drei Grundvarianten klassifizieren. Zum einen existiert die „closed shell“-Variante, bei der die Tetrapoden aus geschlossenen, innen hohlen Kohlenstoffröhren bestehen. Des Weiteren tritt die „hollow framework“-Variante auf, die aus offenen, hohlen Röhren mit porösen Wänden, also einer hierarchisch porösen Struktur besteht. Als dritte Variante kommt Aero-graphit in Form von geschlossenen und innen mit Kohlenstoff ausgefüllten Röhren vor. Grundsätzlich weist diese Variante die höchste Dichte auf, gefolgt von der „closed hollow“-Variante. Die geringsten bisher erreichten Dichten von minimal  $180 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  werden mit der „hollow framework“-Variante erzielt [38].

Bisher synthetisiertes Aero-graphit weist Wandstärken im Nanometerbereich auf und entspricht in dieser Hinsicht MWCNTs. Für das Aero-graphit der „closed shell“ Variante wurden beispielsweise Wandstärken von  $\sim 15 \text{ nm}$  ermittelt. Im Gegensatz zu CNTs befindet sich der Röhrendurchmesser der Tetrapodenarme jedoch im Mikrometerbereich.

Aero-graphit zeichnet sich neben seiner geringen Dichte durch sehr hohe spezifische mechanische Eigenschaften aus. Es wurde im Zugversuch eine Zugfestigkeit von etwa  $1 \text{ kPa}$  bei einer Dehnung von ca. 10 % sowie ein E-Modul von  $15 \text{ kPa}$  für Aero-graphit mit einer Dichte von nur  $180 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  ermittelt. Es wurde zudem ein viskoelastisches

---

Materialverhalten unter uniaxialer Zug- und Druckbelastung beobachtet. Dieses wurde genauer in der Dissertation von Schuchardt [113] untersucht. Erste Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Aerographit ergaben einen Wert von  $0,2 \text{ mg/cm}^3$  bei einer Dichte von  $180 \text{ mg/cm}^3$  im unkomprimierten Zustand [38]. Weitere Versuche im Rahmen der unveröffentlichten Dissertationsschrift von Mecklenburg [114] führten zu gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten von  $0,68 \text{ S/m}$  bis  $1,49 \text{ S/m}$  für mehrere Aerographitproben mit einer mittleren Dichte von  $3,94 - 5,23 \text{ mg/cm}^3$ . Auch wurden in [114] erste Untersuchungen an Aerographit-Epoxid-Kompositen durchgeführt. Es konnte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften festgestellt werden, jedoch eine erhebliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber dem reinen Epoxidharz.

#### **2.4.2 Herstellungsmethoden weiterer kohlenstoffbasierter Schäume**

Neben Aerographit existiert eine Vielzahl an kohlenstoffbasierten Aerogelen, die sich hauptsächlich in ihrer Herstellungsart sowie ihrer Morphologie unterscheiden. Die Herstellung von dreidimensional strukturierten Kohlenstoffstrukturen lässt sich in zwei Gruppen unterteilen: die direkte Synthese im CVD Prozess sowie die Herstellung aus vorab synthetisierten Graphenflakes, in der Literatur meist als „Assembly“-Methoden bezeichnet. Eine Übersicht hierzu ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Die direkten Synthesemethoden sind meist templatbasiert. Bei diesen werden Graphenlagen auf einem vorstrukturierbaren Templat abgeschlossen, welches aus Metall (insbesondere Nickel) oder Metalloxid besteht [38, 115–124], und übernehmen dabei dessen Struktur. In einem zweiten Prozessschritt wird dann das Templat durch Ätzen entfernt. Einer der großen Vorteile der Aerographitsynthese besteht darin, dass das Templat noch während des CVD-Prozesses durch Reduktion entfernt wird und so keine anschließenden Prozessschritte mehr erforderlich sind. Im Allgemeinen besteht der Vorteil der templatbasierten Verfahren in der Vorstrukturierbarkeit der Kohlenstoffstrukturen. Wenige Studien befassen sich mit der direkten, templatfreien Synthese von

kohlenstoffbasierten Aerogelen [125–127]. Diese bestehen aus verschlauften CNTs oder Carbon Nanofibers.

Die Mehrzahl an 3D-Kohlenstoffstrukturen wird durch Assembly-Methoden hergestellt [3, 4, 6–8, 23, 24, 26, 37, 128–141]. Auch hier existieren templatbasierte Verfahren und solche ohne Templat. Bei allen Verfahren werden zunächst die Ausgangspartikel, Graphenflakes, Graphenoxid oder CNTs, in einem Lösungsmittel dispergiert. Bei Verwendung eines Templates werden die Partikel auf dessen Oberfläche durch elektrophoretische Abscheidung oder chemische Prozesse angesammelt [7, 24, 26, 128–130, 141] und anschließend getrocknet. Das Templat wird auch hier durch ein anschließendes Ätzverfahren entfernt oder aber bleibt bestehen, so dass ein Metall-Graphen-Hybrid entsteht. Die meisten Assembly-Methoden bedienen sich jedoch keines Templates [3, 4, 6, 8, 23, 37, 131–133, 135–140, 142]. Eine Vorstrukturierbarkeit ist hierbei nicht gegeben, so dass diese Aerogele aus zufällig angeordneten zusammenhaftenden Graphenlagen bestehen. Wie bei den templatbasierten Verfahren wird zunächst eine Lösung aus Graphenflakes hergestellt, welche dann geliert, reduziert und getrocknet wird.

**Tabelle 2.1: Einteilung dreidimensional strukturierter Kohlenstoffmaterialien nach ihrer Herstellungsmethode**

direkte Synthese der Kohlenstoffstruktur im CVD-Prozess	mit Templat	Entfernung des Templates durch Ätzen	Graphenschäum abgeschieden auf Nickelschaum [115–122] Graphenschäum abgeschieden auf Metalloxid [123, 124] Hybridstruktur mit ZnO Stäbchen [124]
		Entfernung des Templates im CVD-Prozess	Aerographit [38]
	ohne Templat		CNT-Schaum [125, 126] CNF-Schaum [127]

**(Fortsetzung) Tabelle 2.1: Einteilung dreidimensional strukturierter Kohlenstoffmaterialien nach ihrer Herstellungsmethode**

"Assembly-Methoden" graphitischer Strukturen	mit Templat	Template wird nicht entfernt	Graphen auf Nickelschaum [24, 26, 128, 129] Graphen auf Aluminiumoxidschaum [130]
		Entfernung des Templates durch Ätzen	CNF-Aerogel [7]
	ohne Templat	Sol-Gel Prozess mit anschließendem Gefriertrocknen	Graphen-Aerogele [4, 6, 8, 131–136] Hybride mit Metalloxidpartikeln [3, 137–139] Hybride mit CNTs [23]
		nur Gefriertrocknen	Graphenoxidschaum [37, 140]
	auf einem Substrat		Graphen-Aerogel auf Zn-Folie [141]
Umwandlung eines Precursors in Kohlenstoff			3D Kohlenstoff Netzwerke auf Basis von bakterieller Cellulose [14, 143–145] CNF Netze durch Karbonisierung eines PPy-Schaums [146] Aktivierung von versponnenen PAN-Fasern [147]
andere Methoden			Eintauchen eines Polymerschaums in CNT-Tinte [27] "Direct ink writing" (3D printing) [148]

Um eine Gelierung herbeizuführen, muss das Kräftegleichgewicht zwischen Van-der-Waals Kräften und elektrostatischer Abstoßung zwischen den Graphenflakes gebrochen werden. Dies passiert durch Änderung des pH-Werts der Lösung, Ultraschalldispersion oder durch die Zugabe von Crosslinkern. Die sogenannten Hydrogele werden dann

gefriergetrocknet. Auch die Herstellung von Hybriden mit CNTs oder Metalloxidpartikeln ist möglich [3, 23, 137–139]. Ein ähnlicher Ansatz wurde von [37, 140] gewählt, die jeweils ein Aerogel mit Honigwabenstruktur über Freeze-Casting herstellten. Neben diesen zwei großen Gruppen gibt es weitere Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffbasierten Aerogelen. Diese sind in [14, 27, 143–148] beschrieben. So kann zum Beispiel CNT-Tinte 3D-gedruckt werden oder die Karbonisierung eines vorstrukturierten Precursors, ähnlich der Herstellung von C-Fasern, erfolgen.

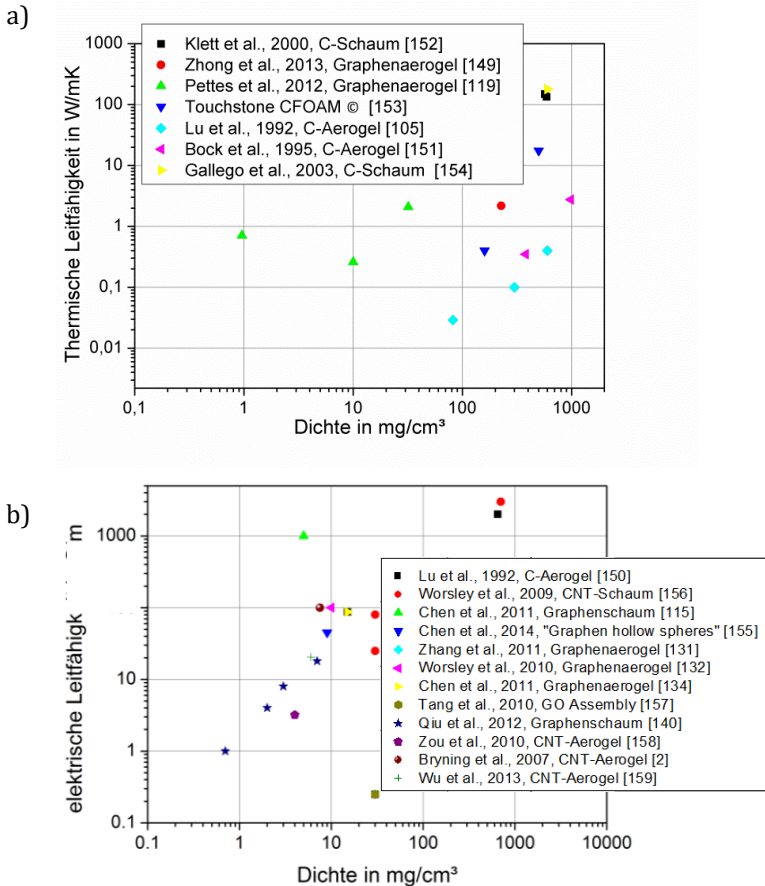
## **2.5 Elektrische und thermische Eigenschaften kohlenstoffbasierter Schäume und deren Komposite**

Elektrische und thermische Leitfähigkeit wurden für verschiedene zelluläre Materialien auf Kohlenstoffbasis untersucht. Einige Literaturwerte für thermische Leitfähigkeit sind in Abbildung 2.8a dargestellt [119, 149–154]. Es ist zu erkennen, dass keine direkte Korrelation der jeweiligen Leitfähigkeit zur Dichte des Kohlenstoffschaums besteht. Vielmehr ist die Leitfähigkeit signifikant von der Struktur und Herstellungsmethode des Schaums abhängig. So erreichten Pettes et al. [119] mit einem auf Nickelschaum abgeschiedenen Graphenaerogel auch bei geringen Dichten von knapp  $0,1 \text{ mg/cm}^3$  schon eine thermische Leitfähigkeit von etwa  $0,9 \text{ W/mK}$ , was auf die kovalent gebundene Schaumstruktur zurückzuführen ist. Lu et al. [150] dagegen stellten Aerogele mit einigen  $100 \text{ mg/cm}^3$  Dichte Prozess her, wobei diese lediglich eine thermische Leitfähigkeit zwischen  $0,026$  und  $0,6 \text{ W/mK}$  aufweisen. Die Aerogele wurden über einen Sol-Gel Prozess eines polymeren Precursors hergestellt, der im Anschluss karbonisiert wird. Hierbei sind die Graphitqualität und die Vernetzungsdichte des Aerogels geringer, was sich durch kleinere Leitfähigkeiten bemerkbar macht. Gleichzeitig zeigten beispielsweise Gallego et al. [154], dass bei hohen Dichten auch enorm hohe thermische Leitfähigkeiten möglich sind, hier  $149 \text{ W/mK}$  bei einer Dichte von  $570 \text{ mg/cm}^3$ . Generell wurde die thermische Leitfähigkeit von kohlenstoffbasierten Schäumen insbesondere für höhere Dichtebereiche als die, die beim Aerographit erreicht werden, untersucht.

**Tabelle 2.2: Elektrische und thermische Leitfähigkeiten von Aerogel/Polymer-Kompositen**

	Elektrische Leitfähigkeit in $S/m$	Thermische Leitfähigkeit in $W/mK$	Gewichtsanteil des Füllers in Gew.-%
Zhang et al. [160]	100	0,58	1,0
Zhao et al. [161]	---	0,56	0,7
Liu et al. [162]	3,8	1,52	5
Wang et al. [163]	20	---	1,3
Jia et al. [164]	300	---	0,2

Für die elektrischen Eigenschaften zellulärer Kohlenstoffmaterialien zeigt sich in etwa eine lineare Korrelation zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Dichte. Diese ist in Abbildung 2.8b zu sehen [2, 115, 131, 132, 134, 140, 150, 155–159]. Die gemessene Spanne erstreckt sich von  $1 S/m$  bei einer Dichte von  $0,8 mg/cm^3$  bis hin zu  $3000 S/m$  bei einer Dichte von ca.  $800 mg/cm^3$ . Aus dem linearen Zusammenhang heraus fällt die Studie von Chen et al. [115], die bei einer geringen Dichte von etwa  $5 mg/cm^3$  einen hohen Wert der elektrischen Leitfähigkeit von  $1000 S/m$  fanden. Tang et al. [157] dagegen erreichten bei  $30 mg/cm^3$  Dichte lediglich eine elektrische Leitfähigkeit von  $0,25 S/m$ . Auch für elektrische Eigenschaften spielt somit die Art der Herstellung des Aerogels, bzw. das Vorhandensein von kovalent verbundenen graphitischen Elementen eine signifikante Rolle. Durchdringungsverbundwerkstoffe auf Basis einer polymeren Matrix mit einer Kohlenstoffdurchdringungsphase wurden bisher verhältnismäßig wenig untersucht. Zhang et al. [160] stellten ein graphenbasiertes Aerogel durch Gefrietrocknen und anschließende Reduktion dar. Das Aerogel hat eine bienenwabenartige Struktur und wird im Anschluss mit PDMS infiltriert. Es konnten elektrische Leitfähigkeiten von bis zu  $100 S/m$  bei einem Füllgrad von 1 Gew.-% erreicht werden. Bezüglich der thermischen Leitfähigkeit wurde mit  $0,58 W/mK$  eine Verbesserung von 28 % gegenüber dem reinen PDMS erzielt.



**Abbildung 2.8: Literaturwerte zur a) thermischen und b) elektrischen Leitfähigkeit von zellulären Kohlenstoffmaterialien**

In einer ähnlichen Studie von Zhao et al. [161] wurde ein Graphenschaum durch direkte Abscheidung im CVD-Prozess hergestellt und ebenfalls mit PDMS infiltrierte. Die Studie beschränkt sich auf die thermischen Eigenschaften des Komposites. Thermische Leitfähigkeiten von 0,56 W/mK bei 0,7 Gew. % Füllstoffanteil konnten erreicht werden. Da das reine PDMS hier eine thermische Leitfähigkeit von 0,2 Gew.-% ausweist, ist die Steigerung signifikanter als bei Zhang et al. [160].

---

Epoxid-Aerogel-Komposite wurden von Liu et al. [162], Wang et al. [163] und Jia et al. [164] untersucht. Liu et al. stellten einen Graphenschäum durch eine templatbasierte Assembly-Methode vor. Mit diesem wurde dann ein Epoxid-Komposit hergestellt. Trotz des verhältnismäßig hohen Füllgrads von 5 Gew.-% betrug die angegebene elektrische Leitfähigkeit lediglich  $3,8 S/m$ , die thermische Leitfähigkeit dagegen stellt mit  $1,52 W/mK$  eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem reinen Epoxid dar. Von Wang et al. [163] wurde eine ähnliche Assembly-Herstellungsmethode angewandt und ein Aerogel mit Vorzugsrichtung und elektrischer Leitfähigkeit des zugehörigen Komposites von  $20 S/m$  bei 1,3 Gew.-% Füllstoff hergestellt. Jia et al. [164] erreichten mit einem Komposit auf Basis eines auf Nickelschaum synthetisierten Aerogels eine bemerkenswert hohe elektrische Leitfähigkeit von  $300 S/m$  bei nur 0,2 Gew.-% Füllstoff. Die genannten Kennwerte sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

## 3 Experimentelle Methoden und Materialien

### 3.1 Charakterisierung der Proben

#### 3.1.1 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie stellt ein Analyseverfahren dar, das hoch sensitiv auf Materialien mit symmetrischen, kovalenten Bindungen mit schwachem oder fehlendem Dipolcharakter reagiert und daher insbesondere für Kohlenstoffmaterialien geeignet ist. Ramanuntersuchungen werden auf einem HORIBA Jobin Yvon HR 800 Ramanspektrometer durchgeführt, das mit einem roten Laser der Wellenlänge 632 *nm* ausgestattet ist.

Die Ramanspektroskopie basiert auf der inelastischen Streuung von Photonen an einem Streukörper. Der Ramaneffekt wurde 1928 von C.V. Raman nachgewiesen [165]. Durch die Photonen werden Ladungsträger im Streumedium angeregt und ein Dipolmoment erzeugt, das seinerseits eine Strahlung emittiert. Die angeregten Ladungsträger können jedoch an Phononen, Exzitonen (Elektron-Loch-Anregungen) und Defekten gestreut werden. Ändert sich dabei die Frequenz und somit die Energie der gestreuten Strahlung, so heißt solche Streuung Raman-Streuung [166]. Im Ramanspektrum wird auf der Abszisse der Kehrwert der Differenz der Wellenlängen des einfallenden und des gestreuten Lichts als Wellenzahl mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt. Bänder im Ramanspektrum entstehen als die Differenz zwischen der Energie des Lasers und der Anregungsenergie der Atome und können direkt der spezifischen Schwingung eines Bindungstyps zugeordnet werden. Für stärkere Bindungen tritt ein Band gegenüber schwächeren Bindungen bei höheren Wellenzahlen auf. So zeigen  $\text{sp}^2$ -Bindungen wie in Graphen ein Band um  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , wohingegen für Diamant, der schwächere Bindungen vom Typ  $\text{sp}^3$  aufweist, ein Band bereits bei  $1332 \text{ cm}^{-1}$  zeigt [167].

Die Anzahl der emittierten Photonen kann abhängig von der Anregungsenergie des Moleküls eins, zwei oder mehr betragen, so dass demzufolge von einem Erster-Ordnung-Ramanprozess oder von Höherer-Ordnung-Ramanprozess gesprochen wird [168]. Ein Ramanprozess erster

---

Ordnung wird einer Dehnung des Moleküls zugeordnet, Prozesse höherer Ordnung resultieren wiederum aus anderen Schwingungsformen, wie z.B. Biegung des Moleküls oder asymmetrischer Dehnung.

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie lassen sich vielfältige Informationen über ein kohlenstoffbasiertes Material gewinnen. So ist zum Beispiel eine Abschätzung des Graphitisierungsgrads oder der Länge der kristallinen Bereiche  $L_a$  des Kohlenstoffs möglich.

In Graphen sowie zweidimensionalem Graphit ist das so genannte G-Band („Graphit“-Band) bei ca.  $1580\text{ cm}^{-1}$  das einzige Band resultierend aus einem Ramanprozess erster Ordnung [169] und lässt sich der Streuung an einer Schwingung der C-Atome in der Graphitlage, also einem transversalen oder longitudinalem Phonon („inplane longitudinal/transversal optical phonon“, iTO/iLO) mit Symmetrie um den  $\Gamma$ -Punkt zuordnen (Abbildung 3.1). In SWCNTs entspringen sowohl der G-Band als auch der Radial Breathing Mode bei geringen Frequenzen im Bereich von  $100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  einem Ramanprozess erster Ordnung. Der Radial Breathing Mode ist eine einzigartige Schwingungsmoden, die allein in CNTs auftritt und durch die radiale Bewegung der Kohlenstoffatome entsteht. Für unterschiedliche teilgraphitische Kohlenstoffmaterialien fällt auf, dass sich deren Ramanspektren insbesondere bei kristallinen Größen im Bereich von  $1000\text{ \AA}$  oder weniger entscheidend verändern. Die offensichtlichste Veränderung ist das Auftreten eines Bandes bei etwa  $1360\text{ cm}^{-1}$ , wobei das Verhältnis der Intensitäten bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  zu  $1580\text{ cm}^{-1}$  mit abnehmender kristalliner Länge steigt [170]. Aus der empirischen Beziehung

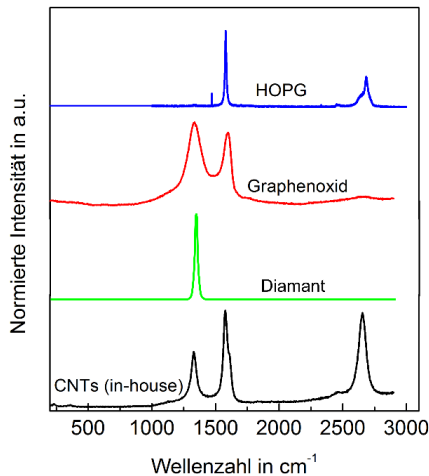
$$L_a = 4,4 \cdot \frac{I_G}{I_D} \quad (26)$$

kann eine Abschätzung der kristallinen Länge  $L_a$  vorgenommen werden. Die Gründe für das Auftreten des Bandes bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  werden in der Literatur kontrovers diskutiert. So kommt gemäß Tuinstra und Koenig [170] oder Fateley et al. [171] das besagte Band durch das Auftreten von Kanten mikrokristalliner Bereiche zustande, die die Symmetrie der

Struktur herabsetzen, wodurch neue Vibrationsmoden zum Tragen kommen. Eine andere Erklärung nennen beispielsweise Mernagh et al. [172]. Die zusätzlich auftretenden Schwingungsmoden stünden nicht in Beziehung zum hexagonalen Gitterstruktur von Kohlenstoff, sondern seien bedingt durch das Auftreten von Oxiden oder funktionellen Gruppen an den Kanten der kristallinen Bereiche. Konsens besteht dagegen bezüglich der Tatsache, dass das Band bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  verknüpft mit einer Störung der kristallinen Kohlenstoffstruktur ist, weshalb auch die Bezeichnung „D-Band“ gebräuchlich ist (D für engl.: disorder). Im Folgenden wird auch in dieser Arbeit vom D-Band gesprochen werden. Das D-Band entsteht durch Streuung der Photonen an einem transversalen Phonon um den K-Punkt und anschließend einer zweiten elastischen Streuung an einem Defekt [173], vgl. Abbildung 3.1. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen G-Band und D-Band wird häufig genutzt, um Aussagen über die Qualität und Defektkonzentration des Kohlenstoffes zu machen (z. B. [174], [175]). Die Position des D-Bandes ist dispersiv, bei einer Erhöhung der Laserwellenlänge kommt es zu einer Verschiebung des D-Bandes zu geringeren Wellenzahlen. Da der Wert von  $1360\text{ cm}^{-1}$  von Wang et al. für eine Laserwellenlänge von  $458\text{ nm}$  festgestellt wurde [176], wird für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Laser der Wellenlänge  $632\text{ nm}$  eine etwas geringere D-Band Position erwartet. Auch für nanokristallinen oder amorphen Kohlenstoff wird das Ramanpektrum durch das D- und G-Band dominiert, auch wenn diese keine weitreichende kristalline, graphitische Ordnung haben. Ferrari und Robertson [177] treffen daher die Annahme, dass für die Existenz eines D- und G-Bandes ein hexagonales Gitter keine Voraussetzung ist. Vielmehr seien diese Bänder auf die Dehnungen von  $\text{sp}^2$ -Verbindungen zurückzuführen, wobei es keine Rolle spiele, ob diese in Ringen oder in Form von Ketten vorliegen.

Zu Ramanprozessen zweiter Ordnung gehört sowohl bei Graphen, Graphit als auch CNTs das so genannte G'-Band bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  [169]. Hierbei handelt es sich um einen Oberton des D-Bandes, weshalb dieser häufig auch die Bezeichnung 2D-Band trägt. Auffällig ist hierbei, dass ein ausgeprägtes G'-Band auch für Kohlenstoffe höchster Ordnung wie HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) auftritt, ohne dass diese Mate-

rialien ein D-Band zeigen. Dies spricht gemäß Wang et al. dafür, dass die für das D-Band erforderliche Schwingungsmode eine dem Kohlenstoffgitter inhärente Mode ist, die erst bei Brechung der Symmetrie sichtbar wird [176]. Das 2D-Band entsteht durch einen doppeltresonanten Prozess, wobei die Ladungsträger an zwei transversalen Phononen um den K-Punkt gestreut werden [169], vgl. Abbildung 3.1. Aus dem G'-Band kann außerdem eine Abschätzung der Anzahl an Kohlenstofflagen vorgenommen werden.



**Abbildung 3.1: Typische Ramanspektren ausgewählter Kohlenstoffmaterialien: HOPG (Alfa Aesar), Graphenoxid (Institut für Makromolekulare Chemie, Uni Freiburg), Diamant nach [178], im Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe (TUHH) hergestellte CNTs**

So erkennt man für Graphen ein scharfes Band hoher Intensität, wohingegen bei Graphit durch die Überlagerung mehrerer sich überlappender Moden ein schwächeres, breiteres Band auftritt [168]. Auch kann über die temperaturabhängige 2D-Band-Position die Wärmeleitfähigkeit von Graphen berechnet werden [179]. In Abbildung 3.1 sind einige ausgewählte Ramanspektren gezeigt. Bei HOPG tritt ein scharfes G- und 2D-Band auf. Graphenoxid hat aufgrund der vorhandenen Oxidgruppen ein ausgeprägtes D-Band, welches höher als das D-Band ist. Das 2D-Band ist

nicht vorhanden, zudem sind D- und G-Band aufgeweitet. Diamant besitzt lediglich das eine Band bei  $1332\text{ cm}^{-1}$ . In MWCNT treten sowohl das D-, G- als auch 2D-Band auf, wobei das D-Band eine deutlich geringere Intensität als das G-Band aufweist.

### 3.1.2 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine Methode, bei der die Masse einer Substanz als Funktion ihrer Temperatur aufgezeichnet wird. Die Probe wird hierzu in der Waagschale einer Präzisionswaage in einem Ofen einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt. Mit Hilfe eines Spülgases wird die Testumgebung eingestellt. Dieses kann zum Beispiel Stickstoff zur Schaffung einer inerten Atmosphäre oder synthetische Luft für eine oxidative Atmosphäre sein. Die TGA dient damit als Instrument zur Reinheitsuntersuchung von Stoffen. Bei kohlenstoffbasierten Materialien ist insbesondere der Anteil amorphen Kohlenstoffs von Interesse. Dieser hat eine Zersetzungstemperatur von ungefähr  $350\text{ °C}$  in oxidativer Atmosphäre [180], wohingegen graphitischer Kohlenstoff eine weitaus höhere Temperaturbeständigkeit besitzt [181], so dass der amorphe Anteil zuerst eliminiert wird und aus der Massendifferenz der amorphe Kohlenstoffanteil bestimmt werden kann. Bei Temperaturen von mehr als  $550\text{ °C}$  kommt es dann zu einer Oxidation des graphitischen Kohlenstoffs [182]. Der nach diesem Prozessschritt verbleibende Massenanteil ist dann auf Verunreinigungen wie zum Beispiel metallische Katalysatorpartikel bei CNTs oder Rückstände von Zinkoxid bei Aerographit zurückzuführen (Vergleiche Kapitel 4.1). Die Temperaturstabilität stellt ein weiteres Maß der Graphitqualität dar. So zeigte sich etwa bei Huang et al. [183] für CNTs, die einer Auslagerung zur Nachreinigung unterzogen wurden, ein Zusammenhang zwischen verbleibender Masse und Oxidationstemperatur, die sich von etwa  $600\text{ °C}$  auf  $700\text{ °C}$  erhöhte.

### 3.1.3 Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie

Aufnahmen zur Ermittlung der Aerographitmorphologie werden an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Zeiss Supra VP 55 gemacht. Die

---

Bildgebung bei einem Rasterelektronenmikroskop funktioniert derart, dass die Oberfläche eines Festkörpers von einem scharf fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters abgetastet wird. Es sollte in der Probenkammer ein Hochvakuum im Bereich von  $10^{-6}$  mbar herrschen, um Wechselwirkungen der Elektronen mit Luftmolekülen zu vermeiden und Bilder guter Qualität zu erhalten. Die benötigten Elektronen werden aus einer Wolframelektrode emittiert, mittels einer Hochspannung beschleunigt und von Spulen fokussiert und abgelenkt. Zur Abbildung der Probenoberfläche werden in erster Linie rückgestreute Elektronen sowie Sekundärelektronen genutzt, die jeweils von getrennten Sensoren detektiert werden. Rückgestreute Elektronen des einfallenden Strahls, die an Atomen des Probenmaterials elastische Stöße durchführen und die Probe mit nahezu derselben Energie wie ihrer Eintrittsenergie die Probe wieder verlassen. Sekundärelektronen (SE) sind Elektronen, die von Primärelektronen (SE1) oder Rückstreuungselektronen (SE2) durch inelastische Stöße aus der Oberfläche der Probe herausgelöst werden, und eine geringe kinetische Energie von unter 50 eV aufweisen [184].

Generell enthält das Rückstreuungselektronenbild dabei gegenüber dem Sekundärelektronenbild verstärkt Tiefeninformationen, da Rückstreuungselektronen eine wesentlich höhere Austrittstiefe besitzen und somit die betrachteten Oberflächen gewissermaßen „durchsichtig“ werden. Dieser Effekt geht dafür jedoch zu Lasten der Auflösung [185]. Zudem ergibt sich ein Materialkontrast aufgrund der wachsenden Anzahl an Rückstreuungselektronen mit steigender Atomzahl. Ein durch Sekundärelektronen generiertes Bild enthält verstärkt Informationen zur Topographie der Probenoberfläche, da es an gewölbten Oberflächen oder Kanten vermehrt zur Emission von Sekundärelektronen kommt.

Auch die in dieser Arbeit getätigten Aufnahmen wurden mit zwei unterschiedlichen Detektoren, einem Inlens-Detektor, der vorwiegend SE1-Elektronen aufnimmt, sowie einem SE2-Detektor aufgenommen. Der Inlens Detektor befindet sich in der Strahlfokussiereinheit und detektiert daher nur Elektronen, die in der optischen Achse des Mikroskops gestreut werden. Durch das geringe Wechselwirkungsfeld kann hier eine besonders hohe Auflösung erzielt werden. Das SE2-Bild ergibt, da die

Anzahl an emittierten SE2-Elektronen zu der an Rückstreuielektronen korreliert, im Vergleich zu SE1 den höheren Materialkontrast.

Zur Ermittlung des genauen Lagenaufbaus des Aerographits werden exemplarische Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) FEI Talos F200X untersucht. Dieses ist mit verschiedenen, hintereinandergeschalteten, vergrößernden Linsen dem Aufbau eines Lichtmikroskops nachempfunden und erzeugt Durchlichtelektronenbilder mit einer Auflösung von bis zu 0,2 nm.

### **3.1.4 Ermittlung der korrigierten Aerographitdichte**

Um die im Folgenden gemessenen Eigenschaften lediglich auf die Graphitstruktur und deren Dichte zu beziehen, wird im Rahmen dieser Arbeit das Verhältnis aus Aerographitmasse und vorheriger ZnO-Masse als so genanntes Umwandlungsverhältnis bestimmt und ein Schwellwert von 2 festgelegt, oberhalb dem die Aerographitdichte korrigiert wurde. Dazu wurde jeweils eine halbe Probe in der TGA verbrannt, die übrigbleibende ZnO-Masse bestimmt und die Dichte der reinen Graphitstruktur rechnerisch ermittelt.

## **3.2 Probenherstellung und Probenpräparation**

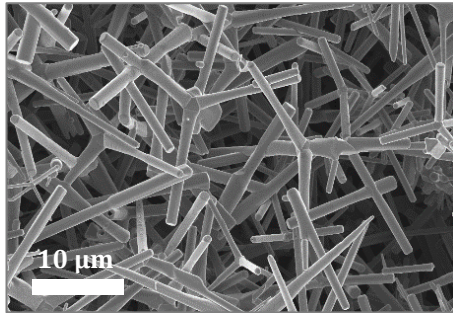
### **3.2.1 Zinkoxid-Template**

Als Templatmaterial für die Vorstrukturierung des Aerographits werden Zinkoxid-Template verwendet, die vom Institut für Materialwissenschaft der Christian Albrechts Universität zu Kiel bereitgestellt werden.

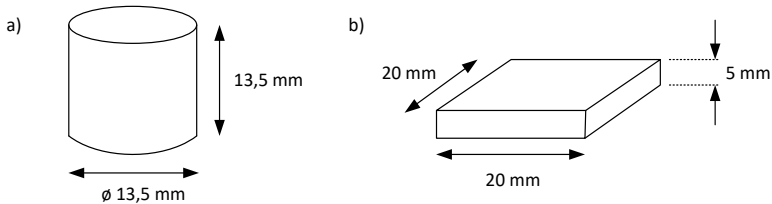
Die Template werden aus Zinkpulver und einem Opferpolymer, hier PVB (Polyvinylbutyral) hergestellt. Zinkoxid und PVB werden mit Ethanol zu einem Gießschlicker vermischt. Durch Erhitzen des Gemischs auf 900 °C an Luft zersetzt sich das PVB, während aus den Zinkpartikeln mikroskalige Stacheln aus Zinkoxid herauswachsen, so dass das resultierende Partikel die Form einer Tetrapode annimmt. Die Stacheln, in dieser Arbeit als Tetrapodenarme bezeichnet, wachsen dabei teilweise direkt mit den Tetrapodenarmen anderer Partikel zusammen. Das entstandene Pulver aus ZnO-Tetrapoden wird anschließend gepresst und versintert, um weitere Verbindungen zwischen den Tetrapodenarmen durch die

Ausbildung von Sinterbrücken zu erzeugen. Eine REM-Aufnahme eines solchen Templates ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Das Verfahren zur Herstellung dieser ZnO-Templates liegt in [186] als Patent vor. Die fertigen Sinterkörper sind zylindrisch oder kubisch mit einem Volumen von  $2 \text{ cm}^3$  und haben Geometrieabmessungen wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Die zylindrischen Template stellen die Standardgeometrie dar und werden für alle Aerographitproben, an denen mechanische und elektrische Versuche erfolgen, verwendet. Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit von Aerographit ist anlagenbedingt eine kubische Geometrie größeren Querschnitts erforderlich.



**Abbildung 3.2:** REM-Aufnahme eines Zinkoxidtemplates mit tetrapodischen Partikeln



**Abbildung 3.3:** Geometrie der Zinkoxidtemplate a) Standardgeometrie für Aerographit für elektrische und mechanische Messungen, b) Geometrie für Messung thermischer Leitfähigkeit

Bei der Templatherstellung kommt es beim aktuellen Stand der Technik zu Geometrieabweichungen bei Form und Größe der tetrapodischen Partikel. Da diese Abweichungen stochastisch vorliegen, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert auf deren Auswirkungen auf hier

untersuchte Charakteristika eingegangen werden. In der Diskussion wird lediglich kurz auf entstehende Unterschiede zwischen tetrapodischem Aerographit und Aerographit mit abweichenden Partikelformen hingewiesen.

### 3.2.2 Herstellung des Aerographits im CVD-Prozess

Die Synthese des Aerographits findet wie im Folgenden beschrieben im CVD-Prozess statt. In Deutschland ist für diese in Referenz [187] ein Patent erteilt, in den USA unter [188] ein Patent angemeldet. Als Ausgangsmaterial dienen die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Zinkoxid-Templates, auf denen durch die Zufuhr von Toluol als Kohlenstoffquelle Graphitlagen abgeschieden werden. Von Mecklenburg [114] wurde eine auf die Gesamtmasse an ZnO normierte „relative Einspritzrate“  $\dot{V}_{rel,Toluol}$  eingeführt, die eine Abschätzung der erhaltenen Aerographitdichte erlaubt, wobei eine steigende Einspritzrate in einer höheren Dichte resultiert. In dieser Arbeit wurden relative Einspritzraten von 2 bis  $9 \text{ ml/h/g}_{ZnO}$  verwendet. Vor Beginn des Syntheseprozesses werden zunächst die Massen der ZnO-Templates bestimmt, um die benötigte Toluolmenge  $V_{Toluol}$  gemäß

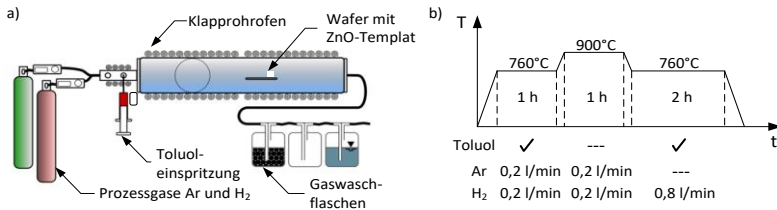
$$V_{Toluol} = m_{ZnO}/g \cdot \dot{V}_{rel,Toluol} \cdot t_{Toluol}/h \quad (27)$$

zu ermitteln.  $t_{Toluol}$  ist hierbei die Gesamtdauer, während der Toluol dem Prozess zugegeben wird. Sie beträgt bei der für diese Arbeit gewählten Prozessführung drei Stunden. Mit Hilfe der ZnO-Gesamtmasse sowie der gewählten relativen Einspritzrate kann über

$$\dot{V}_{abs,Toluol} = m_{ZnO} \cdot \dot{V}_{rel,Toluol} \quad (28)$$

die für den Prozess relevante absolute Toluol-Einspritzrate berechnet werden. Die ZnO-Templates werden dann im vorderen Bereich eines Silizium-Wafers platziert (Abbildung 3.4a), welcher dann in der reaktiven Zone der Reaktionskammer des CVD-Reaktors platziert wird. Der Aufbau des CVD-Reaktors ist in der Abbildung 3.4a schematisch dargestellt. Die Reaktionskammer ist anschließend mit beidseitigen Flanschen

abdichten und an die Gaszufuhr anzuschließen, welche über ein elektrisch beheiztes Zuflussrohr erfolgt. Des Weiteren wird über einen Abgasschlauch am Ausgang der Reaktionskammer eine Filteranordnung aus mehreren Waschflaschen nachgeschaltet, durch die das Abgas abfließt und gefiltert wird.



**Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung des CVD-Reaktors in Anlehnung an [114], b) Temperatur-Zeit-Verlauf und Gasflüsse im CVD-Prozess**

Die eigentliche Aerographit-Synthese erfolgt nach einem definierten Prozessverlauf, während dessen mehrmals die Temperatur sowie die Toluol- und Prozessgasflüsse verändert werden. Die Temperatur- und Toluol-Einspritzratenverläufe sind in der Abbildung 3.4b über der Prozesszeit dargestellt. Der verwendete CVD-Reaktor verfügt über zwei separat einstellbare Heizzonen, deren Temperaturen über ein externes Steuergerät unabhängig voneinander vorgegeben werden können. Für den reaktiven Bereich, in dem sich die ZnO-Template befinden, wird zunächst eine Zieltemperatur von 760 °C gewählt, die im Laufe des Prozesses mehrmals verändert wird. So erfolgt nach einer Stunde ein Hochheizen auf 900 °C für eine weitere Stunde sowie darauffolgend eine zweite Phase bei 760 °C für zwei Stunden (vgl. Abbildung 3.4b).

Der davor befindlichen weiteren Heizzone wird eine über den Prozessverlauf konstante Zieltemperatur von 200 °C zugewiesen. Bei Erreichen der Starttemperatur von 760 °C in der reaktiven Zone wird mit der Toluolzufuhr mittels einer Spritzenpumpe begonnen. Nach Beendigung des Prozesses ist darauf zu achten, dass die Flansche erst unterhalb einer Temperatur von 200 °C entfernt werden, um eine mögliche Reaktion des Aerographits mit Luftsauerstoff zu vermeiden.

### 3.2.3 Wärmenachbehandlung des Aerographits

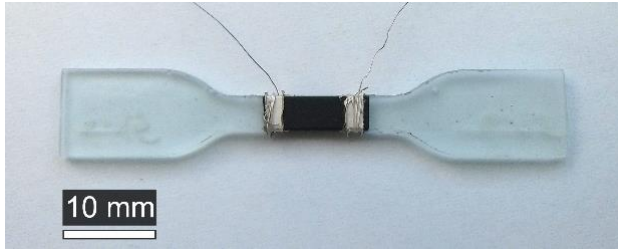
Zur Untersuchung des Einflusses der Graphitqualität auf die Aerographitmorphologie und die elektrische und thermische Leitfähigkeit werden ausgewählte Proben einer Wärmebehandlung oberhalb der Graphitisierungstemperatur unterzogen. Diese werden hierzu in einem Hochtemperaturvakuumofen auf 1800 °C sowie 2000 °C erhitzt und jeweils zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

### 3.2.4 Infiltrationsprozess und Probenpräparation

Zur Herstellung von Aerographit-Epoxidharz-Kompositen wird im Rahmen dieser Arbeit das Epoxidharz Epikote® RIMR 135 mit dem Härter Epikure® RIMH 137 verwendet. Die Komponenten werden im Mischungsverhältnis von 10:3 (Harz zu Härter) vermischt. Das Harzsystem verfügt über eine geringe Viskosität und eine lange Topfzeit von bis zu 4 Stunden und weist somit eine gute Eignung für die Infiltration von Aerographit auf. Eine geringe Viskosität begünstigt die Infiltration und verringert bedingt durch den geringen Fließwiderstand die mechanische Belastung und damit mögliche Vorschäden am Aerographit. Um Luft einschließen im Harz zu entfernen, die später in unerwünschten Poren im ausgehärteten Komposit resultieren können, wird das Harzsystem in einem Vakuumofen bei circa 5 mbar bei 50 °C für 30 Minuten entgast.

Der Infiltrationsprozess wird mit Hilfe eines Exsikkators durchgeführt, in dem sich das zu infiltrierende Aerographit in einer Form befindet. Dieser kann über eine seitliche Öffnung mittels Vakuumpumpe evakuiert werden. Die Zufuhr des Harzes erfolgt über Spritzen, aus denen durch den Unterdruck das Harz in die Form tropft und vom Aerographit aufgesogen wird. Aufgrund des langsam ansteigenden Pegelstandes können Luftblasen an die Harzoberfläche aufsteigen und werden so nicht im Material eingeschlossen.

Nach der Infiltration wird das Komposit für 24 h bei Raumtemperatur ausgehärtet und anschließend für 15 h bei 8 °C getempert. Zur Bestimmung des Füllgrads wird das Komposit gewogen und anschließend die darin enthaltene Aerographitmasse durch das Kompositgewicht dividiert.



**Abbildung 3.5: Aerographit-Flachzugprobe mit Ringkontaktierung mittels Silberleitlack und Kupferdraht**

Für Zugversuche erfolgte im Anschluss das Zurechtsägen der Proben in Stäbchen der Querschnittsfläche von  $2\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  und einer Länge von  $30\text{ mm}$ . In Anlehnung an die Probengeometrie in der Norm DIN EN ISO 527-2 wurden anschließend an den Stabenden Lasteinleitungselemente angegossen, so dass sich eine Geometrie wie in Abbildung 3.5 ergibt. Für Druckversuche wurden kubische Proben mit einer Kantenlänge von  $5\text{ mm}$  sowie für Messungen der thermischen Leitfähigkeit flache, kubische Probekörper mit  $20 \times 20\text{ mm}^2$  Querschnittsfläche sowie  $1\text{ mm}$  Höhe präpariert.

### **3.3 Elektrische und mechanische Prüfung**

#### **3.3.1 Messung elektrischer Gleich- und Wechselstromwiderstände**

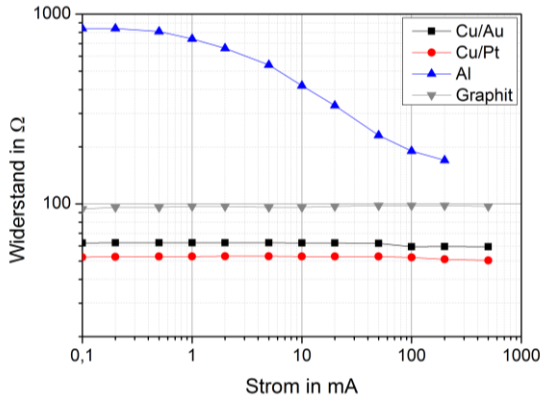
Elektrische Gleichstrommessungen werden sowohl an reinem Aerographit als auch an den hergestellten Aerographitkompositen durchgeführt. Hierzu kommt das Multimeter Keithley 2601a der Firma Keithley Instruments zum Einsatz, welches als Konstantspannungsquelle betrieben wird. Ein geringer Messstrom  $I$  von  $1\text{ mA}$  wird gewählt, um die thermische Belastung der empfindlichen Aerographit-Strukturen durch eine zu hohe resultierende Spannung  $U$  zu minimieren. Die sich einstellende Spannung wird gemessen und der Widerstand  $R$  zu

$$R = \frac{U}{I} \quad (29)$$

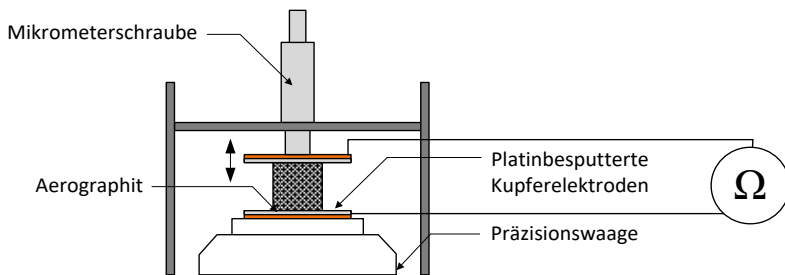
berechnet. Die Messungen erfolgen mit der Vierleiter-Messmethode, um den Einfluss der Kabelwiderstände des Messgerätes zu kompensieren.

Zur Messung der elektrischen Eigenschaften des reinen Aerographits wird zunächst ein geeignetes Elektrodenmaterial durch die Aufnahme einer R-I-Kennlinie ausgewählt. Chen et. al [189] schlagen für einen ohmschen Kontakt zu einem Kohlenstoffmaterial ein edles Metall wie Gold oder Platin vor. R-I-Kennlinien wurden entsprechend für Graphit- und Aluminiumelektroden sowie Kupferelektroden mit einer 300 nm dicken Schicht aufgedampften Golds bzw. Platins aufgenommen. Wie Abbildung 3.6 zu entnehmen ist, ergibt sich für Aluminiumelektroden eine nichtlineare Kennlinie, es liegt somit kein ohmscher Kontakt vor. Für Graphit und mit Gold bzw. Platin bedampftes Kupfer ergeben sich über dem aufgeprägtem Strom konstante Kennlinien. Aufgrund des geringsten gemessenen Widerstands werden für die weiteren Versuche die platinbedampften Kupferelektroden gewählt.

Anschließend findet ein Messaufbau Verwendung, wie er in der Abbildung 3.7 dargestellt ist. In einem Metallgestell ist eine Mikrometerschraube fixiert, an deren Ende die platinbeschichtete Kupferplatte als Elektrode befestigt ist. An beiden Elektroden sind mit Silberleitlack Kupferdrähte angebracht, über die eine Verbindung zu den Klemmen des Multimeters hergestellt wird. Zwischen den beiden Elektroden wird die zu messende Aerographit-Probe platziert. Durch Drehung der Mikrometerschraube wird die obere Elektrode soweit nach unten bewegt, bis ein Widerstandssprung um eine Dekade von Gigaohm zu Kiloohm auftritt. Dieser Punkt wird als Erstkontakt definiert, bei dem erste Tetrapodenarme die Elektrode berühren und Leitfähigkeit herstellen. Um einen flächigen Kontakt zu erzielen, wird die Elektrode anschließend um weitere 0,5 mm nach unten verfahren, wobei eine leichte Kompression des Aerographits um diesen Wert unvermeidbar ist. Der resultierende Widerstandswert wird als Ausgangswiderstand  $R_0$  des reinen Aerographits definiert. Die Messung des Ausgangswiderstands der Komposite erfolgt durch einfaches Ankleben der in Abbildung 3.5 gezeigten Probe an das Multimeter.



**Abbildung 3.6: R-I-Kurven von Aerographit kontaktiert mit verschiedenen Elektrodenmaterialien**



**Abbildung 3.7: Aufbau zur Messung des elektrischen Widerstands und der Kraft bei Kompression**

### 3.3.2 Piezoresistive Versuche am reinen Aerographit

Für die Messung der Widerstandsänderung des reinen Aerographits wird dieses mit dem in Abbildung 3.7 gezeigten Aufbau weggesteuert um bis zu 50 % komprimiert. Die dabei resultierende Druckkraft wird von der Präzisionswaage aufgenommen und als Gewicht in der Einheit mg angezeigt. Aus dieser Probenmasse kann anschließend die Druckkraft zurückgerechnet werden.

### 3.3.3 Piezoresistive Versuche an Kompositen

#### 3.3.3.1 Zugbelastung

Piezoresistive Versuche an den Kompositen unter Zugbelastung werden zum einen als quasistatischer Zugversuch, als auch als gestufter Zugversuch durchgeführt. Alle Versuche wurden mit einer Zwick/Roell-Mehrzweckprüfmaschine in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-1 mit Flachzugproben entsprechend der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Probengeometrie bis zu deren Bruch durchgeführt. Die Querschnittsgeschwindigkeit wird für die Versuche auf  $1 \text{ mm/min}$  festgelegt, die Kraftmessung erfolgt über eine Kraftmessdose mit  $2 \text{ kN}$  Kraftbegrenzung. Parallel zum Zugversuch wird der elektrische Widerstand der Proben gemessen. Aus den gemessenen Werten wird anschließend eine relative Widerstandsänderung  $\Delta R/R_0$  gemäß

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (30)$$

berechnet und später über der Dehnung aufgetragen.  $R_0$  stellt hierbei den Ausgangswiderstand der Probe dar. Zur Dehnungsmessung wird ein Videoextensometer verwendet. Die Kanten der mit Silberleitack kontaktierten Flächen fungieren hierbei gleichzeitig als Kontrastmarker. Es werden zudem der E-Modul sowie die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung der Proben ermittelt.

Neben den quasistatischen Zugversuchen werden auch Zugversuche mit gestufter Dehnung durchgeführt, in dem ansteigende Dehnungswerte mit jeweils anschließender Entlastung angefahren werden. Parallel erfolgt, wie bereits beschrieben, eine elektrische Widerstandsmessung. Ziel dieser Versuche ist die Untersuchung der Reversibilität der Widerstandsveränderung bei unterschiedlichen Dehnungen, um Rückschlüsse auf den Eintrittszeitpunkt erster Beschädigungen der leitfähigen Pfade sowie auf den Schädigungsverlauf zu ziehen. Die Belastung der Probe erfolgt in mehreren Schritten dehnungsgesteuert mit dem Inkrement von  $0,2 \%$  Dehnung pro Zyklus bis zum Versagen der Probe. Nach jedem Schritt wird die Probe bis auf eine Dehnung von  $0 \%$  entlastet.

---

Zusätzlich werden auch zyklische Versuche bei gleichbleibender Maximaldehnung durchgeführt. Die Maximaldehnung beträgt 0,5 %. Die Belastungsgeschwindigkeit wird zwischen 1 *mm/min* und 0,1 *mm/min* variiert, um Aufschlüsse über mögliche viskoelastische Effekte, die die Widerstandsantwort beeinflussen, zu erhalten.

### **3.3.3.2 Druckbelastung**

Die piezoresistiven Versuche unter Druckbelastung am reinen Aerographit werden mit dem in 3.3.1 gezeigten Aufbau durchgeführt. Mit einer Präzisionswaage wird die Rückstellkraft, die das Aerographit unter Kompression ausübt, gemessen.

Der Druckversuch an Aerographitkompositen wird quasistatisch in Anlehnung an die ASTM-D695 „Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics“ mit ebenfalls 1 *mm/min* Belastungsgeschwindigkeit durchgeführt.

## **3.4 Thermische Leitfähigkeit**

Die thermische Leitfähigkeit wird mit einer Xenon-Flash-Analyse Linseis XFA 600 bestimmt. Eine Vermessung des reinen Aerographits ist anlagenseitig nicht möglich, da die fragile Schaumstruktur von der Probeneinspannung zerdrückt würde. Thermische Leitfähigkeit wird daher nur für Aerographitkomposite bestimmt.

Die Komposite werden zunächst mit Graphitspray beschichtet um eine gute Einleitung der Wärmeenergie über die gesamte Kompositfläche durch die Xenonlampe zu gewährleisten. Die Proben der Abmessung 20 *mm* x 20 *mm* x 1 *mm* werden dann in einem Probenträger in einem Widerstandsofen positioniert. Die Messungen werden bei 25 °C durchgeführt. Der Ofen wird dann auf einen Druck im Bereich von  $10^{-3}$  *bar* evakuiert. Anschließend wird die Probenunterseite durch einen programmierten Energieimpuls von 250 *W* mittels einer Xenon-Lampe bestrahlt. Dieser Energieimpuls führt zu einem homogenen Temperaturanstieg auf der Probenoberseite, welcher mittels eines Infrarotdetektors gegen die Zeit gemessen wird. Aus diesen Messdaten lässt sich die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit berechnen. Aus der zeitlichen

Änderung des Temperaturfeldes  $T(\vec{x}, t)$  kann unter der Annahme, dass die Probe einen homogenen Körper darstellt, über

$$\frac{\delta T(\vec{x}, t)}{\delta t} = a \cdot \Delta T(\vec{x}, t) \quad (31)$$

mit  $\Delta$  als dem Laplace-Operator die Temperaturleitfähigkeit  $a$  bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Probendichte  $\rho$  sowie der Wärmekapazität  $c_p$  erfolgt anschließend die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ . Die Wärmekapazität wurde zuvor mittels Differenzkalorimetrie ermittelt. Die Wärmeleitfähigkeit ergibt sich dann zu

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \cdot \quad (32)$$



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den mechanischen, elektrischen und thermischen Untersuchungen an Aerographit und Aerographitkompositen dargestellt. Die Ergebnisse wurden größtenteils in [190] und [191] veröffentlicht.

### 4.1 Syntheseergebnisse

Aerographit wurde für diese Arbeit in einem Dichtebereich von  $0,6 \text{ mg/cm}^3$  und  $13,9 \text{ mg/cm}^3$  hergestellt. Die Dichte von Aerographit wird durch zwei Parameter beeinflusst:

- die Packungsdichte der Tetrapoden im Templat
- die Dicke der im CVD Prozess abgeschiedenen Kohlenstoffschicht/ Wandstärke der Tetrapoden im Aerographit

Da für alle CVD-Prozesse Template mit der einheitlichen Dichte von  $0,3 \text{ mg/cm}^3$  verwendet wurden, ist die hier erhaltene Dichtevariation lediglich auf eine Änderung der Tetrapodenwandstärke zurückzuführen. Diese wurde durch Variation der Toluoleinspritzrate zwischen 3 und  $9 \text{ ml}_{\text{Tol}}/\text{mg}_{\text{ZnO}}/\text{h}$  erzeugt. Die resultierende Dichteverteilung ist in Abbildung 4.1 in Abhängigkeit von der absoluten Toluoleinspritzrate gemäß Gleichung (28) dargestellt. Man kann einen näherungsweise linearen Verlauf der Dichte über der Einspritzrate erkennen.

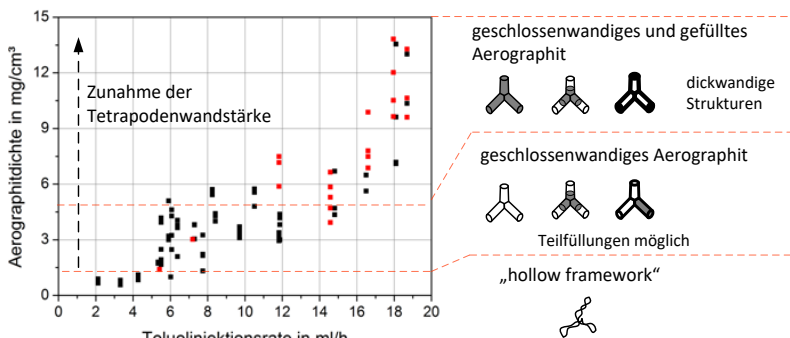


Abbildung 4.1: Aerographitdichte als Funktion der absoluten Toluoleinspritzrate

---

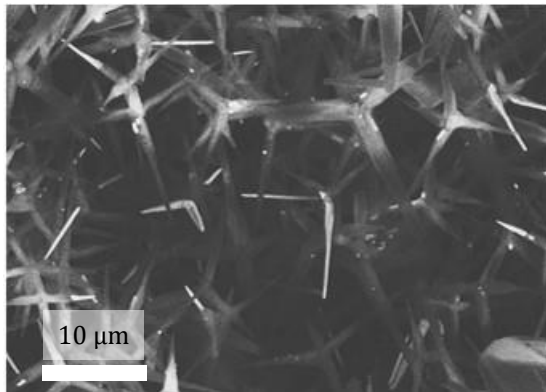
Zu Abbildung 4.1 ist anzumerken, dass mit den rot markierten Datenpunkten rechnerisch korrigierte Dichtewerte dargestellt sind. Nach Beendigung des CVD-Prozesses ist es möglich, dass Überreste des Zinkoxid-Templates in der graphitischen Struktur verbleiben. Dies ist für CVD-Strukturen typisch und erwartungsgemäß. So treten beispielsweise auch in CNTs unvermeidbare Verunreinigungen durch metallische Katalysatorpartikel auf [192–194], ebenso ist dies bei im CVD-Verfahren hergestellten Graphen der Fall [195]. Insbesondere bei Aerographit höherer Dichte treten vermehrt Zinkoxidrückstände auf. Es wird vermutet, dass durch die hohe Toluoleinspritzrate sich frühzeitig verhältnismäßig dicke Graphitwände ausbilden, die zu einer Abschirmung des Zinkoxids von den reaktiven Prozessgasen führen. In Abbildung 4.2 ist eine REM-Aufnahme mittels SE2-Detektor zu sehen, die einen hohen Massenanteil ZnO von etwa 40 Gew.-% enthält. ZnO ist als weiße, scharf begrenzte Stäbchen zu erkennen. Die ZnO-Überreste befinden sich dabei vornehmlich in dünnen Tetrapodenarmen oder in deren spitz zulaufendem Ende, wo wenig inneres Volumen auf eine dicke Graphitoberfläche trifft.

Berechnet man mit Hilfe der Dichte von Zinkoxid von  $5,61 \text{ g/cm}^3$  das Zinkoxidvolumen, ergibt sich jedoch ein Volumenanteil von lediglich 0,1 Vol.-% ZnO in Aerographit. Da Zinkoxid elektrisch isolierend wirkt, haben dessen Rückstände auf die hier ermittelten elektrischen Eigenschaften keinen Einfluss und deren Verbleib in der Graphitstruktur lediglich die Verfälschung der Dichte zur Folge. Auch bezüglich der thermischen Eigenschaften ist kein Einfluss durch Zinkoxid zu erwarten, da dieses in räumlich getrennten Segmenten im Aerographit vorliegt und somit keine Wärmeleitung über das Zinkoxid erfolgen kann. Daher ist das Errechnen einer korrigierten Dichte, wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, zulässig.

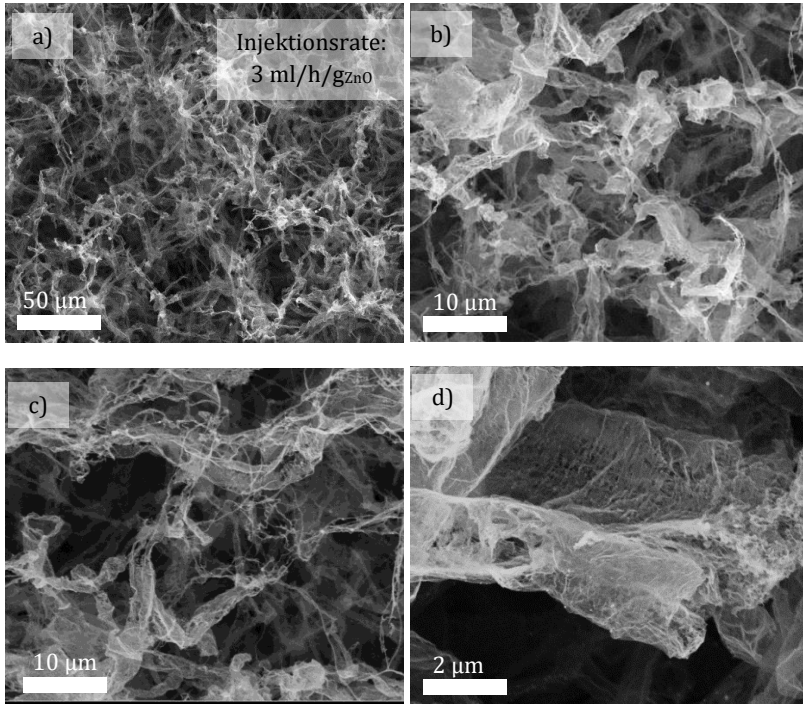
Es wurden Aerographitproben in verschiedenen Strukturvarianten hergestellt, die in [38] eingeführt worden sind. Dies ist einmal die „hollow framework“-Variante, die aus dünnwandigen, porösen Tetrapoden und Kohlenstoffbändern besteht und bis etwa  $1 \text{ mg/cm}^3$  Dichte vorliegt (vgl. Abbildung 4.1). Weiterhin handelt es sich um die „closed-shell“-Variante mit geschlossenwandigen Tetrapoden und die gefüllte Variante, die ab

etwa  $3 \text{ mg/cm}^3$  entstehen kann. Eine detaillierte Betrachtung der Zusammenhänge zwischen Injektionsrate und Aerographitmorphologie ist nicht Teil dieser Arbeit und erfolgte bereits teilweise in [114].

REM-Aufnahmen der hergestellten Proben in verschiedenen Strukturvarianten sind beispielhaft in Abbildung 4.3 bis Abbildung 4.6 gezeigt. Dargestellt sind Proben der Dichten  $0,6 \text{ mg/cm}^3$ ,  $2,2 \text{ mg/cm}^3$ ,  $4,8 \text{ mg/cm}^3$  und  $13,9 \text{ mg/cm}^3$ . Die leichteste Probe der Variante „hollow-framework“ ist in Abbildung 4.3a-d gezeigt. Deutlich ist hier die hochporöse Struktur zu sehen, die die Tetrapodenform des Templates nur noch teilweise erahnen lässt (Abbildung 4.3a). In Abbildung 4.3b und c ist zu sehen, dass das hollow-framework Aerographit teils aus zerknitterten röhrenartigen Elementen, teils auch nur aus vernetzten Kohlenstoffbändern besteht. Zudem existiert eine hierarchische Porosität, die in Abbildung 4.3d anhand des Tetrapodenarms, der in sich nochmals porös ist, zu erkennen ist.



**Abbildung 4.2: REM-Aufnahme von Aerographit mit 40 Gew.-% mittels SE2-Detektor mit weiß hervortretenden Zinkoxidresten**



**Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der leichtesten Aerographitvariante (hollow-framework) mit  $0,6 \text{ mg/cm}^3$**

Bei der leichten geschlossenwandigen Variante in Abbildung 4.4a wird die Tetrapodenform des Templates beibehalten. In der vergrößerten Ansicht in Abbildung 4.4b ist aber zu erkennen, dass die Graphitwand des Tetrapodenarms leicht eingefallen ist und knittert. Ebenso ist es möglich, dass Bereiche glatter, dünnwandiger Tetrapoden und eingefallener Tetrapoden gleichzeitig auftreten (Abbildung 4.4c). Zudem besitzt diese Strukturvariante eine hohe Elektronentransparenz. Beides lässt auf eine geringe Wandstärke schließen. Die einzelnen Tetrapodenarme können an den Spitzen offen (Abbildung 4.4b) oder geschlossen auftreten (Abbildung 4.4d).

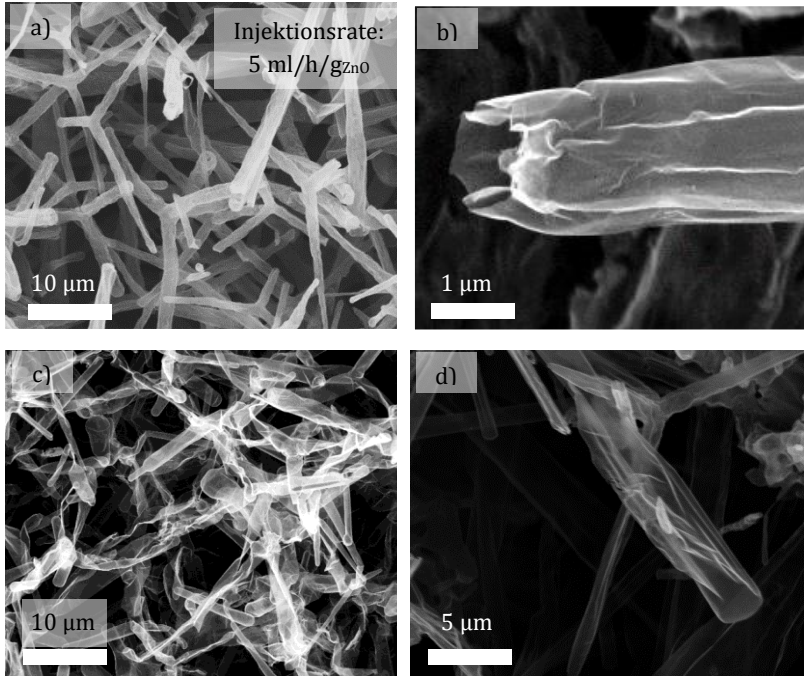
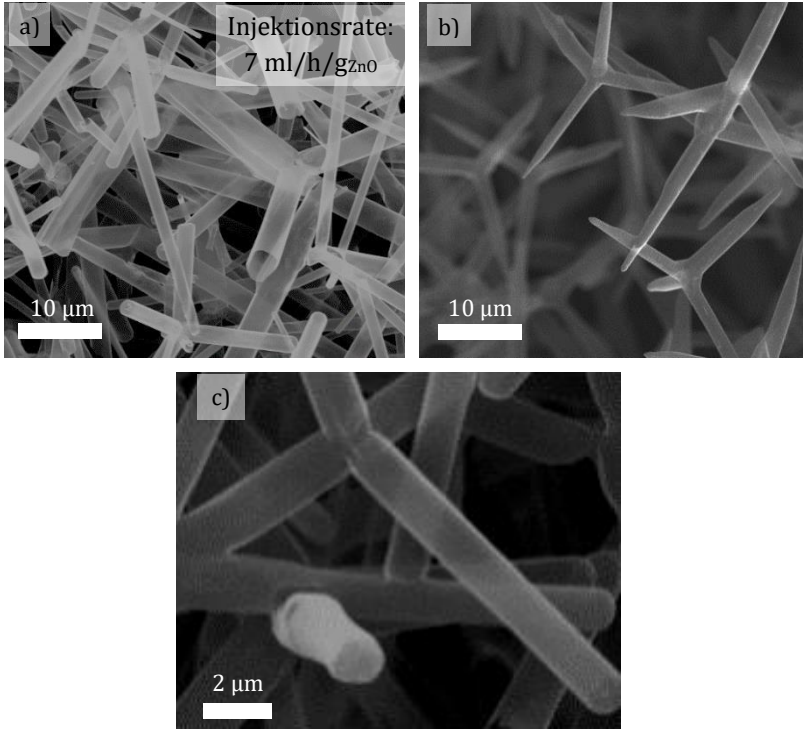


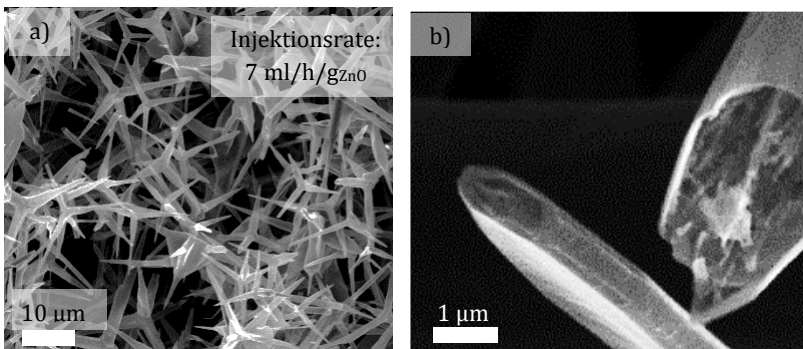
Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen einer geschlossenwandigen Aerographitvariante mit  $2,2 \text{ mg/cm}^3$  Dichte

Mit steigender Dichte wächst die Graphitwandstärke und es bilden sich stabile, tubulare Strukturen als Tetrapodenarme aus. Dies ist für die Probe in Abbildung 4.5, Aufnahmen a und b der Fall. In der Vergrößerung in Abbildung 4.5c ist die glatte Oberfläche der Tetrapodenarme zu erkennen, zudem können diese auch hier geschlossene oder offene Enden haben. In Abbildung 4.6a und b ist die höchste für diese Arbeit synthetisierte Dichte mit hoher Wandstärke und steifen Tetrapoden dargestellt.

Die in der Vergrößerung (Aufnahme b) abgebildete Tetrapode ist nicht mehr elektronentransparent und weist bänderartige Füllungen auf. Die Durchmesser der Tetrapodenarme liegen insgesamt in Bereich vom  $2 \mu\text{m}$  bis  $5 \mu\text{m}$ , wohingegen deren Aspektverhältnisse sich etwa zwischen 5 und 20 bewegen.



**Abbildung 4.5:** REM-Aufnahmen einer geschlossenwandigen Aerographitvariante mit  $4,8 \text{ mg/cm}^3$  Dichte



**Abbildung 4.6:** REM-Aufnahmen einer geschlossenwandigen und teils gefüllten Aerographitvariante mit  $13,9 \text{ mg/cm}^3$  Dichte

## 4.2 Charakterisierung

Die Graphitqualität des hergestellten Aerographits wurde mittels Ramanspektroskopie, thermogravimetrischer Analyse und Röntgendiffraktometrie untersucht sowie eine Analyse des Lagenaufbaus des Graphits mittels Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt.

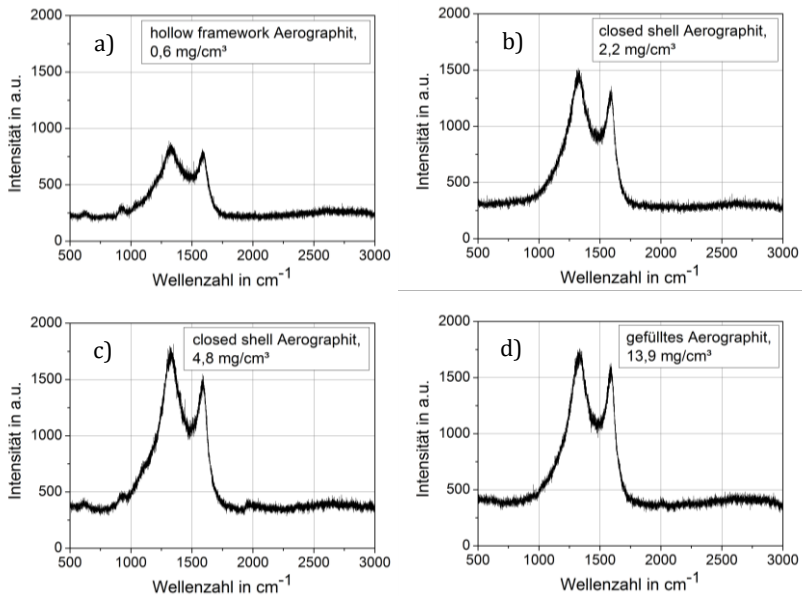
### 4.2.1 Raman und TGA des unbehandelten Aerographits

In Abbildung 4.7 sind Ramanspektren der verschiedenen Strukturvarianten gezeigt. Alle Spektren ähneln sich stark, lediglich eine Zunahme der Intensität des Ramansignals ist mit ansteigender Aerographitdichte, insbesondere im Vergleich der hollow-framework Variante (Abbildung 4.7a) mit den geschlossenwandigen (Abbildung 4.7b und c) bzw. gefüllten Varianten (Abbildung 4.7d), festzustellen. Dies ist auf eine Zunahme der Masse und Fläche des ramanaktiven Materials innerhalb des Laserspots zurückzuführen. In allen Spektren ist deutlich ein D-Band bei  $1320\text{ cm}^{-1}$  sowie ein G-Band bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Das D/G-Band Verhältnis liegt dabei für alle Proben über 1. Ist das D-Band größer als das G-Band kann dies auf Defekte in der Graphitstruktur hinweisen. Dagegen spricht jedoch die hohe Oxidationstemperatur, die mittels TGA ermittelt wurde (Abbildung 4.8). Ein weiterer Aspekt, durch den das D/G-Band-Verhältnis verschlechtert werden kann, ist eine kurze kristalline Länge und somit das Vorliegen vieler Graphitkanten. Dies wird im folgenden Abschnitt mittels TEM überprüft. Zudem wurde zum Vergleich ein Ramanspektrum von HOPG aufgenommen, siehe Anhang A1.

Das HOPG hat ein enorm ausgeprägtes G- und 2D-Band und nur ein angedeutetes D-Band. Kippt man die Probe derart, dass der Laserstrahl auf den Kantenbereich fällt, entsteht ein ähnliches D/G-Band-Verhältnis wie für Aerographit. Mit Hilfe von Gleichung (26) kann die kristalline Länge zu etwa 3 bis 4 nm abgeschätzt werden, was im Folgenden mittels TEM zu überprüfen ist. Weiterhin kann beim Aerographit beobachtet werden, dass trotz des ausgeprägten D-Bands das 2D-Band vollständig unterdrückt ist, das Spektrum also mehr dem von Graphenoxid ähnelt. Häufig wird ein fehlendes 2D-Band mit einer Zunahme von funktionellen

Gruppen korreliert, wie es zum Beispiel in [196] für verschiedene Oxidationsgrade von Graphenoxid der Fall ist.

Es ist jedoch auch das Vorliegen funktioneller Gruppen anhand der TGA-Kurven auszuschließen. Zudem zeigten Kaniyoor et al. [197], dass auch beim rein mechanischen Mahlen von Graphit das 2D-Band mit der Mahldauer kleiner wird und irgendwann verschwindet. Möglich wäre es, dass die am 2D-Band beteiligten transversalen Phononen sich entweder auslöschen oder jeweils selbst an Kantenbereichen der Graphitlagen derart gestreut und abgeschwächt werden, dass wiederum keine Streuung von Ladungsträgern mehr an diesen erfolgen kann.



**Abbildung 4.7: a-d) Ramanspektren von vier Aerographitvarianten unterschiedlicher Dichte**

Ergebnisse der TGA-Analysen sind für die verschiedenen Aerographitdichten in Abbildung 4.8 gezeigt. Bis auf den Zinkoxidgehalt ähneln sich die Kurvenverläufe stark. Alle Proben sind bis 500 °C temperaturstabil, der Anteil von amorphem, sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff ist also vernachlässigbar klein oder nicht vorhanden. Wie oben erwähnt, ist auch

das Vorhandensein funktioneller Gruppen auszuschließen, da diese bereits ab etwa 150 °C oxidieren würden [198]. 50 % der Masse sind bei einer Temperatur von 650 °C zersetzt. Die hohe Oxidationstemperatur lässt vielmehr auf eine gute Graphitqualität schließen, so verbrennt beispielsweise HOPG als reinste Form des Graphits bei etwa 700 °C [199], eigens am Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe hergestellte CNTs mit einem Ramanspektrum wie in Abbildung 3.1 zeigen ähnliche Oxidationstemperaturen wie Aerographit.

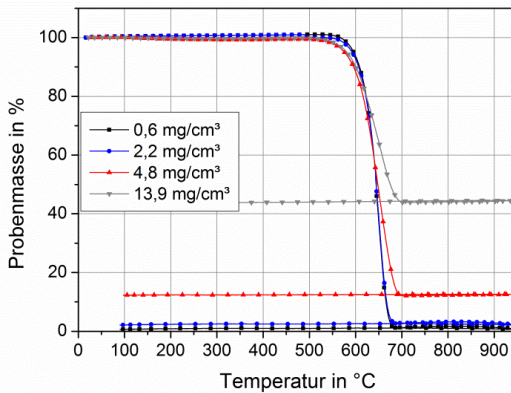


Abbildung 4.8: TGA-Kurven verschiedener Aerographitdichten

#### 4.2.2 Ramanspektren und TGA des wärmebehandelten Aerographits

Zum Vergleich wurde auch am wärmebehandelten Aerographit die Ramanspektroskopie sowie thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse der Ramanspektroskopie sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Bei der Wärmebehandlung mit 1800 °C hat sich das D/G-Band-Verhältnis nur geringfügig geändert, die Bänder sind aber schärfer begrenzt und schmaler als beim nicht nachbehandelten Aerographit. Das G-Band weist zudem eine Schulter auf, was auf Spannungen in der Graphitstruktur hinweist. Auffällig ist vor allem, dass nun auch ein 2D-Band existiert. Eine signifikante Änderung des Spektrums tritt nach einer Wärmebehandlung bei 2000 °C ein. Das D/G-Band-Verhältnis liegt hier deutlich unter 1, alle Bänder sind schmaler und schärfer geworden, auch das

2D-Band ist nun sehr ausgeprägt. Dies lässt auf ein Ausheilen von Gitterdefekten und ein Zusammenwachsen kurzer Graphitlagen zu längeren kristallinen Bereichen schließen. Die Schulter im G-Band tritt deutlicher hervor, außerdem kann eine Verschiebung aller Bänder zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden. Dies ist ein Hinweis auf das Auftreten von Druckspannungen im Graphitgitter und kann mit dem Ausheilen und dadurch Verschieben der ursprünglichen Gitterstruktur erklärt werden. Derselbe Effekt wurde auch in [200] bei einer Wärmebehandlung von CNTs festgestellt.

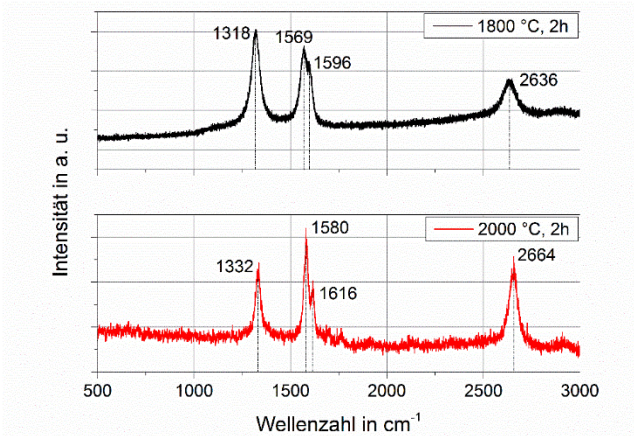


Abbildung 4.9: Ramanspektren des wärmebehandelten Aerographits, oben: bei 1800 °C für 2 h, unten: bei 2000 °C für 2 h

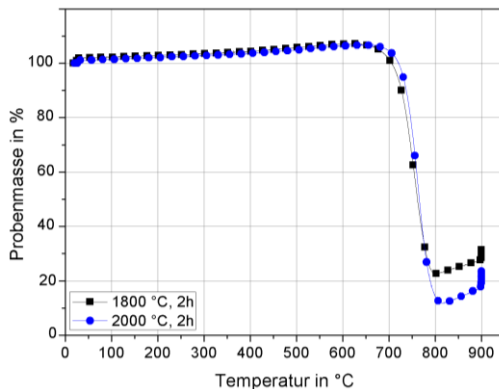
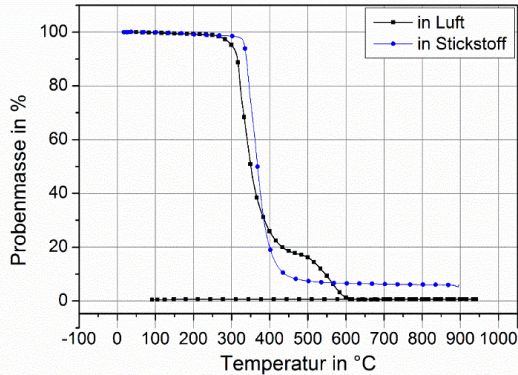


Abbildung 4.10: TGA-Kurven des wärmebehandelten Aerographits

Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sind in Abbildung 4.10 zu sehen. Die Kurven für beide Temperaturen der Nachbehandlung liegen genau übereinander. Die Temperatur, bei der die Hälfte der Probe verbrannt ist, liegt bei  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , also etwa  $100\text{ K}$  höher als für Aerographit ohne Wärmebehandlung. Wieder korrelieren das Ramanspektrum und die TGA-Kurven nur bedingt. Denkbar ist, dass zunächst bei  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Ausheilen von Gitterdefekten stattfindet, was sich in der höheren Temperaturbeständigkeit äußert. Ein Zusammenwachsen von Graphitlagen, durch das das Ramanspektrum maßgeblich beeinflusst wird, findet möglicherweise erst bei höheren Temperaturen statt. Dies wird im Folgenden mittels TEM überprüft.

### 4.2.3 TGA des Komposites

Zwei exemplarische TGA-Kurven eines Komposites mit  $0,46\text{ Gew.}\%$  sind in Abbildung 4.11 für oxidative (Luft) und inerte Atmosphäre (Stickstoff) gezeigt. Im Gegensatz zu den TGA-Kurven des reinen Aerographits zeigen sich bei der in Luft gemessenen Kurve zwei Stufen. Der erste Gewichtsverlust tritt bei etwa  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein, was der Zersetzungstemperatur des Epoxidharzes entspricht. Hierbei gehen etwa  $80\%$  der Gesamtmasse verloren. Eine zweite Stufe ist ab ca.  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  sichtbar. Es wäre zunächst denkbar, dass diese durch das vom Aerographit eingeschlossene Harzvolumen zustande kommt, das durch das Aerographit vor den Prozessgasen und der Temperatur abgeschirmt wird. Die zweite in Stickstoff aufgenommene Messkurve widerlegt die Vermutung aber. Hier findet lediglich ein Massenabfall statt, nach dem ein geringer Restmassenanteil von ca.  $6\%$  zurückbleibt. In [201] wurde der stufenförmige Verlauf der thermooxidativen Degradation von Epoxidharz durch eine primäre Degradation, bei der sich Kohle bildet, die anschließend bei etwa  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  verbrennt, erklärt. Ähnliche Verläufe wurden auch beispielsweise in [202] publiziert.



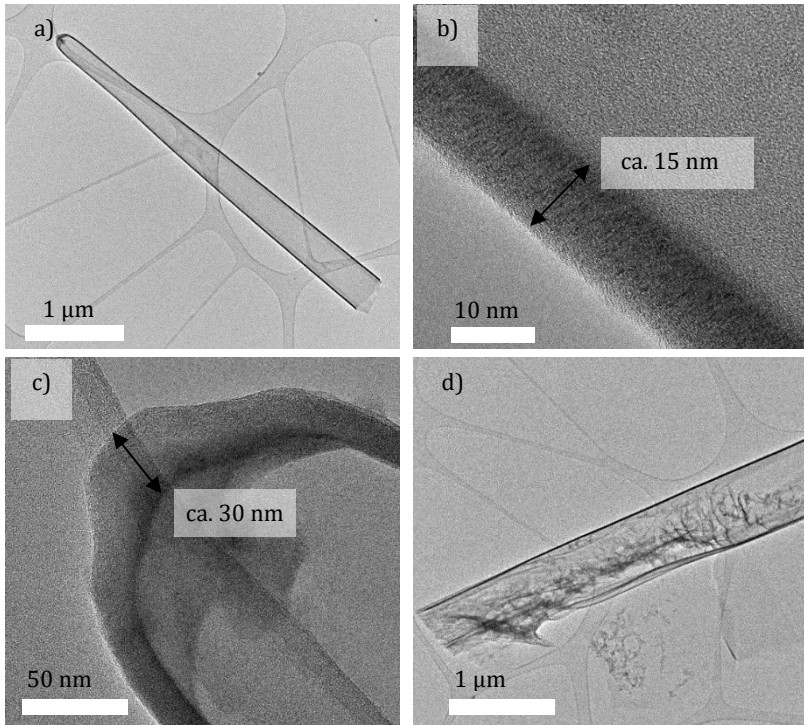
**Abbildung 4.11: TGA-Kurven eines Aerographitkomposites mit 0,46 Gew.-% in Luft und in Stickstoff**

## 4.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

### 4.2.4.1 Aerographitstruktur nach CVD Prozess ohne Nachbehandlung

Im Folgenden werden exemplarisch TEM-Aufnahmen einer dünnwandigen Aerographitvariante am Übergang zwischen der geschlossenwandigen und „hollow framework“ Variante sowie einer dickwandigen Aerographitvariante gezeigt.

In Abbildung 4.12 sind Aufnahmen der dickwandigen Variante mit  $13,9 \text{ mg/cm}^3$  Dichte dargestellt. In Abbildung 4.12a ist ein abgebrochener Tetrapodenarm zu sehen, dessen Außenkontur scharf begrenzt erscheint. Mit der Zoomansicht in Abbildung 4.12b kann die Wandstärke quantifiziert werden. Diese beträgt in etwa  $15 \text{ nm}$ . Zusätzlich treten am selben Tetrapodenarm Bereiche mit nochmals deutlich vergrößerter Wandstärke auf. Dies ist am Beispiel der Spitze des Armes (Abbildung 4.12c) zu sehen. Die Form des unterliegenden Templates wird bei der Ummantelung mit Graphitlagen offensichtlich verstärkt, so dass eine Wandstärke von  $30 \text{ nm}$  resultiert. Insgesamt besteht die Tetrapode damit aus etwa 45 bis 90 Graphitlagen. In Abbildung 4.12d ist zudem ein Tetrapodenarm mit einer bänderartigen Füllung zu sehen, wie sie auch bereits in REM-Aufnahmen zu sehen war.



**Abbildung 4.12: TEM-Aufnahmen von Aerographit mit  $13,9 \text{ mg/cm}^3$  Dichte**

Vergößert man die Graphitwand weiter, so kann grundsätzlich ein lagenartiger Aufbau festgestellt und einzelne Graphitlagen unterschieden werden, vgl. Abbildung 4.13. Auffällig ist jedoch die recht hohe Abweichung von einer idealen Graphitstruktur mit parallel angeordneten Lagen, vielmehr erscheinen diese sehr wellig. Die Welligkeit entsteht hierbei durch eine kurze Länge der einzelnen Graphitlagen und viele eingeschobene Zwischenlagen, ein Beispiel hierzu ist in dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 4.13 zu sehen. Wie in dem hervorgehobenen Rechteck links lassen sich aber Bereiche durchgängiger Graphitlagen erkennen. Diese Bereiche haben eine Länge von nur etwa 2 bis 4 nm. Dieser Wert liegt jedoch in guter Übereinstimmung mit den kristallinen Längen aus den Ramanspektren, vgl. Abschnitt 3.1.1.

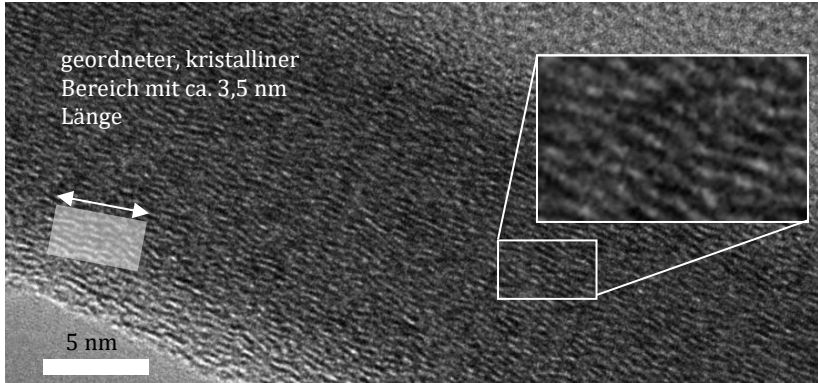


Abbildung 4.13: Vergrößerte Ansicht der Graphitwand mit sichtbaren Graphitlagen

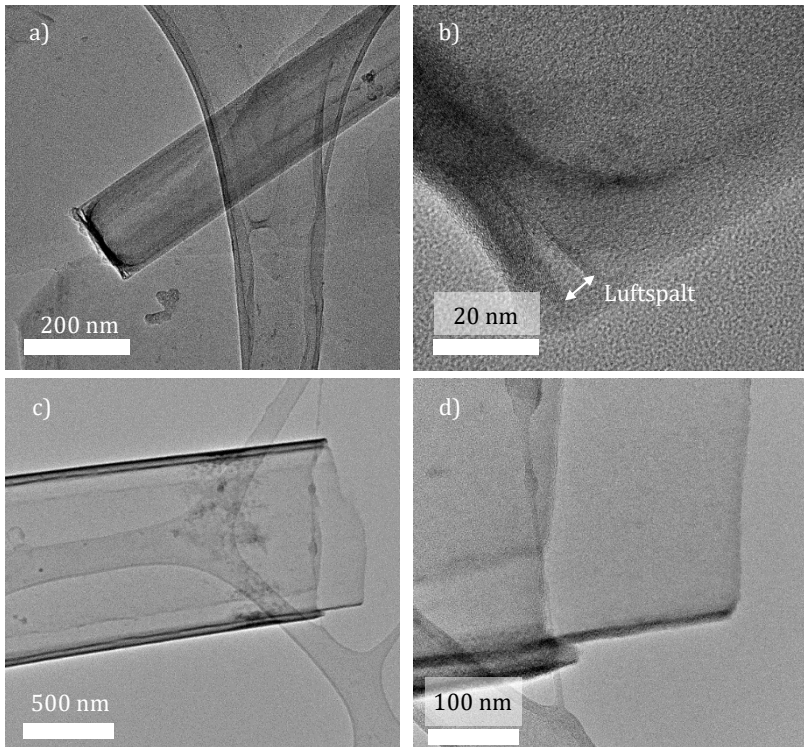
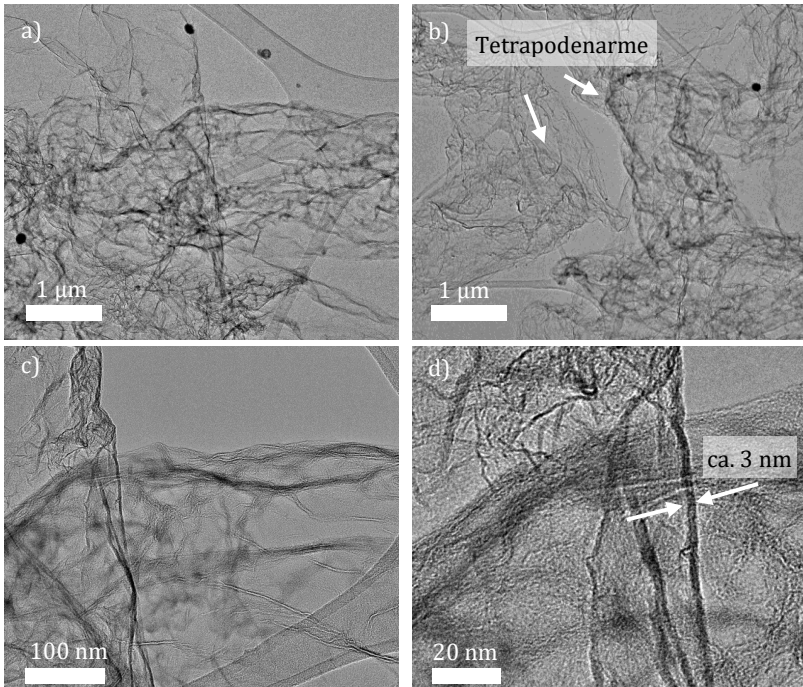


Abbildung 4.14: a)/b) Abgleiten von Graphitschichten in dickwandigem Aerographit, c)/d) Vorkommen von konzentrisch aufgebauten Tetrapodenarmen

Weitere besondere Beobachtungen am dickwandigen Aerographit sind in der Abbildung 4.14 zu sehen. Abbildung 4.14a und b zeigen einen Tetrapodenarm, an dessen Spitze ein Aufschieben von Graphitlagen zu sehen ist, so dass diese von der unterliegenden Schicht um mehrere Nanometer abgehoben werden.

In Abbildung 4.14b und c ist als Beispiel zu sehen, dass ein Tetrapodenarm auch aus zwei konzentrischen Röhren bestehen kann, die, von einem Spalt mit der ungefähren Dicke der Graphitwand selbst getrennt, ineinander stecken. Beide Beobachtungen liefern Hinweise auf die Mechanismen, die für das in Abschnitt 3.3.3 diskutierte piezoresistive Verhalten relevant sein können.



**Abbildung 4.15:** TEM-Aufnahmen einer hollow-framework Aerographitvariante mit  $0,6 \text{ mg/cm}^3$  Dichte, a) Übersichtsaufnahme mit zerknitterten Strukturen und Kohlenstoffsträngen, b) Übersichtsaufnahme mit erkennbaren tetrapodenförmigen Strukturen, c) Vergrößerung einer Tetrapodenwand, d) hohe Vergrößerung der Tetrapodenwand zur Ermittlung der Wandstärke

---

In Abbildung 4.15 ist zur Gegenüberstellung die hollow framework-Variante mit  $0,6 \text{ mg/cm}^3$  gezeigt. In Abbildung 4.15a sind schleierartig verbundene Kohlenstoffstrukturen zu erkennen. In einigen Bereichen, wie in Abbildung 4.15b mit Pfeilen markiert, sind eingefallene Tetrapodenarme auszumachen. Das Auflösen einzelner Graphitschichten war bei dieser Aerographitvariante kaum möglich, da durch die zerknitterte Struktur keine Graphitwände, die senkrecht zum Elektronenstrahl stehen, gefunden werden konnten. Dennoch lässt sich anhand Abbildung 4.15d eine ungefähre Wandstärke der Tetrapoden ermitteln. Diese liegt bei etwa  $3 \text{ nm}$ , was neun Graphitlagen entspricht.

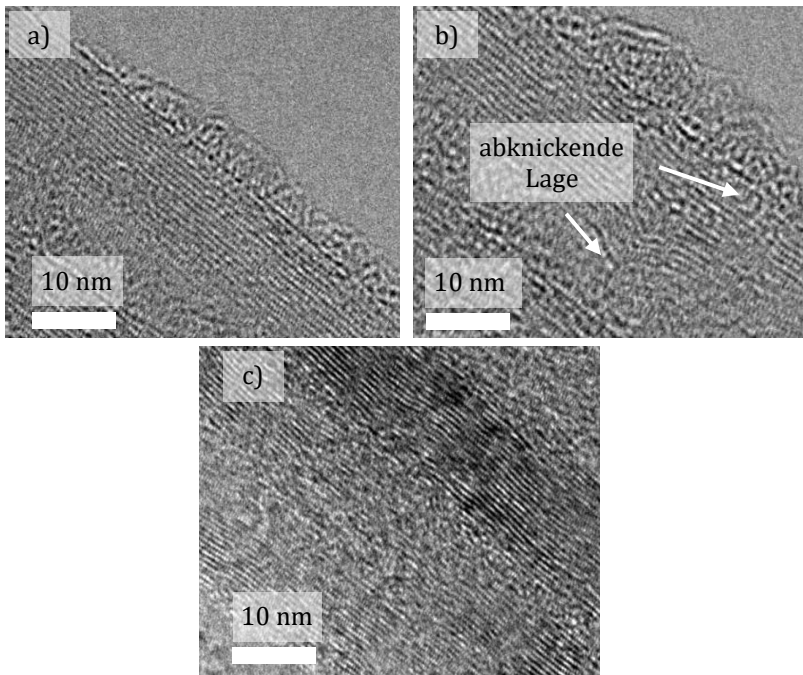
#### 4.2.4.2 Aerographitstruktur nach Wärmebehandlung

Im Folgenden wird die Veränderung des Graphitlagenaufbaus von Aerographit nach einer Wärmebehandlung gezeigt. Die hier verwendeten Proben haben eine Dichte von  $7,8$  bzw.  $8,5 \text{ mg/cm}^3$ . In Abbildung 4.16 sind Aufnahmen der Probe mit  $7,8 \text{ mg/cm}^3$  Dichte zu sehen, die bei  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $2 \text{ h}$  ausgelagert wurde. Abbildung 4.16a zeigt die Wand eines Tetrapodenarms. Es ist zu erkennen, dass es sich wieder um zwei konzentrisch ineinandersteckende Zylinder handelt. Deutlich ist zu sehen, dass die einzelnen Graphitlagen eine wesentlich geringere Welligkeit aufweisen als bei den Proben ohne Wärmebehandlung. Gleichzeitig hat die kristalline Länge signifikant zugenommen. So sind etwa Lagen zu finden, die über den gesamten Bildausschnitt hindurchlaufen, was einer Länge von über  $40 \text{ nm}$  entspricht.

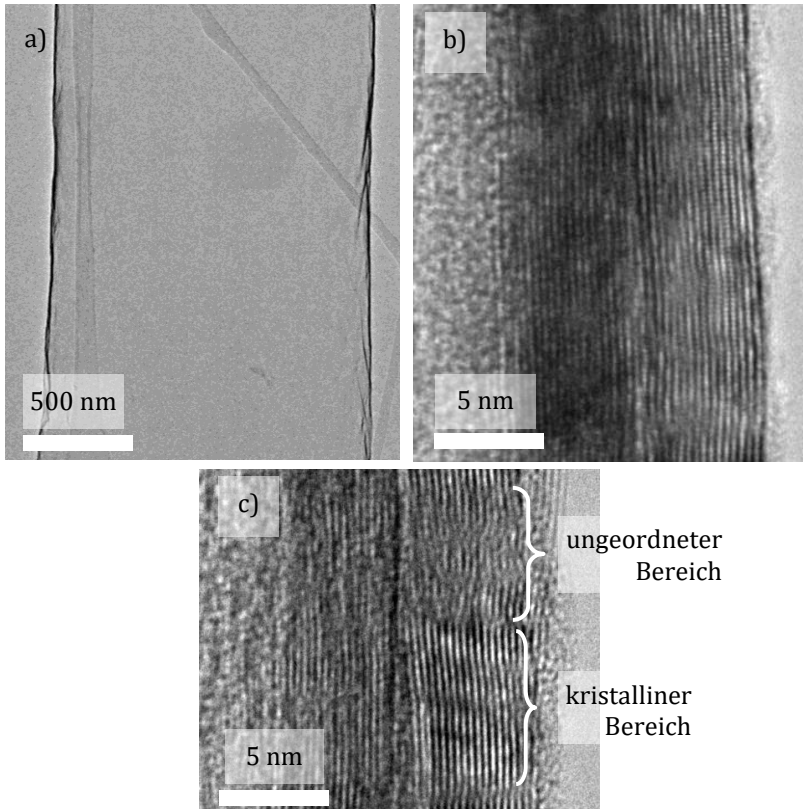
Wie in Abbildung 4.16a oder b mit Pfeilen markiert existieren aber nach wie vor Bereiche, in denen die Graphitstruktur durch eingeschobene sehr kurze Graphitlagen oder amorphen Kohlenstoff gestört wird. Dies kann, wie in Abbildung 4.16b zu sehen, zum Knicken einzelner Lagen oder dem Ausbeulen ganzer Schichten kommen. Gerade am äußeren Rand liegen zudem verstärkt nanokristalline oder amorphe Bereiche vor. Dies erklärt somit die Diskrepanz zwischen der hier sichtbaren kristallinen Länge und dem verhältnismäßig hohen D/G-Verhältnis im Ramanspektrum (vgl. Abschnitt 4.2.2). In Abbildung 4.16c ist beispielhaft eine weitere Graphitwand mit hoher Wandstärke gezeigt. In dieser liegen sehr lange, geordnete Bereiche neben wiederum ungeordneten Schichten vor.

Eine durchgehende Nachgraphitisierung über die gesamte Wanddicke erscheint mit der gewählten Wärmebehandlung nicht möglich.

Eine weitere Probe der Dichte  $8,5 \text{ mg/cm}^3$  wurde einer Wärmebehandlung bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $2 \text{ h}$  unterzogen. Der Einfluss dieser Behandlung auf die Graphitstruktur ist im Folgenden dargestellt. Eine Übersichtsaufnahme eines Tetrapodenarms ist in Abbildung 4.17a abgebildet. In Abbildung 4.17b ist ein Ausschnitt der Graphitwand vergrößert dargestellt. Zu erkennen ist, dass die vorher auftretende Welligkeit nahezu vollständig verschwunden ist und die Schichten sehr scharf begrenzt erscheinen. Wieder beträgt die kristalline Länge in diesem Ausschnitt mehrere zehn Nanometer.



**Abbildung 4.16:** TEM-Aufnahmen einer bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgelagerten Aerographitprobe, a) Graphitwand mit hoher kristalliner Länge und wenig Störstellen, b) Bereich in der Graphitwand mit höherer Defektdichte, dadurch geknickte und ausgebeulte Graphitlagen, c) Graphitwand höherer Wandstärke mit teils geordneten sowie ungeordneten Schichten



**Abbildung 4.17: TEM-Aufnahmen einer bei 2000 °C ausgelagerten Aerographitprobe, a) Übersichtsaufnahme eines Tetrapodenarms, b) Vergrößerter Ausschnitt aus der Graphitwand mit großer kristalliner Länge, c) Vergrößerter Ausschnitt aus der Graphitwand mit die kristallinen Bereiche unterbrechenden ungeordneten Bereichen**

Auch in diesem Fall wird die durch das D/G-Verhältnis im Ramanspektrum gewonnene kristalline Länge unterschätzt. Dies kann wieder an der amorphen Schicht an der Oberfläche oder aber an der Tatsache liegen, dass wie in Abbildung 4.17c auch kürzere kristalline Bereiche vorliegen, die in einen ungeordneten Bereich übergehen und sich dann weiter als geordnete Lagen fortsetzen. Die Nachgraphitisierung ist nach dieser Wärmebehandlung weiter fortgeschritten als bei 1800 °C, jedoch auch noch nicht vollständig abgeschlossen.

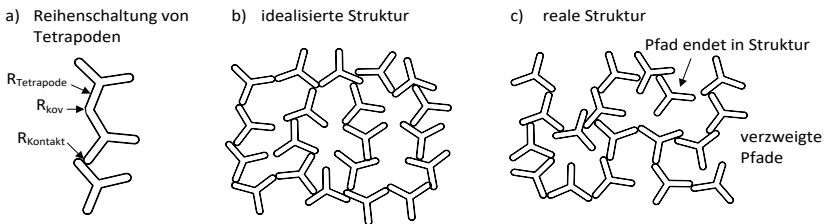
## 4.3 Elektrische und mechanische Eigenschaften des reinen Aerographits

### 4.3.1 Ausgangsleitfähigkeit

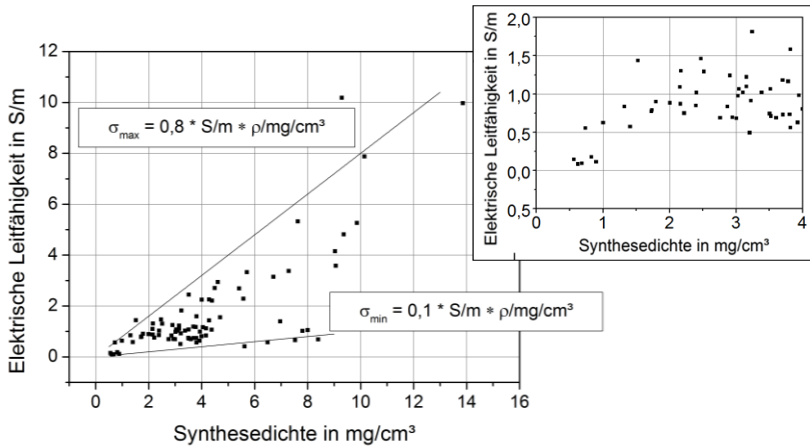
Genaugenommen ist die Bezeichnung „elektrische Leitfähigkeit“ nur für homogene, ohmsche Leiter gültig. Für zelluläre Materialien oder Nanokomposite ist keine gleichmäßige, über den Probenquerschnitt homogene, elektrische Leitung gegeben. Vielmehr ist Aerographit vereinfachend als eine Parallelschaltung tausender leitfähiger Pfade zu betrachten, die wiederum aus einer Reihenschaltung aus Tetrapoden bestehen. Der gemessene elektrische Widerstand  $R_{AG}$  hängt direkt von der Anzahl  $N$  an verfügbaren elektrisch leitfähigen Pfaden ab, wobei der Widerstand eines Pfads sich aus dem Widerstand der Tetrapode  $R_{Tetrapode}$ , dem Widerstand einer kovalenten Verbindung  $R_{kov}$  und dem Widerstand zweier sich berührender Tetrapoden  $R_{Kontakt}$  zusammensetzt, siehe Abbildung 4.18a. Der gemessene Widerstand setzt sich somit modellhaft gemäß

$$\frac{1}{R_{AG}} = \sum_{n=1}^N \left( \frac{1}{R_{Tetrapode,n} + R_{kov,n} + R_{Kontakt,n}} \right) \quad (33)$$

zusammen. Dies ist eine Vereinfachung, in der nicht berücksichtigt wird, dass es leitfähige Pfade geben kann, die in mitten der Struktur enden oder dass viele Tetrapoden Bestandteil mehrerer Pfade sein können, sich die Pfade also kreuzen. Eine schematische Darstellung des mit Formel (33) idealisierten Falles ist in Abbildung 4.18b zu sehen.



**Abbildung 4.18:** a) Einzelwiderstände der Tetrapoden in Reihenschaltung, b) idealisierte Parallelschaltung der leitfähigen Pfade, c) vereinfachte, realitätsnähere Darstellung der leitfähigen Pfade



**Abbildung 4.19: Leitfähigkeit von Aerographit als Funktion der Synthesedichte mit oberer und unterer Grenze, Vergrößerung des Bereichs bis  $4 \text{ mg/cm}^3$**

In Abbildung 4.18c ist ein weiteres Schema eines ebenfalls vereinfachten Netzwerks gezeigt, das aber die oben genannten Unterschiede gegenüber der idealen Struktur mit verzweigten oder unterbrochenen Pfaden aufzeigt.

Da es auch für nicht ohmsche Leiter, wie etwa andere Aerogele oder partikelmodifizierte Polymere, in der Literatur [4, 6, 135, 158] üblich ist, eine Leitfähigkeit anzugeben, wird diese auch hier aus dem experimentell ermittelten Widerstandswert berechnet. Zur Berechnung dient hierbei der Probenquerschnitt  $A$  sowie die Probenlänge  $l$ . Dabei ist anzumerken, dass die Probenlänge  $l$  nicht zwangsweise die Länge der elektrisch leitfähigen Pfade widerspiegelt, da das Aerographitnetzwerk aus stochastisch miteinander verbundenen Tetrapoden besteht. Der Strom muss also Abzweigungen nehmen, die zu einer verlängerten, effektiven Probenlänge  $l_{eff}$  führen. Diese ist jedoch unbekannt, so dass die messbare Länge  $l$  zur Abschätzung einer Leitfähigkeit herangezogen werden muss. Daraus ergeben sich für Aerographit Leitfähigkeiten zwischen  $0,15 \text{ S/m}$  und  $10,2 \text{ S/m}$ . In Abbildung 4.19 ist die elektrische Leitfähigkeit über der im CVD-Prozess erzielten Dichte, im Folgenden als Synthesedichte bezeichnet, für alle Proben ohne Wärmebehandlung dargestellt.

Zur hollow-framework Variante gehören die Proben in der linken, unteren Ecke des Diagramms, genauer in der vergrößerten Ansicht in Abbildung 4.19 zu sehen. Diese weisen die geringste Leitfähigkeit auf. Sobald die geschlossenwandige Variante vorliegt, werden keine Leitfähigkeiten unterhalb von  $0,5 S/m$  erreicht, somit scheint diese Aerographitmorphologie intrinsisch leitfähiger zu sein. Dies ist auf die größeren leitfähigen Querschnitte, die durch die geschlossenwandigen Röhren gegenüber den hierarchisch porösen Graphitbändern entstehen, zurückzuführen.

Es ist zudem zu erkennen, dass die elektrische Leitfähigkeit sich innerhalb zweier Grenzen bewegt, die näherungsweise linear verlaufen. Der Exponent  $t$ , in Abschnitt 2.3.2 eingeführt, beträgt somit 1, der Faktor  $C$  liegt zwischen 0,1 und 0,8. Bei den Proben, die auf der oberen Grenze liegen, handelt es sich um Aerographit mit ausschließlich tetrapodischer Struktur, wie in Abschnitt 4.1 vorgestellt. Schlechter leitfähige Proben wurden dagegen aus Templaten synthetisiert, die neben den tetrapodischen Partikeln weitere, in ihrer Geometrie abweichende Partikel enthalten. Dies sind zum Beispiel flächen- oder segelartige Strukturen (vgl. REM-Aufnahmen im Anhang A2). Denkbar ist es, dass durch das Vorliegen solcher flächiger Strukturen (unter Beibehaltung einer konstanter Templatdichte von  $0,3 g/cm^3$ ) gegenüber Templaten aus ausschließlich tetrapodischen Partikeln einige Verbindungen in Form einzelner Tetrapodenarme verloren gehen und somit weniger Verbindungen und leitfähige Netzwerkpfade bestehen. Bei diesen Proben hat eine Erhöhung der Synthesedichte nur einen geringen Einfluss auf den Anstieg der Leitfähigkeit.

### 4.3.2 Widerstandsänderung unter Drucklast

Die Widerstandsänderung unter Druckbelastung ist in Abbildung 4.20a für vier exemplarische Proben sowie in Abbildung 4.20b als Schema gezeigt. Für alle Probendichten ist ein monoton abfallender Widerstandsverlauf zu verzeichnen, wobei die Kurven zunächst bis etwa 10 % Kompression einen starken Abfall zeigen, anschließend abflachen und sich einem konstanten Wert annähern. Der starke Widerstandsabfall zu Beginn der Kompression ist einmal auf die Bildung neuer Tetrapodenkontakte und somit neuer leitfähiger Pfade zurückzuführen (vgl. Abbildung

4.20b, Bereich I), zum anderen sinkt auch der Kontaktwiderstand durch eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Elektroden und Aerographit. Zudem werden im Aerographit selbst bereits bestehende Kontakte intensiviert. Im weiteren Verlauf der Kompression entstehen aus den punktförmigen Kontakten zwischen den Tetrapoden Linienkontakte. Die Formation von Linienkontakten ist zum einen durch Orientierung loser Tetrapoden möglich, zum anderen können einzelne Tetrapodenarme, wie erstmals in [113] gezeigt, um die Tetrapodenbasis knicken und so eine Vorzugsrichtung senkrecht zur Kompressionsrichtung einnehmen (vgl. Abbildung 4.20b, Bereich II).

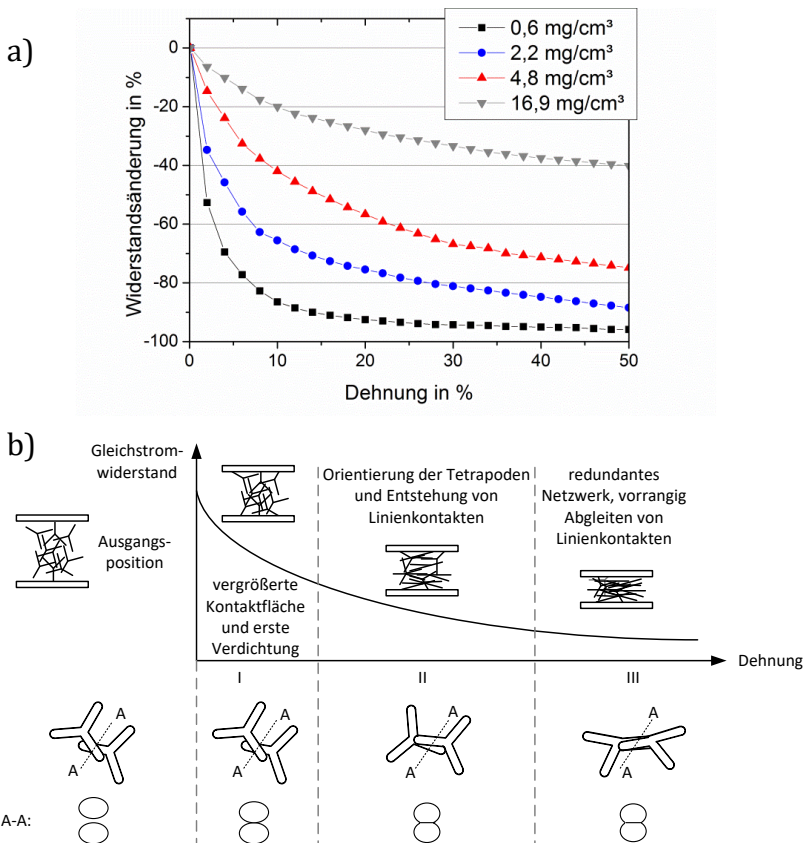


Abbildung 4.20: a) Widerstandsänderung des reinen Aerographits unter Druckbelastung, b) Schematische Darstellung der Widerstandsänderung

Nach ungefähr 30 % Kompression hat eine weitere Kompaktierung der Aerographitstruktur nur noch sehr geringen weiteren Einfluss auf den elektrischen Widerstand, da die maximalen Kontaktflächen zwischen den Tetrapoden bereits erreicht wurden und nur noch eine Umordnung oder ein Abgleiten von Linienkontakten erfolgt (vgl. Abbildung 4.20b, Bereich III). In [5, 140] wurden vergleichbare Druckversuche an kohlenstoffbasierten Aerogelen durchgeführt und ähnliche Kurvenverläufe erzielt.

Die Kompression des Aerographits führt zu einer Dichteerhöhung der Struktur. Diese unterscheidet sich von der Dichteerhöhung mittels CVD-Prozess dadurch, dass die Tetrapodenwandstärke erhalten bleibt, dafür aber das Porenvolumen zwischen den Tetrapoden verkleinert wird. Zur Bestimmung des Exponenten  $t$  wird außerdem die relative Leitfähigkeitsänderung über der Dichteänderung in einem doppeltlogarithmischen Diagramm aufgetragen (Abbildung 4.21). Für die leichteste Probe ist eine Leitfähigkeitsänderung von etwa 1000 % der um 50 % komprimierten Probe gegenüber dem Ausgangszustand zu verzeichnen. Die Leitfähigkeit steigt hier von  $0,18 \text{ S/m}$  bis  $1,8 \text{ S/m}$  an. Für die schwerste Probe ergibt sich eine größere Redundanz innerhalb der Probe, so dass der Leitfähigkeitsanstieg von  $11,6 \text{ S/m}$  bis  $13,1 \text{ S/m}$  nur etwa 80 % beträgt.

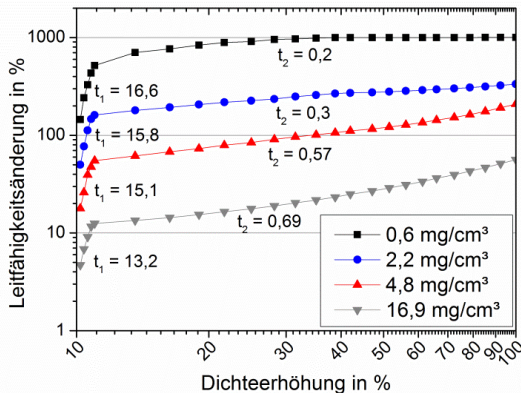


Abbildung 4.21: Leitfähigkeitsänderung von Aerographit als Funktion der Dichteerhöhung in doppeltlogarithmischer Darstellung

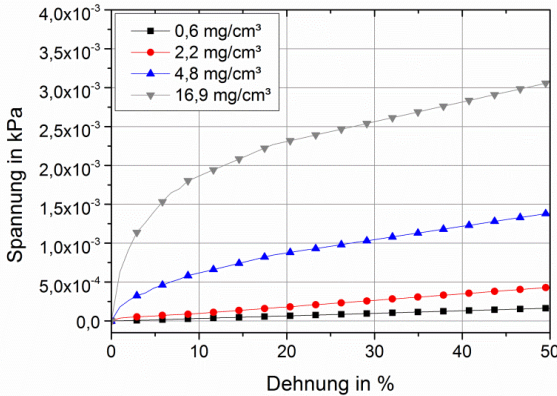
---

In der doppeltlogarithmischen Auftragung ergeben sich zwei näherungsweise lineare Bereiche, die Leitfähigkeitsänderung unterliegt also hier einem Potenzgesetz, wobei der Exponent sich bei ca. 10 % Kompression (10 % Dichteerhöhung) drastisch verkleinert und die Leitfähigkeitsänderung in eine Wurzelfunktion übergeht. Auffällig ist, dass der Leitfähigkeitsanstieg als Funktion der Kompressionsdichte wesentlich steiler ist als als Funktion der Synthesedichte. Die Leitfähigkeit wird somit von der Anzahl an Verbindungsstellen im Aerographitnetzwerk und damit der Anzahl an leitfähigen Pfaden bestimmt, die Wandstärke der Tetrapoden und damit die Leitfähigkeit des einzelnen Pfads spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

#### **4.3.3 Mechanische Eigenschaften des reinen Aerographits unter Druckbelastung**

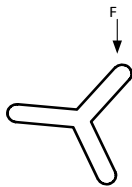
Das mechanische Verhalten der Aerographitproben wird im Rahmen dieser Arbeit nur unter Druckbelastung untersucht, da eine Einspannung der Proben in eine Zugvorrichtung nicht möglich war. In Abbildung 4.22 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der verschiedenen Proben dargestellt. Für die Proben mit geringer Dichte von 0,6 und 2,2  $mg/cm^3$  ist der Spannungsverlauf über den gesamten untersuchten Bereich der Stauchung bis 50 % linear. Für die beiden schwereren, geschlossenwandigen Proben ist zunächst ein steilerer Anstieg der Druckspannung und ein anschließendes Abflachen der Kurve zu verzeichnen.

Der geringe Spannungsanstieg in den sehr leichten Proben kann mit der Struktur der Tetrapoden begründet werden. Diese verfügen über eine geringe Steifigkeit und geben unter Belastung direkt nach, indem sie ovalisieren und zusammengedrückt werden oder knicken und in sich weiter auffalten, also „zerknüllt“ werden. Die schwereren Strukturvarianten mit biegesteiferen Tetrapoden setzen der Druckbelastung zunächst einen höheren Widerstand entgegen. Erst mit Erreichen einer kritischen Druckspannung kommt es zum plötzlichen Umknicken einzelner Tetrapodenarme und damit zu einem Abflachen des Spannungsverlaufs.

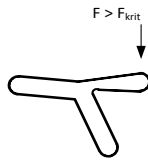


**Abbildung 4.22: Spannungs-Dehnungskurven von Aerographit unter Druckbelastung bei einer maximalen Dehnung um 50 %**

a) Aerographit hoher Dichte

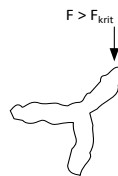


Struktur hält Belastung zunächst stand

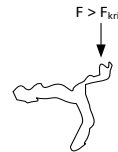


Ovalisieren und plötzlich Knicken des Tetrapodenarms

b) Aerographit geringer Dichte



tolerierbare Kraft ist gering aufgrund der zerknitterten Struktur



Einfallen der Tetrapode an bereits vorhandenen Knicken

**Abbildung 4.23: Versagen einzelner Tetrapoden unter Druckbelastung, a) dickwandige Tetrapode in Aerographit hoher Dichte mit hoher Steifigkeit, b) dünnwandige, zerknitterte Tetrapode mit geringer Steifigkeit in leichtem Aerographit**

Beide Versagensfälle sind in Abbildung 4.23a für den Fall des dickwandigen und in Abbildung 4.23b für dünnwandiges Aerographit schematisch dargestellt. Die beiden Kurven ähneln dem von Gibson und Ashby [109] vorgestellten Verlauf für einen biegedominierten Schaum mit Platteauspannung. Eine Verfestigungsregion ist jedoch bei Stauchungen bis 50 % noch nicht zu erkennen. Gemäß Gleichung (21) ist bei den außerordentlich geringen Dichten des Aerographits die Verfestigungsdehnung erst ab etwa 99 % Stauchung zu erwarten.

Die Spannungen, die zur Kompression des Aerographits führen, sind im Allgemeinen sehr gering. Die Steifigkeit der Proben wurde für einen Stauchungsbereich zwischen 0 und 1 % ausgewertet und ist als E-Modul in Abbildung 4.24 dargestellt. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem E-Modul und der Synthesedichte, wobei dieser Werte zwischen  $0,08 \text{ kPa}$  und  $67,8 \text{ kPa}$  annimmt. Gemäß Gibson und Ashby [109] genügt der Zusammenhang zwischen E-Modul und Dichte eines Schaums einem Potenzgesetz (vgl. Gleichung (18)). Auch für verschiedene Aerocele ist in der Literatur ein derartiger Zusammenhang zu finden [203–206]. Für Aerographit lässt sich bzgl. der mechanischen Eigenschaften das Modell nach Gibson und Ashby nicht anwenden. Der lineare Zusammenhang für Aerographit ist auf den geringen Anteil an direkten Verbindungen zwischen den einzelnen Tetrapoden zurückzuführen, so dass die Steifigkeit von Aerographit der Biegesteifigkeit einzelner Tetrapodenarme entspricht.

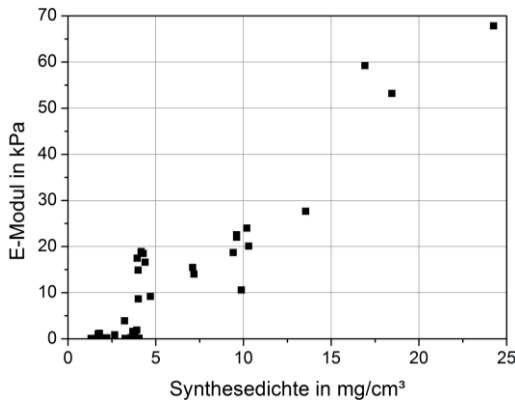


Abbildung 4.24: E-Moduln verschiedener Aerographitproben als Funktion der Synthesedichte

#### 4.4 Elektrische und mechanische Eigenschaften der Komposite

Im Folgenden wird auf die elektrische Leitfähigkeit der Aerographitkomposite im unbelasteten Zustand sowie auf die mechanischen Kennwerte und das Widerstandsverhalten unter Druck- und Zugbelastung einge-

gangen. Unter Zugbelastung werden hierbei zudem detailliert Phänomene im piezoresistiven Verhalten unter gestufter Belastung diskutiert.

#### 4.4.1 Elektrische Ausgangsleitfähigkeit

Im Aerographitkomposit wird der Gesamtwiderstand des reinen Aerographits gemäß Gleichung (33) um einen weiteren Term zur Berücksichtigung des Tunnelwiderstands ergänzt, so dass sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$\frac{1}{R_{Komp}} = \sum_{n=1}^N \left( \frac{1}{R_{Tetrapode,n} + R_{kov,n} + R_{Kontakt,n} + R_T} \right) \quad (34)$$

In Abbildung 4.25 ist die elektrische Leitfähigkeit einiger reiner Aerographitproben der Leitfähigkeit ihres zugehörigen Komposites gegenübergestellt. Es wurden geschlossenhwandige Aerographitproben verwendet, da diese eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, um während der Infiltration ihre Geometrie beizubehalten. Die Proben zeigten vor der Infiltration elektrische Leitfähigkeiten von  $1,6 \text{ S/m}$  bis  $10,3 \text{ S/m}$  bei Dichten zwischen  $3,01 \text{ mg/cm}^3$  bis  $13,9 \text{ mg/cm}^3$ .

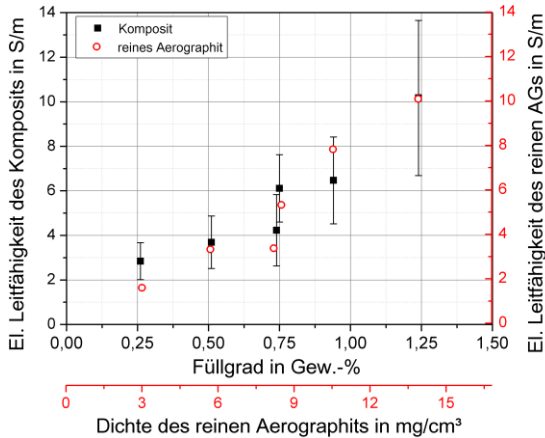
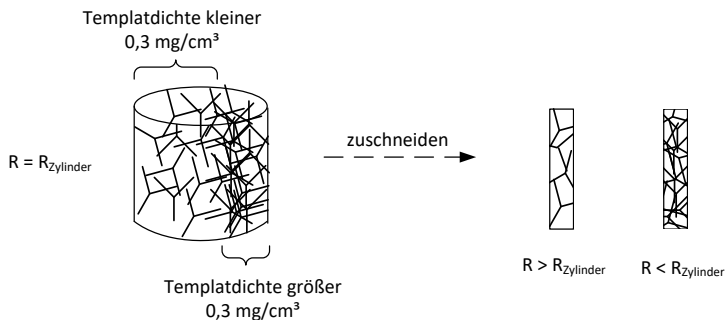


Abbildung 4.25: Elektrische Leitfähigkeit der Aerographitkomposite und des zugehörigen reinen Aerographits vor der Infiltration



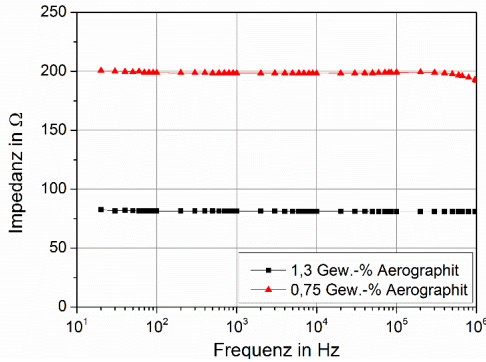
**Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Dichteinhomogenitäten im ZnO-Templat und daraus resultierende Abweichungen der elektrischen Leitfähigkeit einzelner Proben aus demselben Templat**

Die Leitfähigkeitswerte nach der Infiltration wurden an den zu Stäbchen gesägten Proben ermittelt. Wie in Abbildung 4.25 zu sehen, liegt die Leitfähigkeit des reinen Aerographits vor der Infiltration im Bereich der Standardabweichung der Leitfähigkeit des Komposites. Es ist somit davon auszugehen, dass durch die Infiltration mit Epoxidharz keine Schädigung des Aerographitnetzwerkes eintritt. Die elektrische Leitfähigkeit der Komposite liegt zwischen  $2 \text{ S/m}$  und  $13,6 \text{ S/m}$ . Die teilweise höheren Werte sind auf Dichteinhomogenitäten in den Zinkoxidtemplaten zurückzuführen. Dieses ist in Abbildung 4.26 schematisch dargestellt. Enthält das Templat Bereiche geringerer Tetrapodendichte sowie Bereiche, in denen sich Tetrapoden zusammenballen, können nach dem Zuschneiden in Prüfkörper diese eine unterschiedliche Leitfähigkeit aufweisen. Der Füllgrad unterscheidet sich in den einzelnen Stäbchen leicht. Dies kann jedoch nicht quantifiziert werden, weshalb stets ein über den Zylinder gemittelter Füllgrad angegeben wird.

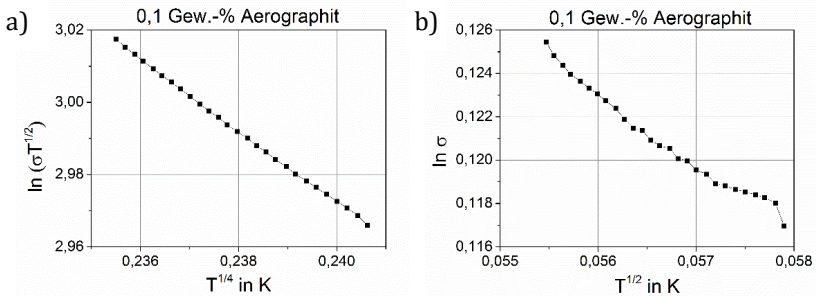
Im Impedanzspektrum zeigt sich ein frequenzunabhängiger, komplexer Widerstand wie ihn auch ein ohmscher Leiter aufweist. Der in Abschnitt 2.2.1.3 beschriebene Verlauf mit einem mit der Frequenz abnehmenden Widerstand ist nicht vorzufinden. Von der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit her kann passend hierzu auf ein VRH-dominiertes System geschlossen werden, vgl. Abbildung 4.28. In Abbildung 4.28a ist zu sehen, dass in einem Temperaturintervall von 20 bis  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  die lineare

Korrelation der Leitfähigkeit über der vierten Wurzel der Temperatur besteht. In Abbildung 4.28b ist die Leitfähigkeit entsprechend dem Tunnelmodell über der zweiten Wurzel der Temperatur dargestellt. Hier besteht keine eindeutige lineare Korrelation, weshalb also der Tunnelwiderstand eine untergeordnete Rolle spielt.

Im Vergleich mit anderen Durchdringungskompositen, wie den in Tabelle 2.2 aufgeführten Aerogelkompositen werden lediglich durchschnittliche elektrische Leitfähigkeiten erreicht. Dies ist auf die verhältnismäßig geringe Anzahl an Verbindungsstellen im Aerographitnetzwerk zurückzuführen, das somit wesentlich weniger elektrisch leitfähige Pfade zur Verfügung stellt als ein auf Metallschaum abgeschiedenes Aerogel.



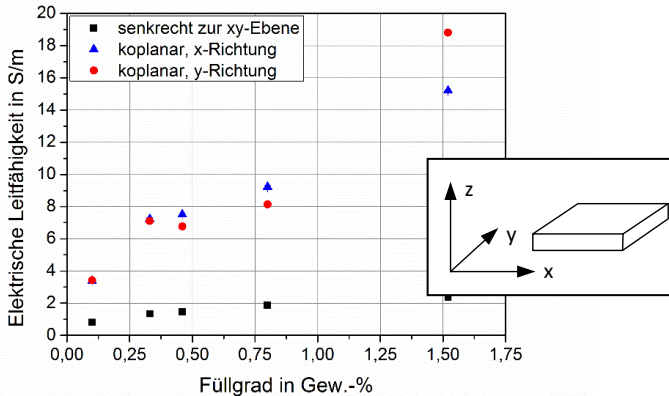
**Abbildung 4.27: Impedanzspektren zweier Aerographitkomposite mit 0,75 und 1,3 Gew.-% Füllgrad**



**Abbildung 4.28: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eines Aerographitkomposites, a) Variable Range Hopping-Modell, b) Tunnelmodell**

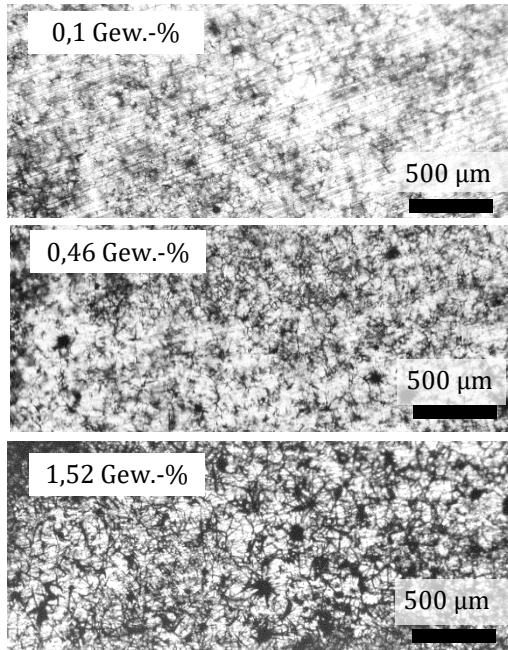
#### 4.4.2 Anisotropie der Leitfähigkeit

Aerographit bildet ein natürliches 3D-Netzwerk ohne Vorzugsrichtung. Sowohl beim reinen Aerographit als auch im Komposit konnte jedoch eine geometrieabhängige Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit an den kubischen Proben gemäß Abschnitt 3.2.1 festgestellt werden. Für einige Aerographitkomposite ist die elektrische Leitfähigkeit über alle drei Seiten gemessen in Abbildung 4.29 dargestellt. Während die koplanare Leitfähigkeit erwartungsgemäß mit dem Füllgrad ansteigt, zeigt die Leitfähigkeit senkrecht zur Probenebene durchweg geringere Werte. Dieselbe Tendenz ist auch am reinen Aerographit vor der Infiltration zu sehen.



**Abbildung 4.29:** Elektrische Leitfähigkeit kubischer Aerographitkomposite über drei Raumrichtungen gemessen

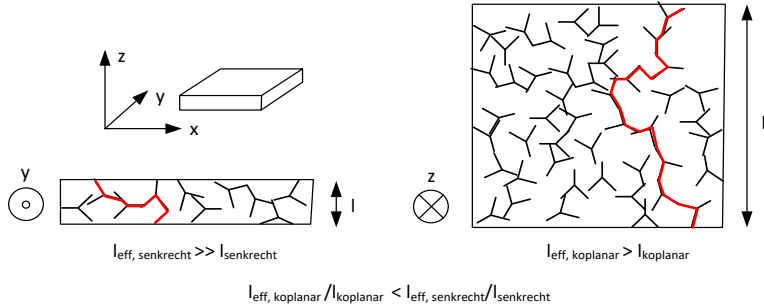
In Abbildung 4.30 sind Lichtmikroskopieaufnahmen an Dünnschliffen durch den Querschnitt der Aerographitkomposite dreier exemplarischer Füllgrade von 0,1, 0,46 und 1,52 Gew.-% Aerographit dargestellt. Zwar sind geringfügige Inhomogenitäten in der Tetrapodendichte zu erkennen, jedoch kann anhand dieser Dünnschliffe keine Vorzugsrichtung der Tetrapoden selbst oder der möglichen leitfähigen Pfade festgestellt werden, die eine derartige Anisotropie hervorrufen könnte.



**Abbildung 4.30: Lichtmikroskopieaufnahmen von Dünnschliffen durch Aero-gritkomposite entlang der x-y-Ebene**

Ebenso ergaben Messungen an würfelförmigen Proben, dass bei diesen keine Anisotropie auftritt. Diese scheinbare Anisotropie ist vielmehr auf ein Phänomen, das der Diskrepanz zwischen der messbaren Probenlänge  $l$  und der wahren Pfadlänge  $l_{eff}$  entspringt, zurückzuführen. Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben wird die elektrische Leitfähigkeit über die makroskopisch messbare Probenlänge berechnet, wobei die effektive Pfadlänge immer länger als die Länge der Probe ist. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass im Falle der koplanaren Messung der relative Unterschied von  $l_{eff}$  gegenüber  $l$  kleiner ist als bei der Messung senkrecht zur Probenfläche. Abbildung 4.31 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Links ist das leitfähige Netzwerk quer zur Probenfläche gezeigt. In rot ist ein möglicher leitfähiger Pfad eingezeichnet. Da die Probenlänge  $l$  sehr kurz ist, ist der leitfähige Pfad im Verhältnis zu  $l$  deutlich länger. Rechts ist das Netzwerk in der Probenebene zu sehen. Der in rot hervorgehobene, leitfähige Pfad ist zwar länger als die Probenlänge  $l$ , dennoch sind die

Abweichungen im linken Fall größer. Der gemessene Widerstand senkrecht zur Probenfläche basiert somit auf Pfaden, die länger sind als makroskopisch vermutet, und ist entsprechend höher.



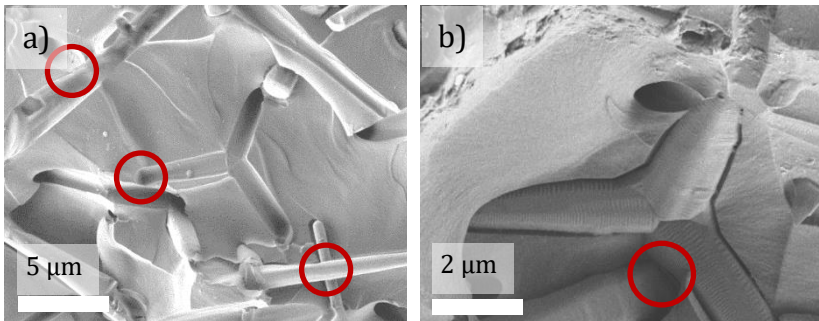
**Abbildung 4.31: Schematische Darstellung der Diskrepanz zwischen makroskopisch messbarer Probenlänge und effektiver Länge des leitfähigen Pfades in flachen, quaderförmigen Proben**

#### 4.4.3 Piezoresistives Verhalten unter Druckbelastung

Da die elektrische Leitung im Aerographitkomposit vornehmlich durch das Aerographitnetzwerk bestimmt wird, müssen auch Widerstandsänderungen durch Änderungen im Aerographitnetzwerk hervorgerufen werden. Da die Entstehung neuer leitender Pfade, wie es beim reinen Aerographit der Fall ist, im Komposit durch die die Tetrapoden umgebende Harzschrift verhindert wird, kann eine negative Widerstandsänderung, also die Verringerung des Widerstands, nur durch die Intensivierung bereits bestehender Kontakte zwischen Tetrapoden im engen Kontakt zueinander (Verminderung von  $R_{\text{Kontakt}}$  in Gleichung (31)) herbeigeführt werden, vgl. auch Abbildung 4.32a/b. In Abbildung 4.32a ist die Bruchfläche eines Aerographitkomposites gezeigt, in der Abdrücke herausgezogener Tetrapoden (oben links und mittig) sowie in der Bruchfläche verbliebene Tetrapoden (unten rechts) zu sehen. In Abbildung 4.32b sind nochmals vergrößert zwei weitere Tetrapodenarme, die in engem Kontakt ohne trennende Harzschrift stehen, zu erkennen. Rot umrandet sind in beiden Bildern Tetrapoden bzw. deren Abdrücke im Harz, die nicht kovalent miteinander verbunden sind, sondern sich lediglich

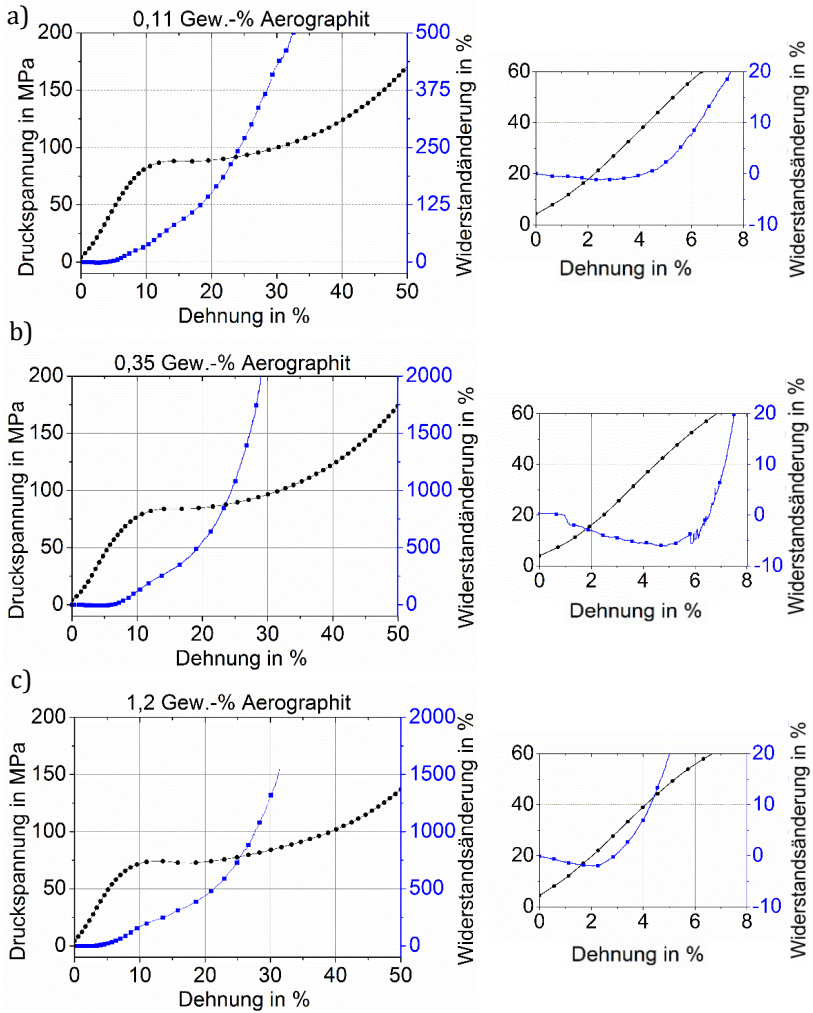
berühren und somit unter Last zu einer Widerstandsänderung führen können.

Eine positive Widerstandsänderung dagegen, also die Vergrößerung des Widerstands, kann neben einer Änderung von  $R_{Kontakt}$  zusätzlich durch Brüche von Verbindungen zwischen Tetrapoden oder in den Tetrapoden selbst hervorgerufen werden (Vergrößerung von  $R_{Tetrapode}$  und  $R_{kov}$ ).



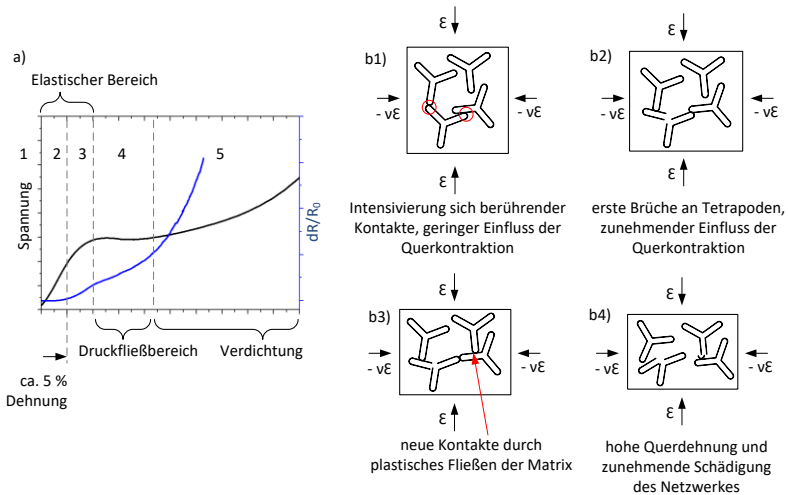
**Abbildung 4.32: Bruchflächen eines Aerographitkomposites mit Tetrapoden, die ohne trennende Harzschicht aufeinander liegen (rot umrandet): a) Abdrücke von Tetrapoden im Harz und zwei sich kreuzende im Harz verbliebene Tetrapode, b) weiteres Beispiel zweier sich kreuzender Tetrapode mit Berührungspunkt**

In Abbildung 4.33 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme und zugehörigen Widerstandsänderungen für drei Aerographitkomposite unterschiedlicher Füllgrade dargestellt. In Abbildung 4.34 sind außerdem eine schematische Abbildung des mechanischen und elektrischen Verhaltens sowie in den Bildern b1 bis b5 mögliche Mechanismen, die zu diesem Verhalten führen, zu finden. Abbildung 4.33a zeigt die Kurven für das am geringsten gefüllte Komposit mit 0,11 Gew.-% Aerographit, in Abbildung 4.33b beträgt der Füllgrad 0,35 Gew.-% sowie in Abbildung 4.33c 1,2 Gew.-%. Bezüglich des piezoresistiven Verhaltens der Aerographitkomposite ergibt sich kein auffälliger Unterschied zwischen den drei getesteten Füllgraden. Alle Widerstandskurven unterscheiden sich jedoch stark von denen, die für das reine Aerographit gemessen werden konnten. Während bei letzterem ein monoton fallender Widerstandsverlauf detektiert wurde, ist beim Komposit zunächst ein Plateau zu erkennen.



**Abbildung 4.33: Spannungs-Dehnungs- und Widerstandsänderungskurven von Aerographitkompositen verschiedener Füllgrade a) 0,11 Gew.-%, b) 0,35 Gew.-%, c) 1,2 Gew.-% mit jeweils vergrößerter Ansicht der ersten 8 % Dehnung im rechten Bild**

Für alle drei Messkurven ist in Abbildung 4.33 rechts jeweils eine vergrößerte Ansicht der ersten 8 % Dehnung dargestellt, auf der zu erkennen ist, dass sich ein Widerstandsabfall von ca. 2 bis 5 % ergibt. Verglichen mit dem Widerstandsabfall von reinem Aerographit ist dieser Widerstandsabfall aber vernachlässigbar klein. Der anfängliche Widerstandsabfall für Dehnungen bis maximal 5 % kann also auf die Intensivierung der Kontakte, wie sie beispielhaft in Abbildung 4.32 markiert oder aber in Abbildung 4.34 in Bild b2 schematisch gezeigt sind, zurückgeführt werden. Für höhere Dehnungen kommt es anschließend zu einem Widerstandsanstieg, welcher der größeren Verformung in Querrichtung sowie ersten Schädigungen in den Tetrapoden zuzuordnen ist (vgl. Abbildung 4.34, Bild b3). Durch die sie umgebende Matrix besteht keine Möglichkeit um die Tetrapodenbasis zu knicken, so dass ein Bruch bereits bei wesentlich geringeren Verformungen eintreten kann, sogar, wie hier ersichtlich wird, noch im Rahmen der elastischen Verformung des Komposites.



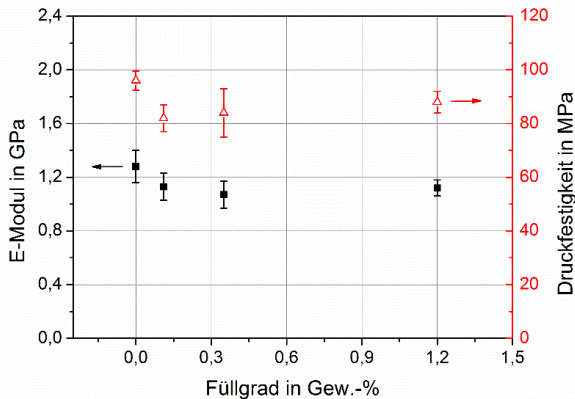
**Abbildung 4.34:** a) Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms unterteilt in charakteristische Bereiche, b) Phänomenologisches Modell der Vorgänge im Aerographitnetzwerk beim Aerographitkomposit mit zunehmender Dehnung

---

Ab einer Dehnung von etwa 5 % steigt der Widerstand an. Auffällig ist insbesondere, dass die charakteristischen Punkte des Spannungs-Dehnungs-Diagramms exakt im Widerstandsverlauf widergespiegelt werden. Dies ist zusätzlich in der schematischen Darstellung in Abbildung 4.34a zu sehen. Sobald die Druckfestigkeit erreicht wird, ist ein Knie im Widerstandsverlauf zu erkennen (Ende des Bereichs 3 in Abbildung 4.34a). Nach diesem verläuft die Widerstandsänderung flacher als zuvor. Es ist möglich, dass in diesem Bereich neue Kontakte durch das plastische Fließen der Matrix entstehen, global jedoch die Zerstörung von Netzwerkpfaden dominant bleibt (vgl. Abbildung 4.34, Bild b4). Am Ende der Plateuregion tritt im elektrischen Signal ein weiterer Wendepunkt auf. Hinter diesem ist ein steiler Widerstandsanstieg zu verzeichnen, der durch das Brechen von Tetrapoden und die immer weiter zunehmende Querdehnung entsteht (vgl. Abbildung 4.34, Bild b5).

Qualitativ ergibt sich ein vergleichbarer Widerstandsverlauf wie beispielsweise in [207] für ein CNT-modifiziertes Komposit dargestellt. Lediglich fehlen hier die charakteristischen Knie in der Kurve. Es ist denkbar, dass aufgrund der vernetzten Struktur des Aerographits und der großen Kontaktflächen zwischen den Tetrapoden im Vergleich zu denen von CNTs die Zerstörung von leitenden Pfaden oder das Entstehen derselben einen wesentlich höheren Einfluss auf den Widerstandsverlauf hat als in tunneldominierten Systemen.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften ergibt sich nur ein geringer Unterschied zum unmodifizierten Epoxidharz. In Abbildung 4.35 ist links der E-Modul und rechts in rot die Druckfestigkeit der Komposite für die drei verwendeten Füllgrade sowie für das unmodifizierte Harz dargestellt. Während der E-Modul des reinen Epoxidharzes bei  $1,28 \pm 0,12 \text{ GPa}$  liegt, sinkt dieser für das Komposit leicht auf Werte zwischen  $1,07$  und  $1,13 \text{ GPa}$  ab. Ähnlich verhält sich die Druckfestigkeit, die für das reine Epoxidharz  $96 \pm 3,5 \text{ MPa}$  beträgt und im Komposit auf Werte von  $82$  bis  $88 \text{ MPa}$  sinkt.

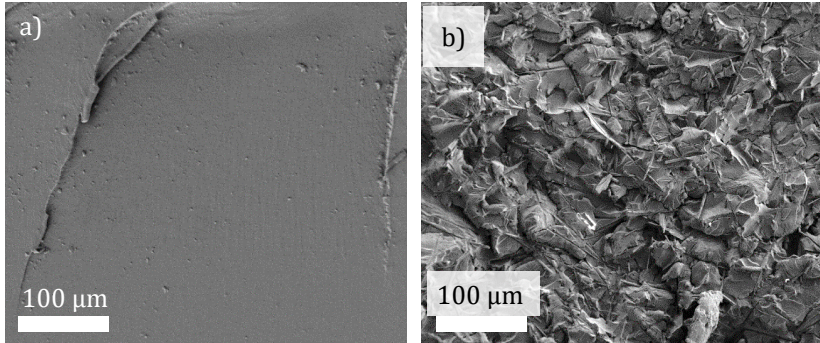


**Abbildung 4.35: E-Moduln und Druckfestigkeiten der Aerographitkomposite und des reinen Epoxidharzes**

#### 4.4.4 Bruchflächenuntersuchung

Im Folgenden sollen kurz die Charakteristika der Bruchflächen von Aerographitkompositen erläutert werden. Die Bruchflächen sind unter Zugversagen entstanden. Unter Druckbelastung hat keine makroskopische Rissbildung in den Kompositen eingesetzt, sondern lediglich eine plastische Verformung stattgefunden.

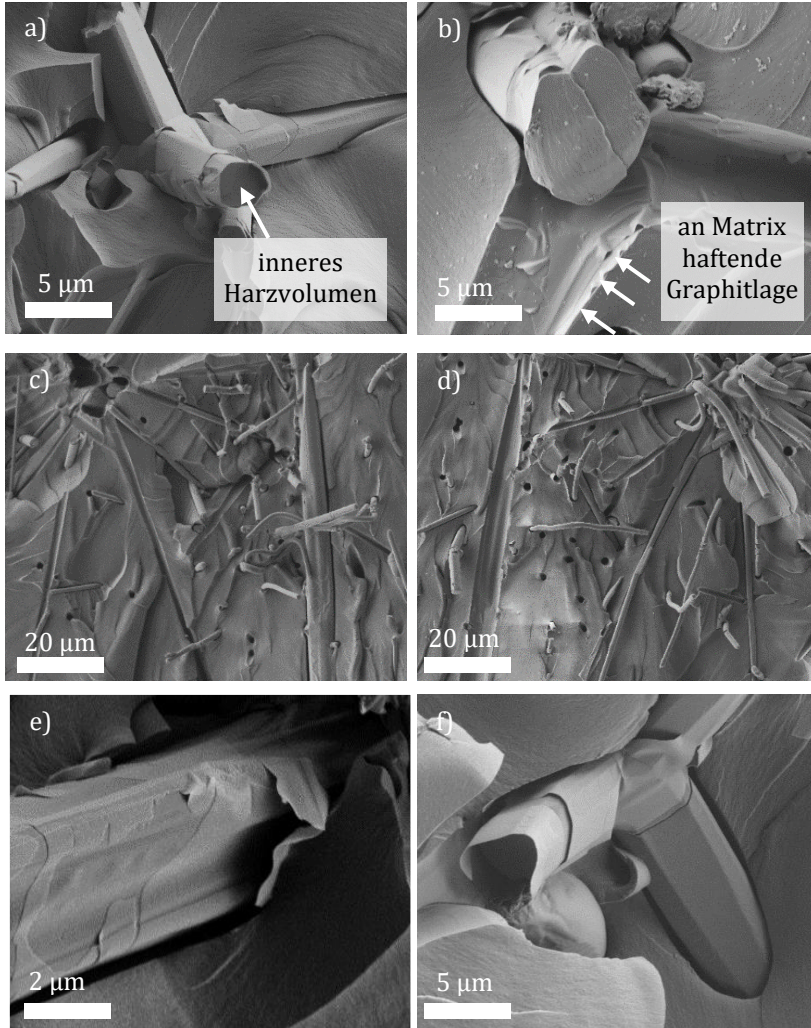
In Abbildung 4.36a ist die Bruchfläche einer Epoxidharz-Zugprobe dargestellt. Diese ist sehr glatt, links sind zwei Linien zu sehen, in denen eine Änderung der Rissebene erfolgte. In Abbildung 4.36b ist zum Vergleich die Bruchfläche eines Aerographitkomposites mit 0,48 Gew.-% Aerographit dargestellt. Auffällig ist hier die starke Rauigkeit der Oberfläche, die durch eine Vielzahl an Rissumlenkungen zustande kommt. In ersten Untersuchungen in [208] konnte auch eine erhöhte Bruchzähigkeit gegenüber dem reinen Epoxidharz festgestellt werden.



**Abbildung 4.36: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von a) reinem Epoxidharz und b) einem Aerographitkomposit**

In Abbildung 4.37a und b sind vergrößerte Aufnahmen des Komposites aus Abbildung 4.36b dargestellt, auf denen einzelne Tetrapoden mit abgebrochenen Tetrapodenarmen zu sehen sind. Diese sind im inneren mit Harz gefüllt, was den vollständigen Infiltrationsprozess bestätigt und die Entstehung eines inneren und äußeren Harzvolumens darlegt. In Abbildung 4.37b sind zudem in der Bruchfläche zurückgebliebene Graphitlagen zu erkennen, die für eine gute Grenzflächenhaftung zwischen Harz und Aerographit sprechen. In Abbildung 4.37c/d sind zwei gegenüberliegende Bruchflächen eines Komposites mit 0,71 Gew.-% Aerographit dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass zu jedem Loch in der einen Hälfte ein korrespondierender Tetrapodenarm in der anderen Hälfte und andersherum gehört.

In Abbildung 4.37e ist eine Graphitlage zu sehen, die sowohl am umliegenden Epoxidharz als auch an den unteren Graphitschichten haftet. Bestätigt durch derartige Aufnahmen kann davon ausgegangen werden, dass das Versagen vornehmlich zwischen den Graphitlagen eintritt. Auch Untersuchungen in [208] stützen diese Aussage. Es kann außerdem angenommen werden, dass eine Art teleskopischer Pullout, angedeutet auch durch Abbildung 4.37f, wie dieser aus CNT-Kompositen [209, 210] oder von C-Fasern [211] bekannt ist, auftreten kann. Die mittels TEM gemachten Beobachtungen bestätigen diese Vermutung insofern, als dass hier bereits ein Abgleiten von Lagen entlang der Längsachse eines Tetrapodenarms zu sehen war.



**Abbildung 4.37: REM Aufnahmen an Bruchflächen von Aerographitkompositen, a/b) 0,48 Gew.-%, Tetrapoden mit innerer Harzfällung, c/d) 0,71 Gew.-%, gegenüberliegende Bruchflächen, e/f) Hinweise auf Versagen zwischen Graphitlagen**

#### 4.4.5 Piezoresistives Verhalten unter Zugbelastung

Im Folgenden wird das piezoresistive Verhalten der Aerographitkomposite unter Zugbelastung betrachtet. In Abbildung 4.38 ist die Widerstandsänderung verschiedener Aerographitkomposite als Funktion der Dehnung gezeigt. Für die gering gefüllten Komposite (0,26 Gew.-% und 0,51 Gew.-%) ist bereits bei kleinen Dehnungen ein Widerstandsanstieg festzustellen. Obwohl aufgrund der kovalent gebundenen Struktur des Aerographits ein eher unsensitives Verhalten, also geringe Widerstandsänderung unter Dehnung, erwartet wird, gleicht die Widerstandsänderung der von CNT- modifizierten Kompositen mit ähnlichem Füllgrad [209, 212, 213], mit dem Unterschied, dass beim Aerographitkomposit um Größenordnungen niedrigere Widerstände auftreten.

Wie bereits bei den Druckversuchen erläutert, kann die Widerstandsänderung durch zwei Effekte erklärt werden. Dies ist zum einen die Vergrößerung des Abstands zweier aneinander liegender, aber nicht kovalent gebundener Tetrapoden und damit eine Vergrößerung von  $R_{Kontakt}$  oder das Auftreten erster Schäden an den Tetrapoden selbst und somit ein Anstieg von  $R_{Tetrapode}$  oder  $R_{kov}$ .

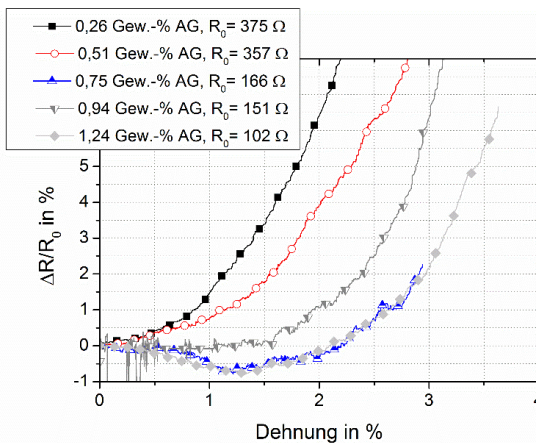


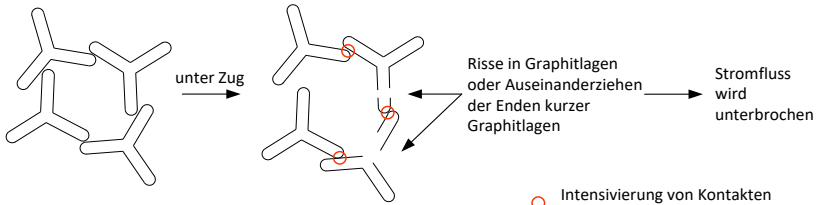
Abbildung 4.38: Widerstandsänderung verschiedener Aerographitkomposite als Funktion der Dehnung

Für die unterschiedlichen Füllgrade ergibt sich - anders als unter Druckbelastung - ein charakteristisches Verhalten. Dieses scheint stark von der Aerographitdichte und damit Tetrapodenwandstärke abhängig zu sein. Den oben beschriebenen Widerstandsanstieg zeigen Proben ab 0,75 Gew.-% Füllgrad für geringe Dehnungen nicht, erst ab ca. 1,3 % Dehnung steigt auch hier der Widerstand.

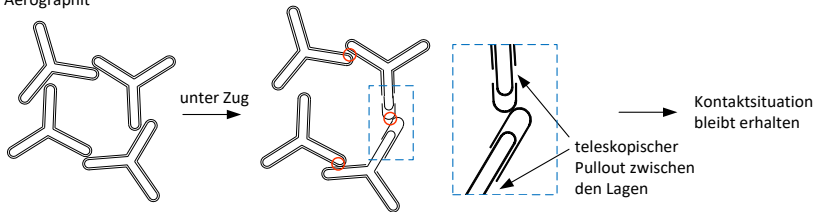
Vorher ist vielmehr ein gleichbleibender Widerstand oder sogar ein lokales Widerstandsminimum zu erkennen. In Studien bezüglich des piezoresistiven Verhaltens von CNT-Kompositen [209, 212, 214, 215] oder Graphenkompositen [216, 217] ist ein Verhalten vergleichbar mit dem der gering gefüllten Aerographitkomposite nachgewiesen worden.

Von Wichmann et al. [212] wurde auch das piezoresistive Verhalten für CNT-Komposite bei höheren Dehnungen betrachtet. Hierbei konnte ein Widerstandsmaximum bei etwa 3 bis 4 % Dehnung festgestellt werden, an das sich ein starker Widerstandsabfall anschließt. Es wurde dabei angenommen, dass der Widerstandsabfall durch eine Kombination aus Orientierungs- und Verschlaufungseffekten der CNTs resultiert. Meeuw et al. [218] begründen ihre Ergebnisse ähnlich, zeigen jedoch auch, dass für gerichtete CNT-Komposite ein Widerstandsabfall eintreten kann. Die Entstehung besser leitfähiger Pfade durch eine Orientierung von Tetrapoden in Lastrichtung ist auch im Aerographitkomposit denkbar. Für etwaige Verschlaufungen sind die Aspektverhältnisse der Tetrapoden aber zu gering. In jedem Falle muss es bei einem Abfall des Widerstands zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Netzwerkpfade, also einer Verkleinerung von  $R_{Kontakt}$  kommen. Dies ist unter Zugbelastung zunächst verwunderlich, da bei einer Querkontraktionszahl von 0,35 für Epoxidharz eine Volumenzunahme erfolgt und leitfähige Pfade in Lastrichtung eher unterbrochen als verstärkt werden. Zwar erfolgt bedingt durch die Querkontraktion eine Annäherung der Tetrapoden quer zur Lastrichtung, jedoch müsste die Längenänderung in Lastrichtung dominieren. Dies ist offensichtlich für die gering gefüllten Aerographitkomposite der Fall, nicht aber für die Komposite hohen Füllgrads. Für die beiden Fälle ist in Abbildung 4.39 ein phänomenologisches Modell der möglichen, den Widerstandsverlauf beeinflussenden Mechanismen gezeigt.

dünnwandiges  
Aerographit



dickwandiges  
Aerographit



**Abbildung 4.39: Modellvorstellung zum unterschiedlichen piezoresistiven Verhalten von Aerographitkompositen mit dickwandigem und dünnwandigem Aerographit als Füllstoff**

Der Widerstandsanstieg bei mit dünnwandigem Aerographit gefüllten Kompositen ist oben im Abbildung 4.39 dargestellt. Ursächlich für den Widerstandverlauf im höher gefüllten Komposit, in Abbildung 4.39 unten gezeigt, könnte ein teleskopischer Pullout der Graphitlagen der Tetrapoden sein. Wird das Komposit nun auf Zug belastet, kommt es zu einer Verlängerung der Tetrapode, indem die Graphitlagen teleskopartig aufeinander abgleiten. Dies kann entweder zwischen zwei Enden einer gerissenen Graphitlage oder an den im CVD-Prozess gewachsenen Enden passieren. So bleibt die Kontaktsituation in Lastrichtung erhalten, wobei gleichzeitig quer zur Lastrichtung in Folge der Querkontraktion eine Intensivierung der Tetrapodenkontakte stattfindet. Zudem ist bei dickwandigeren Tetrapoden eine kleinere Varianz des Tetrapodenwiderstands  $R_{Tetrapode}$  selbst gegeben.

Vergleicht man alle Kurven miteinander ist zu erkennen, dass sich für eine konstante Dehnung eine höhere Widerstandsänderung mit sinkendem Füllgrad ergibt, was wieder auf die Redundanz im Netzwerk (Redundanz der Tetrapode selbst, größere Kontaktflächen bei

dickwandigeren Tetrapoden) zurückzuführen ist. Der Betrag der Widerstandsänderung stimmt zudem größtenteils mit dem Ausgangswiderstand der Proben überein. Die K-Faktoren, also die relative Widerstandsänderung pro Prozent Dehnung, wurden für 1 % Dehnung ausgewertet und liegen zwischen 1,3 und -0,6.

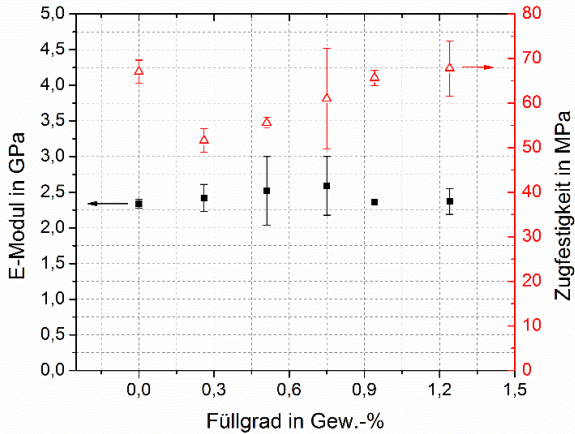
Die mechanischen Eigenschaften der Komposite unter Zugbelastung sind in Abbildung 4.40 gezeigt. Der E-Modul und die Zugfestigkeit sind in dieser in Abhängigkeit des Füllgrads dargestellt. Für Proben aus reinem Epoxidharz ergab sich für den E-Modul (im Bereich 0,05 % - 0,25 % Dehnung) ein Wert von  $2,34 \pm 0,06 \text{ GPa}$ . Die maximale Zugfestigkeit beträgt  $67 \text{ MPa}$  und tritt bei ca. 5 % Dehnung auf.

Für Aerographitkomposite wird die Zugfestigkeit teils herabgesetzt. Die geringste Zugfestigkeit wird mit  $52 \text{ MPa}$  für Komposite mit 0,26 Gew.-% Aerographit erreicht. Ein möglicher Grund könnte die zerknitterte Struktur des Aerographits, welches hier infiltriert wurde, sein. Während des Infiltrationsprozesses kann es zum Kollabieren einzelner Tetrapodenarme kommen, so dass keine komplette Füllung mit Harz möglich ist und die so entstehenden Poren die Festigkeit herabsetzen. Die Probendichte von  $3 \text{ mg/cm}^3$  stellt damit eine Untergrenze für eine erfolgreiche Infiltration dar.

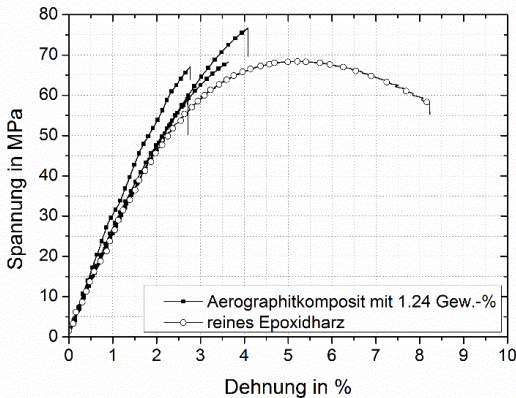
Bezüglich des E-Moduls sind die höchsten Werte für ein Komposit mit 0,75 Gew.-% Aerographit gemessen worden. Eine generelle Aussage dazu, wie der E-Modul durch Modifikation mit Aerographit beeinflusst wird, kann jedoch aufgrund der großen Standardabweichung der Werte nicht getroffen werden. Höhere Werte kommen durch die hohe Steifigkeit des Aerographits zustande, geringere Werte sind auf Inhomogenitäten im Templat und damit im Aerographit zurückzuführen, die zu lokalen Spannungsüberhöhungen und damit zu frühem plastischen Fließen führen.

Einige exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 4.41 für ein Komposit mit 1,24 Gew.-% Aerographit und für reines Epoxidharz dargestellt. Diese sind repräsentativ für das Verhalten aller Komposite. Das reine Epoxidharz weist einen linear-elastischen Bereich bis etwa 2 % Dehnung auf sowie einen ausgeprägten Bereich plastischer

Verformung bis ca. 8 % Dehnung. Für alle Aerographitkomposite ist eine plastische Verformung nur minimal vorhanden, der Bruch der Proben tritt kurz nach Beendigung des linear-elastischen Bereichs bei 2 bis 3 % Dehnung ein. Es ist zudem keine Einschnürung der Komposite zu erkennen. Das spröde Materialverhalten der Komposite ist zum einen auf die Versteifungswirkung des Aerographits, zum anderen auf das Versagen zwischen den Graphitlagen zurückzuführen.



**Abbildung 4.40: E-Modul und Zugfestigkeiten von Aerographitkompositen verschiedener Füllgrade und reinem Epoxidharz**



**Abbildung 4.41: Exemplarische Spannungs-Dehnungskurven von einem Aerographitkomposit mit 1,24 Gew.-% und reinem Epoxidharz**

#### 4.4.6 Piezoresistives Verhalten unter inkrementeller Zugbelastung

Um einen Einblick in die Schädigung des Aerographitnetzwerkes unter Belastung zu erhalten, wurden gestufte Zugversuche gemäß Abschnitt 3.3.3.1 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser sind repräsentativ für einen geringen, einen mittleren und einen hohen Füllgrad in Abbildung 4.42 gezeigt. Für das Komposit mit 0,26 Gew.-% Füllgrad ist eine Widerstandsänderung zu verzeichnen, die in Phase mit der Dehnung verläuft, das heißt, dass mit ansteigender Dehnung auch der Widerstand ansteigt und andersherum. Bereits nach dem zweiten Lastzyklus, der einer Dehnung von 0,4 % entspricht, geht der Widerstand nicht mehr auf den Ausgangswert zurück, der Widerstand steigt ab hier nach jedem Dehnungszyklus weiter an. Es müssen daher bereits erste irreversible Schäden an den Tetrapoden oder an Verbindungen zwischen diesen aufgetreten sein. Bedingt durch die die Tetrapoden umgebende Matrix werden diese in eine Zwangslage gebracht und am Knicken um die Tetrapodenbasis gehindert. Dadurch sind nur sehr kleine Dehnungen ohne Schäden ertragbar.

Für den mittleren Füllgrad von 0,51 Gew.-% sticht zunächst eine Besonderheit ins Auge. In der Widerstandsänderung tritt jeweils ein Peak auf, der in Phase mit der Dehnung liegt sowie ein zweiter Peak, der im Dehnungsminimum auftritt. Die Widerstandsänderung weist somit eine zweimal so hohe Frequenz auf wie die Dehnung. Wie bei der Probe mit 0,26 Gew.-% steigt der Widerstand nach jedem Dehnungszyklus an, was auch hier mit irreversiblen Schäden am Netzwerk in Verbindung gebracht werden kann. Hierbei fällt auf, dass nach dem Zwischenpeak im Dehnungsminimum der Widerstand auf einen Wert, der kleiner als vor dem Zwischenpeak ist, fällt. Der Mechanismus, der zu einem Zwischenpeak führt muss demnach vollständig reversibel sein. Ähnliche Effekte wurden in der Literatur zum Beispiel von Zhang et al. [213], Ciselli et al. [219] oder Cravanzola et al. [220] berichtet, jedoch nicht vollständig verstanden. Es werden lediglich mögliche Erklärungen wie Orientierungseffekte, das Zusammenspiel aus Längs- und Querdehnung oder die Änderung der intrinsischen Leitfähigkeit der CNTs durch Knicken unter Druckbelastung beim Entlasten genannt.

---

Das Komposit mit dem höchsten Füllgrad von 0,94 Gew.-% zeigt einen genau gegensätzlichen Verlauf von Dehnung und Widerstandsänderung, bei dem also bei Entlastung ein Widerstandsmaximum und andersherum erreicht wird. Bis zu einer Dehnung von etwa 2,3 % nimmt der Widerstand nach jedem Dehnungszyklus weiter ab. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 4.4.5 eingeführten Pull-Out-Modell. Ebenso erhält man, verbindet man die Punkte der Widerstandsänderung im Dehnungsminimum, die Kurve aus dem quasistatischen Zugversuch.

Die hier gezeigten Effekte, insbesondere das Auftreten des Zwischenpeaks, werden im Folgenden näher untersucht. Denkbare Erklärungsansätze sind zunächst

- Alias-Effekte
- viskoelastische Effekte in der Matrix durch lokale Dehnungsüberhöhungen
- Auftreten von Druckkräften in der Matrix durch Dehnungsregelung
- Hystereseverhalten des leitfähigen Netzwerks, ähnlich dem des Aerographitnetzwerkes ohne umgebendes Harz [38]
- Speicherung von Ladung im Aerographitnetzwerk zwischen Graphitlagen, die wie winzige Kondensatoren wirken mit späterer Abgabe des Stroms.

Ein Alias-Effekt tritt auf, sobald die Abtastfrequenz kleiner als die halbe Signalfrequenz ist. Da während der elektrischen Messung 40 Datenpunkte in der Sekunde akquiriert wurden und ein Lastzyklus mit etwa drei bis 20 Sekunden deutlich länger dauert, können Alias-Effekte ausgeschlossen werden. Die gestuften Versuche wurden zudem mit Kraftregelung wiederholt, um den Einfluss möglicher auftretender Druckkräfte auszuschließen. Zur Untersuchung zeitabhängiger Effekte wie Hystereseverhalten und Viskoelastizität, werden im Folgenden die Ergebnisse von zyklischen Zugversuchen, Relaxationsversuchen und Zugversuchen mit einer Haltezeit im Be- und Entlastungsbereich gezeigt. Eventuelle Aufladungseffekte werden mithilfe einer angelegten Wechselspannung untersucht.

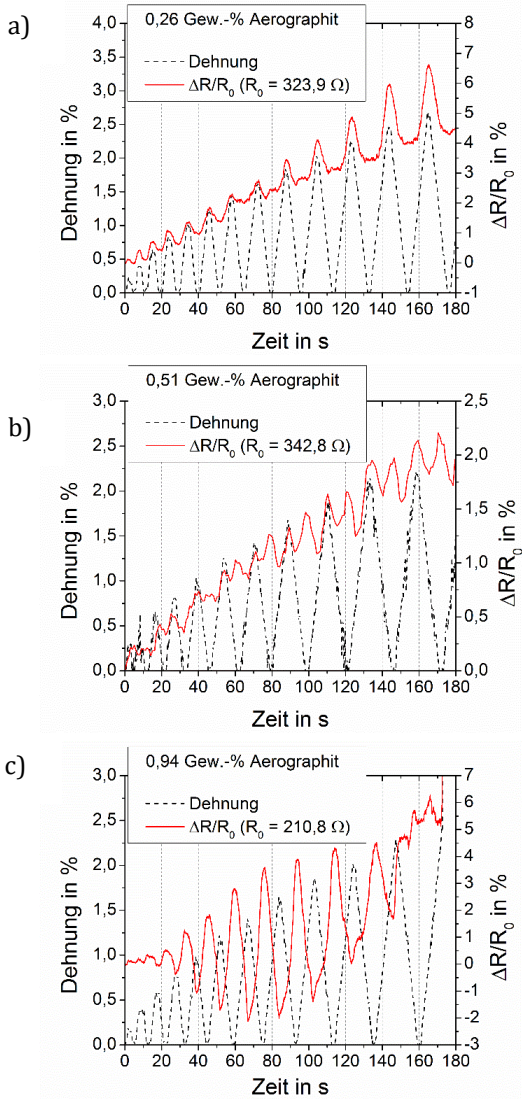


Abbildung 4.42: Widerstandsänderung von Aerographitkompositen im gestuften Zugversuch (dehnungsgeregelt), a) 0,26 Gew.-% Aerographit, Widerstandsantwort in Phase, b) 0,51 Gew.-% Aerographit, mit Zwischenpeak, c) 0,94 Gew.-% Aerographit, phasenverschobene Widerstandsantwort

---

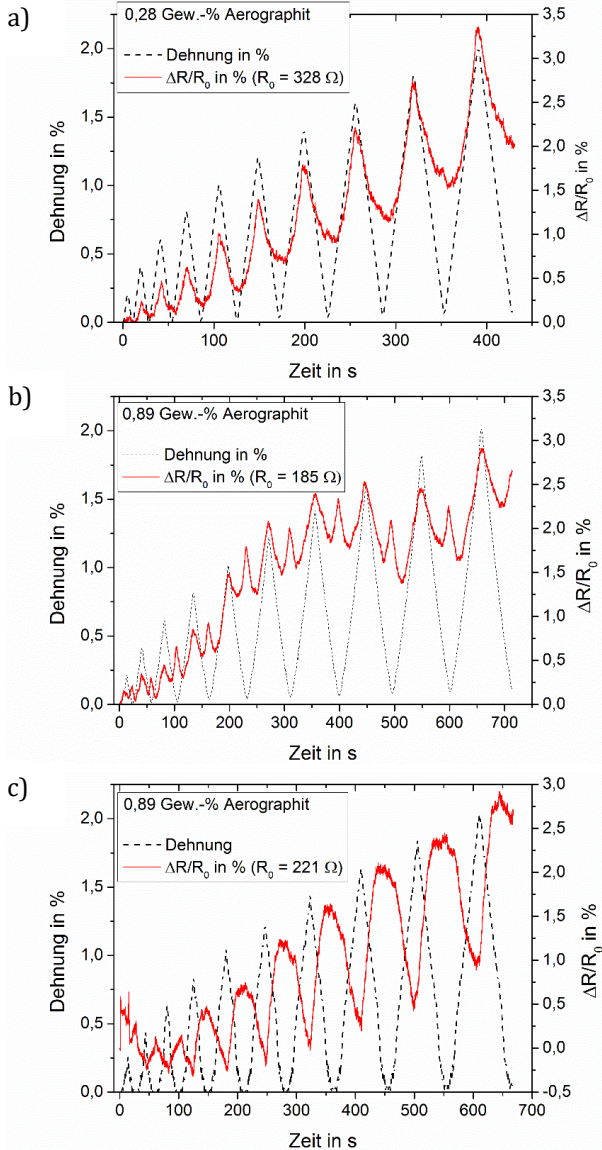
#### 4.4.7 Kraftgeregelte gestufte Versuche

Im Zugversuch, der im elastischen Bereich des Komposites durchgeführt wird, kann es sein, dass ähnlich dem von de la Vega [221] gezeigten Prinzip, es lokal zu einer viskoelastischen Verformung der Matrix in der Nähe der die Matrix verstärkenden Tetrapoden kommt. Wird der Versuch dehnungsgeregelt gefahren, können beim Erreichen des Dehnungsminimums Druckkräfte im Bereich der viskoelastisch verformten Matrix auftreten. Bei einer Kraftregelung wird die Kraft beim Entlasten der Probe auf 0 N zurückgefahren. Möglicherweise bleibt hierbei eine geringe Dehnung zurück, dennoch wird das Auftreten von Druckkräften vermieden.

Die gestuften Versuche wurden mit weiteren Proben ähnlichen Füllgrads kraftgeregelt wiederholt. Drei exemplarische Diagramme sind in Abbildung 4.43 zu sehen. Abbildung 4.43a zeigt die Kurvenverläufe einer Probe mit 0,28 Gew. –% Aerographit. Bei dieser ist ein Verlauf zu sehen, bei dem Dehnung und Widerstandsantwort in Phase liegen. Betrachtet man den Verlauf der Dehnung wird ersichtlich, dass diese nach ungefähr dem fünften Lastzyklus nicht mehr auf 0 %, zurückgeht, sondern bei ca. 0,1 % verbleibt. Es ist also wahrscheinlich, dass geringe viskoelastische Effekte auftreten.

In Abbildung 4.43b sind die Kurven für eine Probe mit 0,89 Gew. –% Aerographit zu sehen. In diesem Falle tritt wieder ein Peak im Dehnungsminimum auf. Anhand des Dehnungsverlaufs ist auch hier zu erkennen, dass eine geringe viskoelastische Verformung der Matrix auftritt. Auch ohne das Vorhandensein von Druckkräften kann offenbar ein Zwischenpeak entstehen.

In Abbildung 4.43c ist das Ergebnis für eine weitere Probe mit 0,89 Gew. –% Aerographit dargestellt. Bei dieser ergibt sich ein um 180 ° phasenverschobener Verlauf der Widerstandsantwort gegenüber der Dehnung. Auch dieses Phänomen scheint also unabhängig von eventuell auftretenden Druckkräften zu sein. Ob eventuell nicht die aus der viskoelastischen Verformung resultierenden Druckkräfte, sondern vielmehr die viskoelastische Verformung selbst und somit das zeitabhängige Rückstellverhalten des leitfähigen Netzwerkes ursächlich für den Zwischenpeak sein können, wird im Folgenden untersucht.



**Abbildung 4.43: Widerstandsänderung von Aerographitkompositen im gestuften Zugversuch (kraft geregelt), a) 0,28 Gew.-% AG, Widerstandsantwort in Phase, b) 0,89 Gew.-% mit Zwischenpeak, c) 0,89 Gew.-%, phasenverschobene Widerstandsantwort**

---

#### 4.4.8 Zyklische piezoresistive Versuche

Der antizyklische Widerstandverlauf in Abbildung 4.42 ist einerseits mit dem Pullout-Modell vereinbar, andererseits wäre auch ein Effekt wie von de la Vega et al. [221] beschrieben eine mögliche Ursache. In [221] wurde für CNT-Komposite eine zeitliche Verschiebung des elektrischen Signals gegenüber der Dehnung festgestellt. Dies wurde mit einer Dehnungsüberhöhung zwischen den das Polymer verstärkenden CNTs begründet, die zu einer viskoelastischen Verformung der Matrix führt. Bei Entlastung kann so die ursprüngliche Netzwerkmorphologie erst zeitverzögert wieder hergestellt werden. Der Effekt wurde dabei verschwindend klein, wenn hinreichend langsam belastet wurde. In anderen Studien dagegen trat die Verschiebung für kleine Lastfrequenzen sogar gar nicht erst auf [207, 209, 213, 222]. Zwar existiert im Aerographitkomposit kein tunneldominiertes Verhalten des elektrischen Widerstands, dennoch wäre es denkbar, dass durch viskoelastisch verformte Teile der Matrix sich berührende Tetrapoden sich zeitverzögert voneinander trennen oder annähern. Auffällig ist jedoch, dass die Verschiebung des elektrischen Signals so groß ist, dass sie genau antizyklisch zur Dehnung verläuft. Derart große Verschiebungen traten bei de la Vega [221] nicht auf, was einen anderen zugrundeliegenden Mechanismus vermuten lässt. Dennoch lohnt es auch im Hinblick auf das Phänomen des Zwischenpeaks, zyklische Versuche durchzuführen. Für diese wurde einmal die Belastungsgeschwindigkeit von  $10 \text{ mm/min}$  wie im gestuften Versuch sowie deutlich langsamer mit  $0,1 \text{ mm/min}$  gewählt.

In Abbildung 4.44 sind drei repräsentative Diagramme der Zugversuche mit  $0,1 \text{ mm/min}$  zu sehen. Für die gering gefüllten Komposite mit  $0,28 \text{ Gew. } -\%$  ergaben sich Verläufe wie in Abbildung 4.44a und b. In Abbildung 4.44a weist die Widerstandsantwort einen ausgeprägten Zwischenpeak auf. Dieser kann, wie im dargestellten Fall, sogar höher sein als das lokale Widerstandsmaximum bei jedem Dehnungsmaximum. Bereits nach dem ersten Lastzyklus bleibt eine Widerstandsänderung von  $0,2 \%$  zurück, was für eine Schädigung des Netzwerkes spricht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den gestuften Zugversuchen.

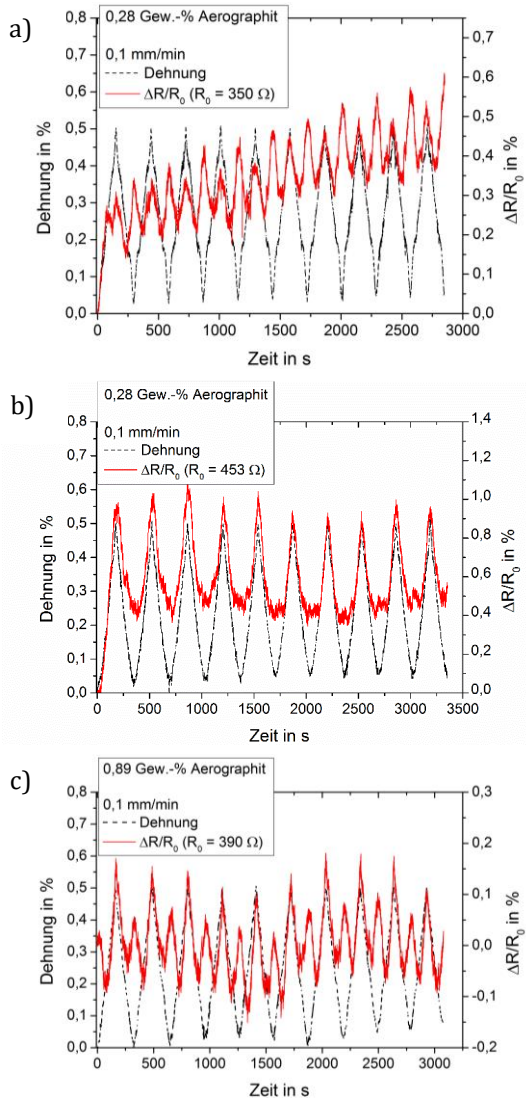
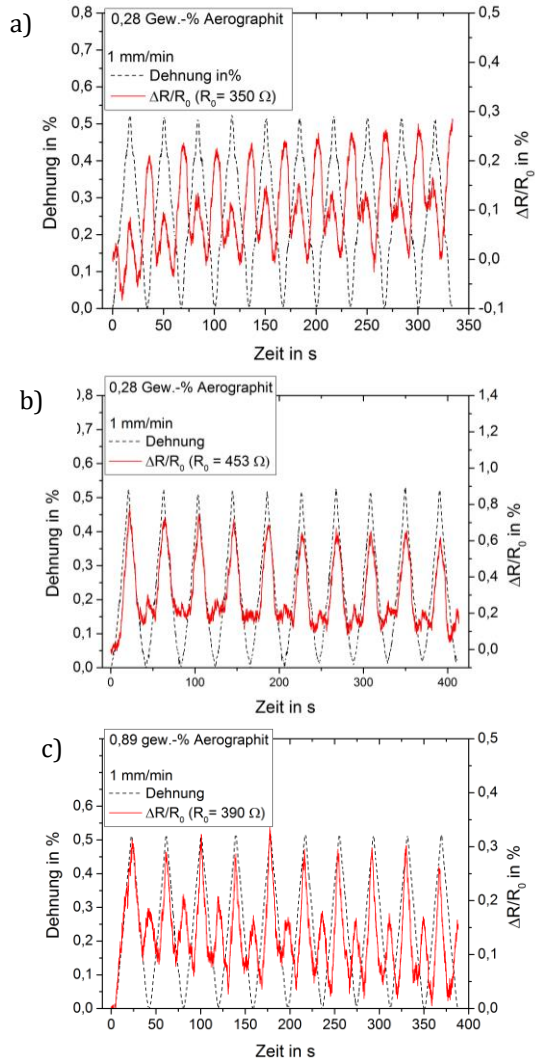


Abbildung 4.44: Widerstandsänderung von Aerographitkompositen im zyklischen Zugversuch mit 0,1 mm/min Belastungsgeschwindigkeit: a) 0,28 Gew.-% Aerographit, Widerstandsantwort mit Zwischenpeaks, b) 0,28 Gew.-% Aerographit mit dominierendem Peak in Phase mit der Dehnung, c) 0,89 Gew.-% Aerographit, Widerstandsantwort mit Zwischenpeak



**Abbildung 4.45: Dehnung und Widerstandsänderung von Aerographitkompositen im zyklischen Zugversuch mit 1 mm/min Belastungsgeschwindigkeit: a) 0,28 Gew.-% Aerographit, Widerstandsantwort mit Zwischenpeaks, b) 0,28 Gew.-% Aerographit mit dominierendem Peak in Phase mit der Dehnung, c) 0,89 Gew.-% Aerographit, Widerstandsantwort mit Zwischenpeak**

Die lokalen Widerstandsminima nach jedem Lastzyklus steigen zudem immer weiter an, so dass trotz der gleichbleibenden Maximaldehnung es zu weiteren Schäden im Aerographitnetzwerk kommt. Anders als in Abbildung 4.42b fällt der Widerstand nach Erreichen des Zwischenpeaks auf einen Widerstandswert, der größer ist als vor dem Zwischenpeak. Nach dem erneuten Widerstandsanstieg mit weiter zunehmender Dehnung fällt der aber wieder auf ein darunterliegendes Niveau. Dies lässt erneut vermuten, dass der Zwischenpeak auf einem reversiblen Mechanismus basiert.

Gleichzeitig traten für den Füllgrad von 0,28 Gew. –% auch Kurvenverläufe wie in Abbildung 4.44b gezeigt auf. Bei diesen ist das Widerstandsmaximum in Phase mit der Dehnung deutlich ausgeprägter als der mehr angedeutete Zwischenpeak. Auch hier bleibt nach dem ersten Lastzyklus eine Widerstandsänderung von etwa 0,4 % zurück; dafür wird diese über alle durchgeführten Lastzyklen beibehalten. Die globale maximale Widerstandsänderung beträgt hier ca. 1%. Denkbar ist somit, dass die bei 0,5 % Dehnung auftretende Schädigung bereits im ersten Lastzyklus eintritt - in dem davor geschilderten Fall in Abbildung 4.44a diese jedoch sukzessive eintritt.

In Abbildung 4.44c ist ein Ergebnis des zyklischen Zugversuchs einer Probe mit 0,89 Gew. –% zu sehen. Bei diesem Füllgrad zeigte sich durchweg ein Zwischenpeak mit, in Relation zum Widerstandsmaximum in Phase, hoher Amplitude. Anders als etwa in Abbildung 4.42b oder Abbildung 4.43b kommt es mit Beginn des ersten Lastzyklus zu einem Widerstandsabfall, anstatt zu einem Widerstandsanstieg. Die Widerstandsantwort könnte also auch als ein um 180 ° verschobener Verlauf (wie etwa in Abbildung 4.42c) mit Zwischenpeak, das dadurch aber in Phase mit der Dehnung liegt, interpretiert werden.

Die Ergebnisse für den zyklischen Zugversuch mit 1 mm/min Belastungsgeschwindigkeit sind in Abbildung 4.45 zu sehen. Es sind keine entscheidenden Unterschiede gegenüber der langsamen Belastungsgeschwindigkeit zu erkennen, sondern qualitativ ähnliche Messkurven.

In Abbildung 4.45a sind die Kurvenverläufe für ein Aerographitkomposit mit 0,28 Gew. –% zu sehen. Wie bereits bei den Versuchen mit

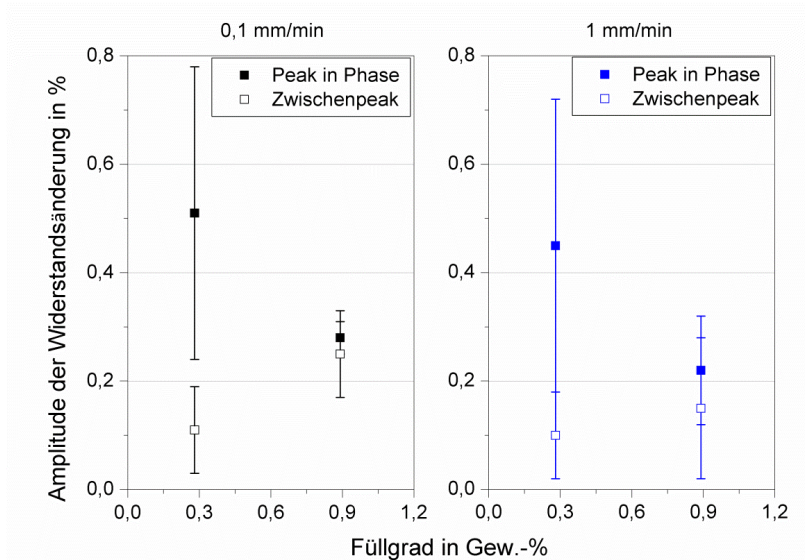
---

0,1  $mm/min$  ist ein ausgeprägter Zwischenpeak sowie ein leicht ansteigender Verlauf der Widerstandsmaxima und -minima zu erkennen. Ebenso sind für das Komposit mit 0,28 Gew.-% Widerstandsverläufe gemessen worden, bei denen das Widerstandmaximum in Phase wesentlich ausgeprägter als der Zwischenpeak ist (Abbildung 4.45b). Das Komposit mit 0,89 Gew.-% weist erneut durchweg eine Widerstandsantwort mit Zwischenpeak auf (Abbildung 4.45c). Dies bestätigt wieder, dass ein hoher Füllgrad, d.h. eine größere Aerographitwandstärke, das Auftreten eines Zwischenpeaks begünstigt.

Für beide Belastungsgeschwindigkeiten liegen die Widerstandsmaxima immer genau in Phase mit der Dehnung oder aber genau im Dehnungsminimum. Eine Phasenverschiebung wie in [221] oder [223] tritt nicht auf. Hieraus lässt sich schließen, dass das Aerographitnetzwerk unabhängig von möglichen Dehnungsüberhöhungen der Verformung der Matrix folgt. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass die Widerstandsänderung nicht tunneldominiert ist.

Die Amplituden der Widerstandsmaxima sind in Abbildung 4.46 für alle getesteten Proben ausgewertet worden. Bei Anand et al. [223] sowie de la Vega et al. [221] zeigte sich eine mit der Belastungsgeschwindigkeit kleiner werdende Amplitude. Dies wurde mit einer zeitverzögerten Reaktion des leitfähigen Netzwerkes begründet. Dieses habe bei geringeren Belastungsgeschwindigkeiten mehr Zeit, der Dehnung des gesamten Komposites zu folgen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen bei den Widerstandsänderungen in Phase zur Dehnung und im Dehnungsminimum wurden ausgewertet und in Abbildung 4.46 jeweils für die Belastungsgeschwindigkeiten von 0,1  $mm/min$  und 1  $mm/min$  dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich für die Aerographitkomposite der beschriebene Trend ebenfalls zeigt. Für die Belastungsgeschwindigkeit von 1  $mm/min$  sind die Amplituden geringfügig kleiner als bei der langsameren Zuggeschwindigkeit von 0,1  $mm/min$ . Auch das Aerographitnetzwerk besitzt somit eine gewisse „Trägheit“ gegenüber Verformungen. Bei beiden Belastungsgeschwindigkeiten ist zudem bei gleichem Füllgrad die Widerstandsänderung in Phase größer als die des Zwischenpeaks. Gleichzeitig weist der höhere Füllgrad eine kleinere

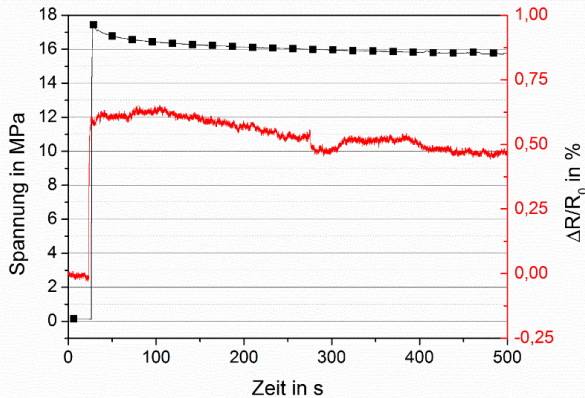
Widerstandsänderung in Phase und einen höheren Zwischenpeak auf. Dies deckt sich mit den Ergebnissen, die beispielweise in Abbildung 4.38 vorgestellt worden sind.



**Abbildung 4.46: Zusammenfassung der Amplituden der Widerstandsänderung in Phase und im Dehnungsminimum für 0,1 mm/min Belastungsgeschwindigkeit (links) und 1 mm/min Belastungsgeschwindigkeit**

#### 4.4.9 Zugversuche mit Haltezeit

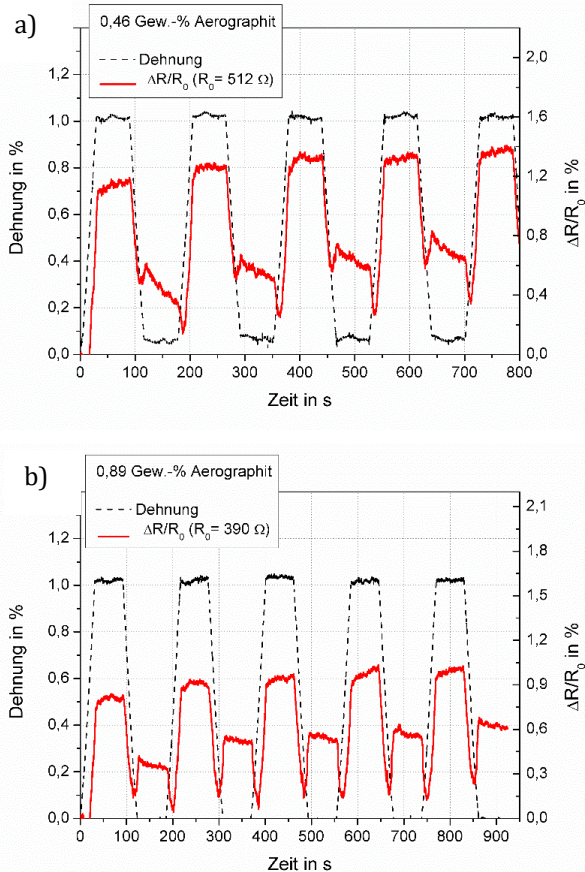
Sowohl Epoxidharz als auch Aerographit können ein zeitabhängiges Rückstellverhalten nach vorangegangener Verformung zeigen [113]. Sofern die Zwischenpeaks aus Relaxationsprozessen hervorgehen, müssten diese nach einer gewissen Haltezeit im entlasteten Zustand zurückgehen oder verschwinden. Um zunächst herauszufinden, wann das Komposit nach Belastung einen Gleichgewichtszustand erreicht, wurden Relaxationsversuche durchgeführt. Eine exemplarische Kurve für den Füllgrad von 0,46 Gew.-%, der typischerweise den Zwischenpeak im gestuften sowie zyklischen Zugversuch zeigte, ist in Abbildung 4.47 zu sehen



**Abbildung 4.47: Mechanische Spannung und elektrische Widerstandsantwort im Relaxationsversuch für ein Aerographitkomposit mit 0,46 Gew.-% Füllgrad**

Es ist zu erkennen, dass über die 500 s, die der Versuch andauerte, ein Widerstandsabfall um etwa 0,12 % zu verzeichnen war. Dies ist eine wesentlich geringere Widerstandsänderung als die, die bei einem Zwischenpeak auftritt. Die relative Widerstandsänderung pro Zeit im Zwischenpeak ist also viel größer als im Relaxationsversuch. Somit kann das Phänomen des Zwischenpeaks nicht allein auf Relaxationsprozessen basieren.

In den Versuchen mit einer sägezahnförmigen Spannung wurde bei maximaler Dehnung und im entlasteten Bereich eine Haltezeit von 60 s vorgegeben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.48 und Abbildung 4.49 dargestellt. Die Proben wurden auf 1 % Dehnung gezogen, dort gehalten und dann zunächst vollständig entlastet. In Abbildung 4.48a ist das Ergebnis für ein Komposit mit 0,46 Gew.-% Aerographit zu sehen. Während der Haltezeit bei 1 % Dehnung ist ebenfalls ein leicht ansteigender Widerstand zu verzeichnen. Dies ist widersprüchlich im Vergleich zum Relaxationsversuch, trat aber bei allen Zugversuchen mit Haltezeit mehr oder minder ausgeprägt auf und lässt auf eine zeitverzögerte Deformation des Aerographitnetzwerkes schließen.



**Abbildung 4.48: Dehnung und Widerstandsänderung von Aerographitkompositen im Zugversuch mit 60 s Haltezeit im maximal be- und entlasteten Bereich mit vollständiger Entlastung: a) 0,46 Gew.-% und b) 0,89 Gew.-% mit jeweils zeitabhängigem Widerstandsabfall im vollständig entlasteten Bereich**

Beim Entlasten kommt es bei Erreichen einer Dehnung von ca. 0,3 % zu einem erneuten Widerstandsanstieg. Während der 60 s Haltezeit bei 0 % Dehnung fällt der Widerstand um ca. 0,2 % ab. Mit Beginn der erneuten Belastung sinkt der Widerstand wieder auf ein lokales Minimum

---

ab. Der Zwischenpeak, oder in diesem Fall das „Widerstandsplateau“ zeigt also ein zeitabhängiges Verhalten.

Für das Komposit mit 0,89 Gew.-% Aerographit (Abbildung 4.48b) kommt es ebenfalls beim Entlasten zu einem Zwischenplateau im Widerstandsverlauf, der bei erneuter Belastung verschwindet. Die Widerstandsänderung nimmt Werte zwischen 0,2 und etwa 0,4 % an. Auch hier ist eine leichte Zeitabhängigkeit des Widerstands im Entlastungsbereich gegeben. Der Widerstandsabfall über 60 s beträgt jedoch maximal um die 0,1 %. Der Widerstandsanstieg beim Entlasten tritt ab einer Dehnung von ca. 0,2 % ein.

In Abbildung 4.49 sind die Ergebnisse für ähnliche Versuche gezeigt, bei denen aber nach dem Halten der Dehnung bei 1 % eine Entlastung auf 0,5 % erfolgt. Da das Zwischenplateau bei Dehnungen von weniger als 0,5 % auftrat, müsste es nun verschwinden. Wie in Abbildung 4.49 ersichtlich, ist dies auch der Fall.

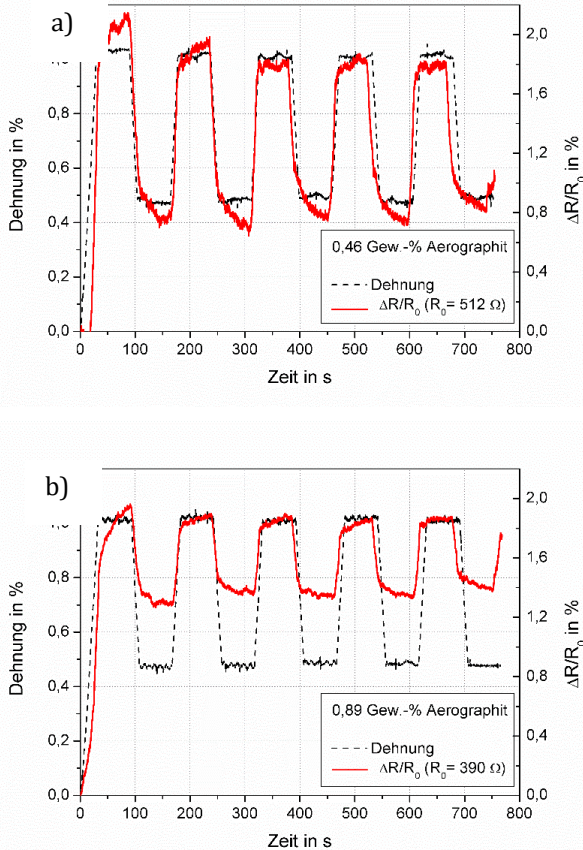
In Abbildung 4.49a ist das Ergebnis für ein Aerographitkomposit mit 0,46 Gew.-% zu sehen. Beim Belasten auf 1 % Dehnung kommt es zu einem Widerstandsanstieg. Während der Haltezeit bei 1 % Dehnung steigt der Widerstand, wie zuvor bereits beobachtet (Abbildung 4.48), weiter an. Mit der Entlastung fällt der Widerstand wieder, dies setzt sich bei Erreichen des Dehnungsplateaus bei 0,5 % Dehnung auch mit geringerer Steigung fort. Ein qualitativ sehr ähnlicher Verlauf ergibt sich für das Komposit mit 0,89 Gew.-% in Abbildung 4.49b. Lediglich die Amplitude der Widerstandsänderung ist hier geringer.

Es ist also eine ausreichende Rückstellung der Probe und damit des leitfähigen Netzwerkes notwendig, um einen Widerstandsanstieg im Dehnungsminimum zu erzeugen.

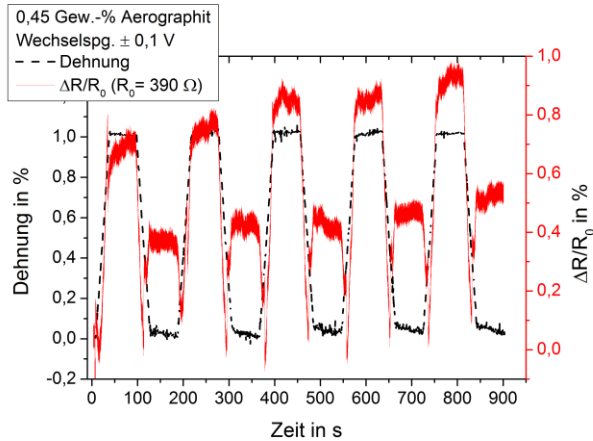
#### **4.4.10 Versuche mit angelegter Wechselfspannung**

Ein Kondensator wird bei Gleichstrom geladen. Um Aufladungseffekte im Aerographit zu unterbinden, wurde ein exemplarischer Zugversuch mit Haltezeit mit gleichzeitig aufgeprägter Wechselfspannung mit 50 Hz und Messung des Wechselstromwiderstands durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.50 zu sehen. Zu erkennen ist, dass kurz vor Erreichen

des Dehnungsminimums erneut ein lokales Widerstandsmaximum auftritt. Dieses scheint offenbar unabhängig davon zu sein, ob der Versuch bei Gleich- oder Wechsellastung durchgeführt wird. Eine Speicherung von Ladung im Aerographit als Ursache des Zwischenpeaks kann somit ausgeschlossen werden.



**Abbildung 4.49: Dehnung und Widerstandsänderung von Aerographitkompositen im Zugversuch mit 60 s Haltezeit im maximal be- und entlastetem Bereich mit Entlastung auf 0,5 % Dehnung: a) 0,46 Gew.-% und b) 0,89 Gew.-%, jeweils ohne Widerstandsanstieg im Entlastungsbereich**



**Abbildung 4.50: Dehnungsprofil und Widerstandsantwort im Zugversuch mit Haltezeit bei angelegter Wechselspannung für ein Aerographitkomposit mit 0,46 Gew.-% Füllgrad**

#### 4.4.11 Modellvorstellung zur Entstehung der Widerstandsantworten

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Ursachen für die teils unerwarteten Widerstandsantworten, insbesondere den Zwischenpeak ausgeschlossen. So spielen etwa Alias-Effekte, Druckkräfte beim Erreichen des ungedehnten Zustands oder die Speicherung von Ladung keine Rolle bzw. treten gar nicht erst auf. Im zyklischen Zugversuch trat bei zwei Belastungsgeschwindigkeiten keine Phasenverschiebung der Widerstandsantwort gegenüber der Dehnung auf. Somit steht fest, dass der um  $180^\circ$  verschobene Widerstandsverlauf nicht auf lokalen Dehnungsüberhöhungen beruht, sondern die Erklärung mittels des teleskopischen Pullout-Modells (Abbildung 4.39) erscheint plausibel.

Der Zwischenpeak tritt unabhängig von der Belastungsgeschwindigkeit und bevorzugt bei höheren Füllgraden auf. Auch hier scheinen Dehnungsüberhöhungen nicht ausschlaggebend oder nicht der ausschließliche Grund zu sein. Im zyklischen Zugversuch mit Haltezeit während der Entlastungsphase war zu erkennen, dass der Widerstand im entlasteten Zustand mit der Zeit sinkt. Ein zeitabhängiges Verformungsverhalten des Aerographitnetzwerkes wird somit als Ursache für auftretende

Zwischenpeaks gesehen. Ebenso konnte im Zugversuch mit Haltezeit gezeigt werden, dass Zwischenpeaks unterdrückt werden können, wenn nicht vollständig, sondern auf eine hinreichend große Dehnung entlastet wird. Dies lässt vermuten, dass auch das Zusammenspiel zwischen Längs- und Querdehnung eine große Rolle spielt. In Abbildung 4.51 ist schematisch ein phänomenologisches Modell gezeigt, welches einen Erklärungsansatz für die Widerstandsantworten mit Zwischenpeak liefert.

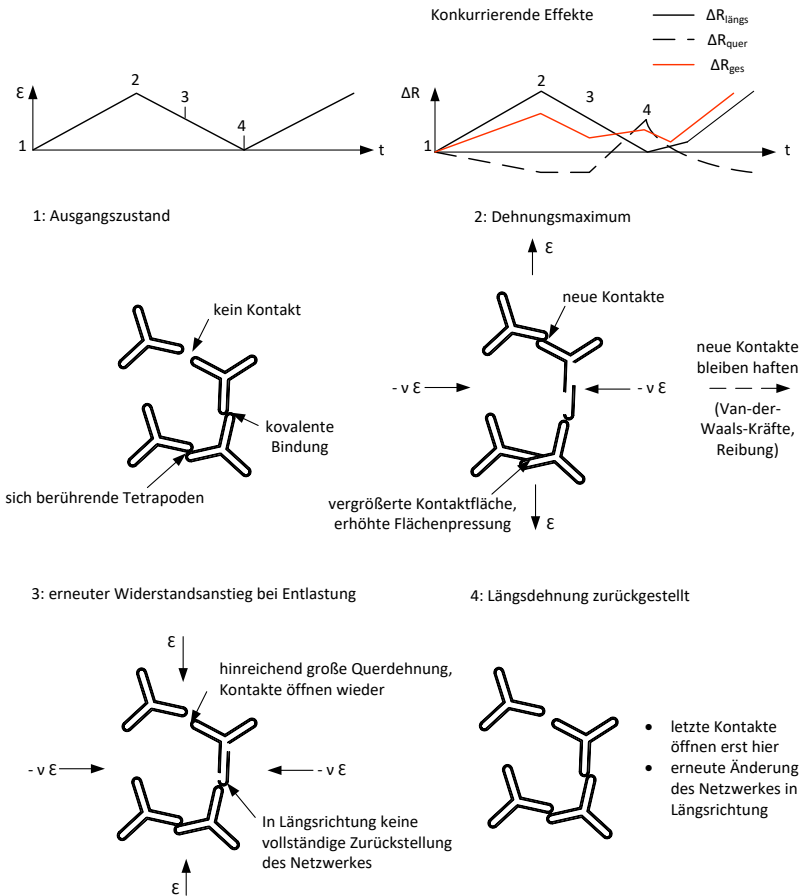


Abbildung 4.51: Phänomenologisches Modell als Erklärungsansatz der Widerstandsantwort mit Zwischenpeak

---

Dargestellt sind mögliche Vorgänge im Aerographitnetzwerk für den ersten Lastzyklus eines zyklischen Zugversuchs an vier Punkten. Wie in der schematischen Dehnungskurve bzw. dem schematischen Widerstandsverlauf oben in Abbildung 4.51 gezeigt, handelt es sich um den Ausgangszustand des Netzwerkes, den Zustand maximaler Dehnung, der Punkt, an dem der Widerstand bei Entlastung zu steigen beginnt sowie das Dehnungsminimum. Als qualitativer schematischer Widerstandsverlauf sind oben die konkurrierenden Effekte aus Widerstand in Längs- und Querrichtung zur Belastung gezeigt. Für den Ausgangszustand (1) sind exemplarisch vier Tetrapoden dargestellt, von denen jeweils zwei sich ohne Kontakt nah zueinander befinden, einmal kovalent gebunden sind und einmal sich berühren.

Wird an der Probe gezogen kommt es zu einer Dehnung in Richtung der Belastung und zur Querkontraktion. Durch letztere Entstehen bis zum Erreichen des Dehnungsmaximums (2) vor allem quer zur Lastichtung neue Kontakte und verfestigen bestehende Berührungskontakte, so dass es in dieser Richtung zu einem Widerstandsabfall kommt. Auch der in Abbildung 4.39 vorgestellte Mechanismus des teleskopischen Pullouts kann zum Tragen kommen. Insgesamt überwiegt der Widerstandsanstieg bedingt durch die Längsdehnung. Überwiegt allerdings der Anteil des Widerstandsabfalls in Querrichtung bzw. ist der Anstieg in Längsrichtung kleiner, erhält man wieder den um  $180^\circ$  phasenverschobenen Widerstandsverlauf wie in Abbildung 4.38c. Für reines Aerographit wurde in [113] ein viskoelastisches Verhalten bei Verformung nachgewiesen. Möglich ist, dass es auch im Komposit zu einem zeitabhängigen Aneinanderhaften einzelner Tetrapodenarme kommen kann. Während die Probe wieder entlastet wird und der Widerstand in Längsrichtung sinkt, bleibt der Widerstand quer zur Belastungsrichtung konstant, so dass sich der Gesamtwiderstand zunächst ebenfalls verkleinert. Mit Erreichen einer hinreichend großen Querdehnung beginnen die anhaftenden Kontakte sich zu öffnen. Da das Netzwerk auch in Längsrichtung noch nicht vollständig zurückgestellt ist, kommt es vorerst zu einem erneuten Anstieg des Widerstandes (3). Ist die Probe vollständig entlastet, öffnen die letzten haftenden Kontakte. So steigt der Widerstand in Querrichtung auf ein Maximum an (4). Durch die geöffneten Kontakte kommt

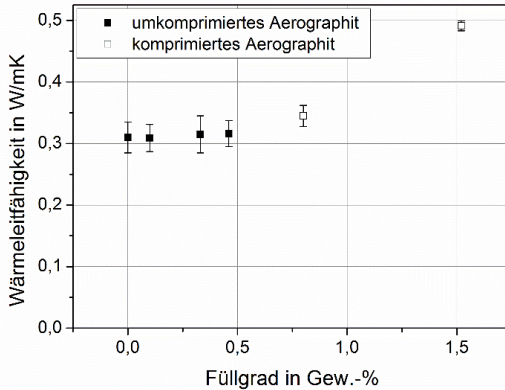
es auch in Längsrichtung der Probe zu einer Umordnung der leitfähigen Pfade. Erst mit erneuter Zugbelastung und einsetzender Querkontraktion fällt der Widerstand wieder ab. Nach dem ersten Belastungszyklus kommt es also zu einer Änderung des leitfähigen Netzwerkes und ein neuer Ausgangszustand stellt sich ein. Dies kann anhand der zyklischen Versuche bestätigt werden, bei denen der Widerstand nach dem ersten Lastzyklus auf einen neuen, höheren Minimalwert zurückgeht.

Der vorgestellte Erklärungsmechanismus korrespondiert mit den Ergebnissen der Zugversuche mit Haltezeit. Bei diesen war ein Abflachen des Zwischenplateaus mit zunehmender Haltedauer festgestellt worden. Dieses Abflachen ist auf eine zeitabhängige Umordnung der Aerographitstruktur zurückzuführen. Beim Entlasten auf 5 % Dehnung entstand kein Zwischenplateau. Hierbei kann argumentiert werden, dass die bei 0,5 % eintretende Querdehnung nicht zum Öffnen anhaftender Kontakte ausreicht. Zudem konnte die Tendenz zu einem höheren Zwischenpeak oder um 180 ° verschobenen Widerstandsverlauf mit steigendem Füllgrad identifiziert werden. Die Tetrapodenarme von dickwandigerem Aerographit können mit einer höheren Kraft gegeneinander gepresst werden als bei dünnwandigem Aerographit, bei dem die Arme schnell beginnen zu knittern und zu kollabieren. So ist die Flächenpressung zwischen dickwandigen Tetrapodenarmen größer und somit auch die Van-der-Waals- oder Reibkräfte zwischen diesen.

#### **4.5 Thermische Eigenschaften der Komposite**

Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der Komposite konnte mittels der Modifikation mit Aerographit eine signifikante Steigerung gegenüber dem reinen Epoxidharz und gegenüber partikelmodifizierten Polymeren erzielt werden. Gerade für die thermische Leitfähigkeit, die vom Grenzflächenwiderstand dominiert wird, wird ähnliches erwartet.

Die mittels Xenon-Flash-Verfahren gemessenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit sind in Abbildung 4.52 in Abhängigkeit des Füllgrads dargestellt. Für das reine Epoxidharz ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von  $0,31 \pm 0,025 \text{ W/mK}$ .



**Abbildung 4.52: Wärmeleitfähigkeit von reinem Epoxidharz und Aerographitkompositen verschiedener Füllgrade**

Aerographitkomposite mit Füllgraden von 0,1 Gew.-% bis 0,46 Gew.-% wurden getestet. Wider Erwarten ergibt sich für diese keine messbare Steigerung der Wärmeleitfähigkeit. Es ergeben sich vergleichbare Werte wie in [50, 59] für CNT-Komposite dargestellt. Die Proben mit 0,8 Gew.-% Aerographit wurden durch eine der Infiltration vorangegangene Kompression um 50 % hergestellt. Für diese ergibt sich eine leicht erhöhte Wärmeleitfähigkeit von  $0,345 \pm 0,017 \text{ W/mK}$ . Bei stärkerer Kompression um 80 % (1,52 Gew.-%) ergibt sich mit  $0,49 \pm 0,008 \text{ W/mK}$  eine Steigerung von 58 % gegenüber reinem Epoxidharz.

Berechnet man eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit pro Prozent Füllstoff erhält man für 80 % Kompression eine Leitfähigkeitserhöhung von  $0,15 \text{ W/mK/Gew.-%}$ , wohingegen durch Variation der Toluoleinspritzrate maximal  $0,026 \text{ W/mK/Gew.-%}$  erreicht werden. Demnach hat die Kompression einen deutlich größeren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit als die Toluoleinspritzrate. Die Bildung neuer Leitungspfade spielt offenbar, wie schon bei der elektrischen Leitfähigkeit, eine größere Rolle als die Erhöhung des Leiterquerschnittes.

Erwartungswerte für die thermische Leitfähigkeit können nach dem Ashby-Gibson-Modell berechnet (vgl. Abschnitt 2.3.2) werden. Für die Wärmeleitfähigkeit der Matrix wird dazu der mittlere, gemessene Wert in Höhe von  $0,295 \text{ W/mK}$  und für den Füllstoff die Wärmeleitfähigkeit

von defektbehaftetem Graphit in Höhe von  $120 \text{ W/mK}$  [224] angenommen. Für den geringsten Füllgrad müsste sich so, ohne Betrachtung von Grenzflächeneffekten, eine thermische Leitfähigkeit von  $0,375 \text{ W/mK}$  und für den höchsten Füllgrad von  $1,22 \text{ W/mK}$  einstellen. Generell wird die Wärmeleitfähigkeit der Komposite also durch dieses Modell stark überschätzt. Die nur sehr geringe Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit durch Modifikation mit Aerographit kann durch mehrere Ursachen begründet sein:

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erläutert, wird Wärmeübertragung in erster Linie durch die Wechselwirkungen zwischen den Phononen, sowie zwischen Phononen und Grenzflächen und anderen Gitterdefekten bestimmt. Zunächst wird die Wärmeleitfähigkeit der Proben kubischer Geometrie über die z-Achse dieser gemessen. In Abbildung 4.29 wurde bereits die elektrische Leitfähigkeit derselben Proben gezeigt, die, über dieselbe Fläche gemessen, auch verhältnismäßig geringe Werte zeigte. Anhand der Dünnschliffe wie in Abbildung 4.30 gezeigt, kann aber eine schlechte Leitfähigkeit aufgrund von Inhomogenitäten oder Leerstellen ausgeschlossen werden. Es ist möglich, dass die relativ geringe Wärmeleitfähigkeit mit einem hohen Kontaktwiderstand zwischen den Tetrapoden ohne kovalente Bindung, von denen weitaus mehr vorliegen als direkt zusammenhängende Tetrapoden, zusammenhängt. Des Weiteren ist die tetrapodische Struktur des Aerographits selbst als ursächlich für die schlechte Wärmeleitfähigkeit zu sehen. Dadurch, dass jeweils maximal ein Tetrapodenarm mit einem anderen kovalent gebunden ist, existieren viele „tote Enden“, in denen sich aber dennoch Phononen ausbreiten, die dann im Epoxidharz gestreut werden. In Falle der elektrischen Leitfähigkeit stellen die vielfachen Verzweigungen der Tetrapoden keine Einschränkung dar, da der Strom den Weg des geringsten Widerstands nimmt. Ein weiterer Aspekt ist die Graphitstruktur des Aerographits selbst und die damit verbundenen Phononentransporteigenschaften. Möglich ist hier, dass aufgrund der kurzen kristallinen Länge der Graphitschichten eine Auslöschung der Phononen untereinander entsteht. Dieser Aspekt wird im folgenden Abschnitt weiter beleuchtet.

## 4.6 Elektrische und thermische Eigenschaften für wärmebehandeltes Aerographit

Mit der durch eine Wärmenachbehandlung erfolgten Nachgraphitisierung des Aerographits werden verbesserte elektrische und thermische Leitfähigkeiten erwartet. Diese werden im Folgenden dargestellt.

### 4.6.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde zunächst für den Ausgangszustand nach der Synthese am reinen Aerographit gemessen, die Proben anschließend getempert und die elektrische Leitfähigkeit nochmals vermessen. In Abbildung 4.53 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit der Synthesedichte gegenübergestellt.

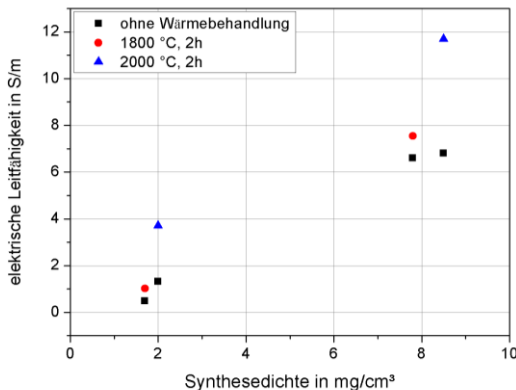


Abbildung 4.53: Elektrische Leitfähigkeit nach einer Wärmebehandlung des Aerographits für verschiedene Dichten

Für die leichten Proben mit einer Dichte von  $1,7$  und  $2 \text{ mg/cm}^3$  ergaben sich im Ausgangszustand Leitfähigkeiten von  $0,48$  bzw.  $1,32 \text{ S/m}$ . Für die schwereren Proben mit  $7,8$  und  $8,5 \text{ mg/cm}^3$  beträgt die elektrische Leitfähigkeit  $6,6$  bzw.  $6,8 \text{ S/m}$ . Nach der Wärmebehandlung bei  $1800 \text{ °C}$  hat sich die elektrische Leitfähigkeit von  $0,48 \text{ S/m}$  auf  $1,02 \text{ S/m}$  sowie von  $6,6 \text{ S/m}$  auf  $7,54 \text{ S/m}$  gesteigert. Dies entspricht einem prozentualen Zuwachs von  $112 \%$  und  $14 \%$ . Nach der Wärmebehandlung mit  $2000 \text{ °C}$  erfolgte eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von

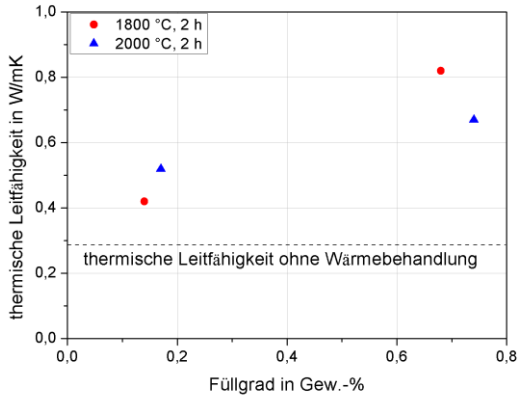
1,32 S/m auf 3,71 S/m und von 6,8 S/m auf 11,7 S/m. Prozentual sind dies 181 % und 72 %.

Entsprechend der Erwartung hat die höhere Auslagerungstemperatur einen größeren Zuwachs der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge. Grund hierfür sind die immer weiter ausheilenden Graphitlagen (vgl. Abschnitt 4.2.4), wodurch Hoppingeffekte und damit die Weglänge, die die Elektronen zurücklegen müssen, reduziert werden. Die Daten lassen zudem vermuten, dass Aerographit geringerer Dichte stärker von einer Nachgraphitisierung profitiert. In den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17, Abschnitt 4.2.4, war ersichtlich, dass die Strukturverbesserung nach zwei Stunden Wärmebehandlung nicht über die gesamte Wandstärke gegeben war. Denkbar wäre, dass bei dünneren Wandstärken eher eine Nachgraphitisierung der gesamten Wand möglich ist. Gegenüber einem dreidimensionalen Kohlenstoff mit Schaumstruktur [115] sind die erzielten elektrischen Leitfähigkeiten aber dennoch gering. Dies zeigt, dass die Vernetzungsdichte der Tetrapoden den größten Einfluss auf erzielbare Leitfähigkeit haben muss.

#### 4.6.2 Thermische Leitfähigkeit

Da die thermische Leitfähigkeit nur am Komposit gemessen werden kann, liegen hier keine Daten für das reine Aerographit vor. In Abbildung 4.54 sind die Ergebnisse der thermischen Leitfähigkeitsmessung gezeigt.

Die thermische Leitfähigkeit ohne Wärmebehandlung ist gemäß den in Abbildung 4.52 gezeigten Werten als Konstante knapp unterhalb von  $0,3 \text{ W/mK}$  eingezeichnet. Ähnlich wie bei den elektrischen Eigenschaften resultiert aus der Wärmebehandlung eine Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit für alle Proben. Nach der Wärmebehandlung bei  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  ergab sich eine Wärmeleitfähigkeit von  $0,42 \text{ W/mK}$  bei einem Füllgrad von  $0,14 \text{ Gew. -\%}$  sowie von  $0,82 \text{ W/mK}$  bei einem Füllgrad von  $0,68 \text{ Gew. -\%}$ . Die prozentuale Steigerung liegt hier bei 40 % bzw. 126 %.



**Abbildung 4.54: Thermische Leitfähigkeit von Aerographitkompositen in Abhängigkeit des Füllgrads nach einer Wärmebehandlung**

Nach der Wärmebehandlung bei 2000 °C ergaben sich thermische Leitfähigkeiten von 0,52 W/mK bei einem Füllgrad von 0,17 Gew.-% und von 0,67 W/mK bei 0,74 Gew.-%, was einer Verbesserung von 73 % und 123 % entspricht.

Eine eindeutige Korrelation zwischen Temperatur der Wärmebehandlung und thermischer Leitfähigkeit ist für diese Datenpunkte nicht gegeben. Dies kann jedoch auch im geringen Probenumfang begründet sein. Auffällig ist aber, dass sich nun eine Füllgradabhängigkeit zu ergeben scheint. In Abbildung 4.52 war diese nur bei vorheriger Kompression des Aerographits gegeben. Verfügt also das Aerographit über eine thermische Leitfähigkeit, die die des Epoxidharzes übersteigt, leitet mehr Füllstoff auch besser die Wärme, wie auch im Falle der elektrischen Leitfähigkeit.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurden mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften von Aerographit und Aerographit-Epoxidharzkompositen charakterisiert und diskutiert. Bei Aerographit handelt es sich um ein dreidimensional strukturiertes, schaumartiges Kohlenstoffmaterial. Es gliedert sich ein in eine große Vielfalt an Kohlenstoffaerogelen, die im letzten Jahrzehnt enorm an Forschungsinteresse gewonnen haben. Die Besonderheit des Aerographits liegt in seiner einzigartigen Morphologie, der geringen Dichte sowie dem templatbasierten Herstellungsverfahren. Ziel der Arbeit war es, die oben genannten Eigenschaften in Abhängigkeit von Aerographitdichte und -strukturvariante sowie Kompositfüllgrad zu verstehen.

Als Basis für die durchgeführten Untersuchungen wurden in Kapitel 2 die Grundlagen zur elektrischen und thermischen Leitfähigkeit kohlenstoffnanopartikelverstärkter Kunststoffe erarbeitet. Die Erzeugung einer elektrischen Leitfähigkeit in einem partikelverstärkten Kunststoff ist möglich, jedoch wird diese durch den Tunnelwiderstand, hervorgerufen durch eine zwei Partikel separierende Harzschicht, dominiert und begrenzt. Hinsichtlich der thermischen Leitfähigkeit ist der Einfluss des Harzes noch signifikanter, so dass sich nur bei sehr hohen Füllgraden überhaupt eine Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit ergibt. Außerdem wurden in Kapitel 2 die Eigenschaften zellulärer Materialien dargelegt sowie eine Literaturübersicht zu den Herstellungsverfahren verschiedenster Aerogele zusammengestellt.

In Kapitel 3 wurden alle angewandten Charakterisierungs- und Prüfmethoden beschrieben und ihr Funktionsprinzip erläutert. Zudem folgte die Darstellung der Probenpräparation. Aerographit wird mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf Basis eines Templates aus Zinkoxid hergestellt. Das Templat ist ein hochporöser Körper mit  $2 \text{ cm}^3$  Volumen bestehend aus mikrometergroßen, tetrapodenförmigen Partikeln, die teilweise miteinander versintert sind und so eine dreidimensionale, zusammenhängende Struktur bilden. Während der Gasphasenabscheidung werden mit Toluol als Kohlenstoffquelle graphitische Lagen auf der

---

Oberfläche des Templates abgeschieden, die die Tetrapodenstruktur übernehmen. Zeitgleich wird durch Hinzugabe von Wasserstoff in den Prozess das Templat zu metallischem Zink reduziert und verdampft, so dass am Ende die graphitische Hülle als genaues Abbild der Templatgeometrie verbleibt. Durch eine Veränderung der zugeführten Toluolmenge kann die Dicke der abgeschiedenen, graphitischen Wände angepasst werden. Somit ist die Herstellung von Aerographit mit verschiedenen Dichten möglich. In dieser Arbeit wurden Aerographitdichten von  $0,6 \text{ mg/cm}^3$  bis  $13,9 \text{ mg/cm}^3$  verwendet.

Nachdem elektrische und mechanische Eigenschaften für das reine Aerographit ermittelt worden sind, folgte die Weiterverarbeitung des Aerographits zu einem Aerographit-Epoxidharzkomposit. Das Aerographit wurde dazu in einem vakuumassistierten Prozess mit Epoxidharz infiltriert. Wie bei der Untersuchung von Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop gezeigt wurde, füllt das Harz sowohl die Zwischenräume zwischen den Tetrapoden als auch das Volumen innerhalb der Tetrapoden. Im Gegensatz zu partikelmodifizierten Epoxidkompositen, ergibt sich hier eine neuartige Kompositart mit zwei räumlich getrennten Harzvolumina sowie einer zusammenhängenden Füllerstruktur, ein sogenannter Durchdringungsverbund. Abhängig von der Dichte des infiltrierten Aerographits ergeben sich verschiedene Füllstoffanteile des Komposites. Diese bewegen sich zwischen 0,1 und 1,2 Gew.-% Aerographit.

Kapitel 4 stellt mit der Darstellung und Diskussion aller Ergebnisse den umfangreichsten Abschnitt dar. Alle Proben wurden nach ihrer Herstellung mittels Rasterelektronenmikroskopie und exemplarisch mittels Transmissionselektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Morphologie charakterisiert. Die Graphitqualität wurde außerdem mittels Raman-spektroskopie und thermogravimetrischer Analyse untersucht. Im Rasterelektronenmikroskop ist eine mit der Dichte ansteigende Wandstärke des Aerographits deutlich zu erkennen. Die einzelnen Tetrapodenarme erscheinen mit höherer Wandstärke deutlich steifer und weisen keine Elektronentransparenz mehr auf, während sie für geringe Dichten knittern und durchsichtig erscheinen. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnten die Tetrapodenwände bis auf einzelne Graphitlagen

aufgelöst werden. Hierbei wurde unabhängig von der Aerographitdichte ein nanokristalliner Aufbau des Graphits identifiziert. Die Länge einer graphitischen Lage beträgt nur wenige Nanometer. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie, bei der die Auswertung der Intensitäten des D- und G-Bandes auf eine hohe Defektdichte des Graphits hindeutet. Gleichzeitig konnten aber mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse hohe Oxidationstemperaturen des Aerographits von ungefähr 600 °C gemessen werden. Dies steht im Widerspruch zur Ramanspektroskopie und lässt vermuten, dass die einzelnen Graphitlagen wenig defektiert sind und die hohe D-Band-Intensität vor allem durch die kurze Länge der Graphitlagen entsteht. Ebenfalls war im Transmissionselektronenmikroskop ersichtlich, dass bei dickwandigem Aerographit teils teleskopartig ineinandergeschobene Tetrapodenarme auftreten. Zum Vergleich wurden einige Proben einer Wärmebehandlung oberhalb der Graphitisierungstemperatur unterzogen. Die D-Band-Intensität konnte damit signifikant gesenkt werden, ebenso stieg die Oxidationstemperatur um weitere 100 °C an. Ursächlich hierfür scheint die stark erhöhte kristalline Länge des Graphits zu sein, die im Transmissionselektronenmikroskop nachgewiesen wurde.

Nach der morphologischen Charakterisierung wurden anschließend die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des reinen Aerographits ermittelt. Es ergaben sich elektrische Leitfähigkeiten zwischen 0,15 S/m und 10,2 S/m je nach Aerographitdichte. Unter Kompression konnte ein starker Leitfähigkeitsanstieg verzeichnet werden. Daraus wurde geschlossen, dass die Leitfähigkeit vor allem durch die Anzahl an Verbindungsstellen zwischen den einzelnen Tetrapoden begrenzt wird. Die Steifigkeit des Aerographits wurde ebenfalls ausgewertet und korreliert linear mit der Aerographitdichte. Es wurden Werte von 0,08 kPa bis 67,8 kPa erreicht.

Für das Aerographitkomposit wurden elektrische, mechanische und thermische Eigenschaften untersucht. Ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit des Komposites mit der des Aerographits vor der Infiltration zeigt übereinstimmende Werte. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Aerographitstruktur durch die Infiltration keinen

---

Schaden nimmt. Resultierend hieraus wurden Komposite realisiert, deren elektrische Leitfähigkeit um Größenordnungen höher ist als es bei einer Partikelmodifikation des Harzes der Fall ist. Grund hierfür sind die durch den Durchdringungsverbund bereitgestellten, direkten, leitfähigen Netzwerkpfade. Der Tunnelwiderstand ist bei diesen Kompositen zu vernachlässigen. Dies wurde auch durch eine Messung der Impedanz nachgewiesen, die ein frequenzunabhängiges Verhalten aufwies.

Für Anwendungen in der Sensorik oder Zustandsüberwachung ist insbesondere die elektrische Widerstandsantwort des Komposites unter Belastung von Interesse. Unter quasistatischer Druckbelastung ergab sich für alle untersuchten Füllgrade ein qualitativ ähnlicher Widerstandsverlauf. Auffällig war bei diesem, dass charakteristische Punkte des Spannungs-Dehnungs-Diagramms sich exakt im Widerstandsverlauf widerspiegeln. Unter quasistatischer Zugbelastung ergab sich ein vom Füllgrad abhängiges Verhalten, wobei ein geringerer Füllgrad einen stärkeren Widerstandsanstieg zur Folge hatte. Für beide Lastarten wurden die Widerstandsantworten anhand phänomenologischer Modelle erklärt.

Um einen Einblick in die Schadenentwicklung des Netzwerkes während der Belastung zu bekommen, wurden zudem gestufte Zugversuche mit inkrementell ansteigender Maximaldehnung durchgeführt. Während das gering gefüllte Komposit schon nach ca. 0,4 % Dehnung erste bleibende Schäden aufweist, kann das mit dickwandigem Aerographit gefüllte Komposit Dehnungen bis etwa 2 % ohne Schädigung ertragen. Zudem wurden füllgradabhängige Widerstandsantworten gefunden, die entweder in Phase mit der Dehnung, um 180 ° gegenüber der Dehnung verschoben oder aber in Phase mit der Dehnung und mit einem zusätzlichen Widerstandsmaximum im Dehnungsminimum verlaufen. Durch zyklische Zugversuche bei unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten und mit Relaxationszeit während der Be- und Entlastung konnten viskoelastische Effekte im Aerographitnetzwerk als mögliche Ursache dieser Widerstandsantworten identifiziert werden.

Im weiteren Verlauf von Kapitel 4 wurden die Ergebnisse zur thermischen Leitfähigkeit vorgestellt. Wider Erwarten zeigt sich durch die Modifikation mit Aerographit nur eine geringe Verbesserung der

Wärmeleitfähigkeit gegenüber der des reinen Epoxidharzes. Dies wurde auf die geringe kristalline Länge der Graphitlagen in den Tetrapodenarmen, das geringe Vorkommen kovalenter Verbindungen zwischen den Tetrapoden und die verzweigte Tetrapodenform selbst zurückgeführt. Bestätigt werden konnte dies für die Ergebnisse zur elektrischen und thermischen Leitfähigkeit für wärmebehandeltes Aerographit. Durch die Nachgraphitisierung ist eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit um 181 % und der thermischen Leitfähigkeit von 126 % möglich.

Die Forschung und daraus resultierende Weiterentwicklung im Bereich poröser Kohlenstoffstrukturen schafft ein stetiges Potential für innovative Einsatzgebiete. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Steifigkeit von Aerographit über mehrere Größenordnungen durch Anpassung des Herstellungsprozesses oder Kompaktierung der Struktur möglich ist. Aerographit, sowohl als reines Aerographit als auch als Komposit, zeigt ein sehr sensitives, piezoresistives Verhalten, so dass der industrielle Einsatz als hochsensibler Belastungssensor denkbar wäre.

Die Modifikation von Kunststoffen erlaubt die gezielte Anpassung von deren Eigenschaften. Die Herstellung des Komposites aus Aerographit und Epoxidharz ist einfach durch Infiltration möglich. Der Nutzen der Modifikation mit Aerographit liegt dabei nicht in der mechanischen Verstärkung des Matrixmaterials, sondern vielmehr in der Implementierung funktionaler Eigenschaften. So können elektrische Leitfähigkeiten realisiert werden, die hoch genug sind, um in Anwendungen zur elektromagnetischen Abschirmung oder als Elektrodenmaterial Verwendung zu finden. Erste Untersuchungen in diesen Bereichen wurden bereits unternommen [225, 226] und eröffnen weitere potentielle Einsatzgebiete.

Für die Überführung in industrielle Anwendungen ist insbesondere eine Weiterentwicklung des Aerographits selbst notwendig. Zur weiteren Verbesserung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit ist vor allem eine Erhöhung der Anzahl an Sinterbrücken zwischen den Tetrapoden, also eine templatseitige Anpassung, anzustreben. Dadurch würde der Einsatz als leitfähiges Komposit in Anwendungen, in denen elektrische Ladung und Wärme abgeführt werden müssen, einfacher möglich.

---

Mit einer verbesserten Kontrolle über die Templatmorphologie kann eine höhere Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. Eine Weiterentwicklung der Template mit hierarchischer Schaumstruktur ist bereits Gegenstand aktueller Untersuchungen. Die Herstellung von Aerographit umfasste bisher den Labormaßstab. Für eine Anwendung im industriellen Maßstab ist eine Skalierung des Herstellungsprozesses erforderlich.

## 6 Literatur

- [1] Bordjiba, T.; Mohamedi, M.; Dao, L. H.: New Class of Carbon-Nanotube Aerogel Electrodes for Electrochemical Power Sources. *Advanced materials* 20 (2008), Heft 4, S. 815–819.
- [2] Bryning, M. B.; Milkie, D. E.; Islam, M. F. et al.: Carbon Nanotube Aerogels. *Advanced materials* 19 (2007), Heft 5, S. 661–664.
- [3] Chen, W.; Li, S.; Chen, C. et al.: Self-Assembly and Embedding of Nanoparticles by In Situ Reduced Graphene for Preparation of a 3D Graphene/Nanoparticle Aerogel. *Advanced materials* 23 (2011), Heft 47, S. 5679–5683.
- [4] Hu, H.; Zhao, Z.; Wan, W. et al.: Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels. *Advanced Materials* 25 (2013), Heft 15, S. 2219–2223.
- [5] Kim, K. H.; Oh, Y.; Islam, M. F.: Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue. *Nature Nanotechnology* 7 (2012), Heft 9, S. 562–566.
- [6] Li, J.; Li, J.; Meng, H. et al.: Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids. *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), Heft 9, S. 2934–2941.
- [7] Liang, H.-W.; Guan, Q.-F.; Chen, L.-F. et al.: Macroscopic-Scale Template Synthesis of Robust Carbonaceous Nanofiber Hydrogels and Aerogels and Their Applications. *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012), Heft 21, S. 5101–5105.
- [8] Lin, Y.; Ehlert, G. J.; Bukowsky, C. et al.: Superhydrophobic Functionalized Graphene Aerogels. *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (2011), Heft 7, S. 2200–2203.
- [9] Liu, D.; Shen, J.; Liu, N. et al.: Preparation of activated carbon aerogels with hierarchically porous structures for electrical double layer capacitors. *Electrochimica Acta* 89 (2013), S. 571–576.
- [10] Mikhalchan, A.; Fan, Z.; Tran, T. Q. et al.: Continuous and scalable fabrication and multifunctional properties of carbon nanotube aerogels from the floating catalyst method. *Carbon* 102 (2016), S. 409–418.
- [11] Mirzaei, M.; Hall, P. J.: Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries. *Electrochimica Acta* 54 (2009), Heft 28, S. 7444–7451.
- [12] Nardecchia, S.; Carriazo, D.; Ferrer, M. L. et al.: Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications. *Chemical Society reviews* 42 (2013), Heft 2, S. 794–830.
- [13] Ji, H.; Zhang, L.; Pettes, M. T. et al.: Ultrathin Graphite Foam. A Three-Dimensional Conductive Network for Battery Electrodes. *Nano Letters* 12 (2012), Heft 5, S. 2446–2451.

- 
- [14] Wang, B.; Li, X.; Luo, B. et al.: Pyrolyzed Bacterial Cellulose. A Versatile Support for Lithium Ion Battery Anode Materials. *Small* 9 (2013), Heft 14, S. 2399–2404.
- [15] Xiao, X.; Liu, P.; Wang, J. S. et al.: Vertically aligned graphene electrode for lithium ion battery with high rate capability. *Electrochemistry Communications* 13 (2011), Heft 2, S. 209–212.
- [16] Yu, L.; Shen, Y.; Huang, Y.: FeNC catalyst modified graphene sponge as a cathode material for lithium-oxygen battery. *Journal of Alloys and Compounds* 595 (2014), S. 185–191.
- [17] Wang, B.; Al Abdulla, W.; Wang, D. et al.: A three-dimensional porous LiFePO<sub>4</sub> cathode material modified with a nitrogen-doped graphene aerogel for high-power lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 8 (2015), Heft 3, S. 869–875.
- [18] Cai, X.; Gui, D.; Liu, J. et al.: Fast single mode microwave-assisted synthesis of porous carbon aerogel for supercapacitors. In: 2015 16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), Changsha, China, S. 214–217.
- [19] Fan, Z.; Yan, J.; Zhi, L. et al.: A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors. *Advanced materials* 22 (2010), Heft 33, S. 3723–3728.
- [20] Luan, F.; Wang, G.; Ling, Y. et al.: High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode. *Nanoscale* 5 (2013), Heft 17, S. 7984–7990.
- [21] Wang, Q.; Yan, J.; Xiao, Y. et al.: Interconnected porous and nitrogen-doped carbon network for supercapacitors with high rate capability and energy density. *Electrochimica Acta* 114 (2013), S. 165–172.
- [22] Wang, W.; Guo, S.; Lee, I. et al.: Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors. *Scientific reports* 4 (2014), S. 4452.
- [23] Ye, S.; Feng, J.: Self-Assembled Three-Dimensional Hierarchical Graphene/Polypyrrole Nanotube Hybrid Aerogel and Its Application for Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014), Heft 12, S. 9671–9679.
- [24] Ye, S.; Feng, J.; Wu, P.: Deposition of Three-Dimensional Graphene Aerogel on Nickel Foam as a Binder-Free Supercapacitor Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013), Heft 15, S. 7122–7129.
- [25] Maiyalagan, T.; Dong, X.; Chen, P. et al.: Electrodeposited Pt on three-dimensional interconnected graphene as a free-standing electrode for fuel cell application. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), Heft 12, S. 5286.
- [26] Wang, H.; Wang, G.; Ling, Y. et al.: High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene–nickel foam as anode. *Nanoscale* 5 (2013), Heft 21, S. 10283–10290.

- [27] Xie, X.; Ye, M.; Hu, L. et al.: Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012), Heft 1, S. 5265–5270.
- [28] Ren, L.; Hui, K. S.; Hui, K. N.: Self-assembled free-standing three-dimensional nickel nanoparticle/graphene aerogel for direct ethanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), Heft 18, S. 5689.
- [29] Yin, H.; Zhang, C.; Liu, F. et al.: Hybrid of Iron Nitride and Nitrogen-Doped Graphene Aerogel as Synergistic Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Functional Materials* 24 (2014), Heft 20, S. 2930–2937.
- [30] Qiu, B.; Xing, M.; Zhang, J.: Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown in situ on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014), Heft 16, S. 5852–5855.
- [31] Fan, Y.; Ma, W.; Han, D. et al.: Convenient recycling of 3D AgX/graphene aerogels (X = Br, Cl) for efficient photocatalytic degradation of water pollutants. *Advanced materials* 27 (2015), Heft 25, S. 3767–3773.
- [32] Han, W.; Zang, C.; Huang, Z. et al.: Enhanced photocatalytic activities of three-dimensional graphene-based aerogel embedding TiO<sub>2</sub> nanoparticles and loading MoS<sub>2</sub> nanosheets as Co-catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), Heft 34, S. 19502–19512.
- [33] Liu, W.; Cai, J.; Li, Z.: Self-Assembly of Semiconductor Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide (RGO) Composite Aerogels for Enhanced Photocatalytic Performance and Facile Recycling in Aqueous Photocatalysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3 (2015), Heft 2, S. 277–282.
- [34] Li, L.; He, S.; Liu, M. et al.: Three-dimensional mesoporous graphene aerogel-supported SnO<sub>2</sub> nanocrystals for high-performance NO<sub>2</sub> gas sensing at low temperature. *Analytical chemistry* 87 (2015), Heft 3, S. 1638–1645.
- [35] Liu, X.; Cui, J.; Sun, J. et al.: 3D graphene aerogel-supported SnO<sub>2</sub> nanoparticles for efficient detection of NO<sub>2</sub>. *RSC Advances* 4 (2014), Heft 43, S. 22601.
- [36] Wang, M.; Anoshkin, I. V.; Nasibulin, A. G. et al.: Modifying native nanocellulose aerogels with carbon nanotubes for mechanoresponsive conductivity and pressure sensing. *Advanced materials* 25 (2013), Heft 17, S. 2428–2432.
- [37] Kuang, J.; Liu, L.; Gao, Y. et al.: A hierarchically structured graphene foam and its potential as a large-scale strain-gauge sensor. *Nanoscale* 5 (2013), Heft 24, S. 12171–12177.
- [38] Mecklenburg, M.; Schuchardt, A.; Mishra, Y. K. et al.: Aerographite: ultra lightweight, flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance. *Advanced materials* 24 (2012), Heft 26, S. 3486–3490.
- [39] Arash, B.; Wang, Q.; Varadan, V. K.: Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites. *Scientific reports* 4 (2014), S. 6479.
- [40] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.; Fiedler, B. et al.: Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites –

---

A comparative study. *Composites Science and Technology* 65 (2005), 15-16, S. 2300–2313.

- [41] Fiedler, B.; Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. et al.: Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology* 66 (2006), Heft 16, S. 3115–3125.
- [42] Allaoui, A.: Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. *Composites Science and Technology* 62 (2002), Heft 15, S. 1993–1998.
- [43] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W.: Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites. A review. *Composites Science and Technology* 61 (2001), Heft 13, S. 1899–1912.
- [44] Schadler, L. S.; Giannaris, S. C.; Ajayan, P. M.: Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters* 73 (1998), Heft 26, S. 3842.
- [45] Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z.: A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* 69 (2009), Heft 10, S. 1486–1498.
- [46] Sandler, J.; Shaffer, M.; Prasse, T. et al.: Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer* 40 (1999), Heft 21, S. 5967–5971.
- [47] Sandler, J.; Kirk, J. E.; Kinloch, I. A. et al.: Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* 44 (2003), Heft 19, S. 5893–5899.
- [48] Kim, Y. J.; Shin, T. S.; Choi, H. D. et al.: Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon* 43 (2005), Heft 1, S. 23–30.
- [49] Biercuk, M. J.; Llaguno, M. C.; Radosavljevic, M. et al.: Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters* 80 (2002), Heft 15, S. 2767.
- [50] Moisala, A.; Li, Q.; Kinloch, I. A. et al.: Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology* 66 (2006), Heft 10, S. 1285–1288.
- [51] Choi, E. S.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L. et al.: Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Heft 9, S. 6034.
- [52] Novoselov, K. S.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306 (2004), Heft 5696, S. 666–669.
- [53] Bortz, D. R.; Heras, E. G.; Martin-Gullon, I.: Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites. *Macromolecules* 45 (2012), Heft 1, S. 238–245.
- [54] Wang, X.; Jin, J.; Song, M.: An investigation of the mechanism of graphene toughening epoxy. *Carbon* 65 (2013), S. 324–333.
- [55] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W. et al.: Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* 8 (2008), Heft 3, S. 902–907.
- [56] Fujii, M.; Zhang, X.; Xie, H. et al.: Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. *Physical review letters* 95 (2005), Heft 6, S. 65502.

- [57] Dai, H.; Wong, E. W.; Lieber, C. M.: Probing Electrical Transport in Nanomaterials. Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Science* 272 (1996), Heft 5261, S. 523–526.
- [58] Li, C.; Thostenson, E. T.; Chou, T.-W.: Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters* 91 (2007), Heft 22, S. 223114.
- [59] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.; Fiedler, B. et al.: Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer* 47 (2006), Heft 6, S. 2036–2045.
- [60] Hermann Haken, Hans C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006.
- [61] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. et al.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 1995.
- [62] Moore, J. W.; Stanitski, C. L.; Jurs, P. C.: *Principles of chemistry. The molecular science*. Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, Calif., 2010.
- [63] Edward Goodrich Acheson: *Edward Goodrich Acheson, a Pathfinder: Inventor, Scientist, Industrialist*. Acheson Industries, 1965.
- [64] Chung, D. D. L.: Review Graphite. *Journal of Materials Science* 37 (2002), Heft 8, S. 1475–1489.
- [65] Ohta, T.; Bostwick, A.; Seyller, T. et al.: Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science (New York, N.Y.)* 313 (2006), Heft 5789, S. 951–954.
- [66] Richards, B. P.: Relationships between interlayer spacing, stacking order and crystallinity in carbon materials. *Journal of Applied Crystallography* 1 (1968), Heft 1, S. 35–48.
- [67] B. Manoj, A. G Kunjomana: Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X Ray Diffraction Technique. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012 (2012), Heft 7, S. 3127–3134.
- [68] Humberto Fernandez-Moran: Single crystals of graphite and mica as specimen support for electron microscopy. *Journal of Applied Physics* 1960, Heft 31, S. 1840.
- [69] Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B.: Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews* 110 (2010), Heft 1, S. 132–145.
- [70] Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E.: Production, properties and potential of graphene. *Carbon* 48 (2010), Heft 8, S. 2127–2150.
- [71] Fang, X.-Y.; Yu, X.-X.; Zheng, H.-M. et al.: Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets. *Physics Letters A* 379 (2015), Heft 37, S. 2245–2251.
- [72] Ghosh, S.; Bao, W.; Nika, D. L. et al.: Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Materials* 9 (2010), Heft 7, S. 555–558.
- [73] Iijima, S.; Ichihashi, T.: Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 363 (1993), Heft 6430, S. 603–605.

- 
- [74] Lieber, C. M.; Odom, T. W.; Huang, J.-L. et al.: Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* 391 (1998), Heft 6662, S. 62–64.
- [75] Saito, Y.; Nishikubo, K.; Kawabata, K. et al.: Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge. *Journal of Applied Physics* 80 (1996), Heft 5, S. 3062.
- [76] Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H. et al.: Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 382 (1996), Heft 6586, S. 54–56.
- [77] Berber, S.; Kwon, Y. K.; Tomanek, D.: Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical review letters* 84 (2000), Heft 20, S. 4613–4616.
- [78] Ferrari, A. C.; Robertson, J.: Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 362 (2004), Heft 1824, S. 2477–2512.
- [79] Simmons, J. G.: Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Heft 6, S. 1793.
- [80] Galindo, B.; Alcolea, S. G.; Gómez, J. et al.: Effect of the number of layers of graphene on the electrical properties of TPU polymers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 64 (2014), S. 12008.
- [81] Khan, Z. H.; Husain, M.; Perng, T. P. et al.: Electrical transport via variable range hopping in an individual multi-wall carbon nanotube. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), Heft 47, S. 475207.
- [82] Li, Q. W.; Li, Y.; Zhang, X. F. et al.: Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers. *Advanced Materials* 19 (2007), Heft 20, S. 3358–3363.
- [83] Pipinys, P.; Kiveris, A.: Variable range hopping and/or phonon-assisted tunneling mechanism of electronic transport in polymers and carbon nanotubes. *Open Physics* 10 (2012), Heft 2.
- [84] Zhang, X.-W.; Pan, Y.; Zheng, Q. et al.: Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38 (2000), Heft 21, S. 2739–2749.
- [85] Ruschau, G. R.; Yoshikawa, S.; Newnham, R. E.: Resistivities of conductive composites. *Journal of Applied Physics* 72 (1992), Heft 3, S. 953–959.
- [86] Ma, P. C.; Kim, J.-K.; Tang, B. Z.: Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 67 (2007), Heft 14, S. 2965–2972.
- [87] Monti, M.; Rallini, M.; Puglia, D. et al.: Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 46 (2013), S. 166–172.

- [88] Kim, J.; Im, H.; Kim, J.-m. et al.: Thermal and electrical conductivity of Al(OH)<sub>3</sub> covered graphene oxide nanosheet/epoxy composites. *Journal of Materials Science* 47 (2012), Heft 3, S. 1418–1426.
- [89] Li, J.; Vaisman, L.; Marom, G. et al.: Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites. *Carbon* 45 (2007), Heft 4, S. 744–750.
- [90] Jović, N.; Dudić, D.; Montone, A. et al.: Temperature dependence of the electrical conductivity of epoxy/expanded graphite nanosheet composites. *Scripta Materialia* 58 (2008), Heft 10, S. 846–849.
- [91] Yue, L.; Pircheraghi, G.; Monemian, S. A. et al.: Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects. *Carbon* 78 (2014), S. 268–278.
- [92] Chandrasekaran, S.; Seidel, C.; Schulte, K.: Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite. Mechanical, electrical and thermal properties. *European Polymer Journal* 49 (2013), Heft 12, S. 3878–3888.
- [93] Xu, N.; Ding, J. W.; Xing, D. Y.: Electronic transport in outer-wall disordered carbon nanotube molecular devices. *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Heft 8, S. 83710.
- [94] Weißmantel, C.; Hamann, C.: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Barth, Heidelberg, 1995.
- [95] Han, Z.; Fina, A.: Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites. A review. *Progress in Polymer Science* 36 (2011), Heft 7, S. 914–944.
- [96] Volz, S.: *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*, Heft 118. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [97] Yang, K.; Gu, M.; Guo, Y. et al.: Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon* 47 (2009), Heft 7, S. 1723–1737.
- [98] Shenogina, N.; Shenogin, S.; Xue, L. et al.: On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters* 87 (2005), Heft 13, S. 133106.
- [99] Song, S. H.; Park, K. H.; Kim, B. H. et al.: Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization. *Advanced materials* 25 (2013), Heft 5, S. 732–737.
- [100] Song, Y. S.; Youn, J. R.: Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon* 43 (2005), Heft 7, S. 1378–1385.
- [101] Yavari, F.; Fard, H. R.; Pashayi, K. et al.: Enhanced Thermal Conductivity in a Nanostructured Phase Change Composite due to Low Concentration Graphene Additives. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), Heft 17, S. 8753–8758.

- 
- [102] Yu, A.; Ramesh, P.; Sun, X. et al.: Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet - Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites. *Advanced Materials* 20 (2008), Heft 24, S. 4740–4744.
- [103] Wang, S.; Tambraparni, M.; Qiu, J. et al.: Thermal Expansion of Graphene Composites. *Macromolecules* 42 (2009), Heft 14, S. 5251–5255.
- [104] Wang, Z.; Qi, R.; Wang, J. et al.: Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite. *Ceramics International* 41 (2015), Heft 10, S. 13541–13546.
- [105] Yu, C.; Shi, L.; Yao, Z. et al.: Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube. *Nano Letters* 5 (2005), Heft 9, S. 1842–1846.
- [106] Bruggeman, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* 416 (1935), Heft 7, S. 636–664.
- [107] Lewis, T. B.; Nielsen, L. E.: Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. *Journal of Applied Polymer Science* 14 (1970), Heft 6, S. 1449–1471.
- [108] Cheng, S. C.; Vachon, R. I.: The prediction of the thermal conductivity of two and three phase solid heterogeneous mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 12 (1969), Heft 3, S. 249–264.
- [109] Lorna J. Gibson, Michael F. Ashby: Cellular solids – structure and properties. Cambridge University Press, 1999.
- [110] Ashby, M. F.: The properties of foams and lattices. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 364 (2006), Heft 1838, S. 15–30.
- [111] Feng, Y.; Zheng, H.; Zhu, Z. et al.: The microstructure and electrical conductivity of aluminum alloy foams. *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003), Heft 1, S. 196–201.
- [112] Dharmasena, K. P.; Wadley, H. N. G.: Electrical Conductivity of Open-cell Metal Foams. *Journal of Materials Research* 17 (2002), Heft 03, S. 625–631.
- [113] Schuchardt, A.: On the Mechanical Modeling, Visco-Elasticity and Application of Aerographite, a 3D Carbon Nano-Material. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 2016.
- [114] Mecklenburg, M.: Ultra-hoch gefüllte und orientierte CNT- und 3D-vernetzte Aerographit Epoxidkomposite: Synthese, Herstellung und Eigenschaften. Dissertation, Technische Universität Hamburg, 2017.
- [115] Chen, Z.; Ren, W.; Gao, L. et al.: Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature materials* 10 (2011), Heft 6, S. 424–428.
- [116] Yavari, F.; Chen, Z.; Thomas, A. V. et al.: High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network. *Scientific Reports* 1 (2011), S. 166.

- [117] Li, N.; Chen, Z.; Ren, W. et al.: Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (2012), Heft 43, S. 17360–17365.
- [118] Chen, Z.; Xu, C.; Ma, C. et al.: Lightweight and Flexible Graphene Foam Composites for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding. *Advanced materials* 25 (2013), Heft 9, S. 1296–1300.
- [119] Pettes, M. T.; Ji, H.; Ruoff, R. S. et al.: Thermal Transport in Three-Dimensional Foam Architectures of Few-Layer Graphene and Ultrathin Graphite. *Nano Letters* 12 (2012), Heft 6, S. 2959–2964.
- [120] Yong, Y.-C.; Dong, X.-C.; Chan-Park, M. B. et al.: Macroporous and monolithic anode based on polyaniline hybridized three-dimensional graphene for high-performance microbial fuel cells. *ACS nano* 6 (2012), Heft 3, S. 2394–2400.
- [121] Cao, X.; Shi, Y.; Shi, W. et al.: Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small* 7 (2011), Heft 22, S. 3163–3168.
- [122] Singh, E.; Chen, Z.; Houshmand, F. et al.: Superhydrophobic Graphene Foams. *Small* 9 (2013), Heft 1, S. 75–80.
- [123] Ning, G.; Fan, Z.; Wang, G. et al.: Gram-scale synthesis of nanomesh graphene with high surface area and its application in supercapacitor electrodes. *Chemical Communications* 47 (2011), Heft 21, S. 5976.
- [124] Dong, X.; Cao, Y.; Wang, J. et al.: Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications. *RSC Advances* 2 (2012), Heft 10, S. 4364–4369.
- [125] Gui, X.; Wei, J.; Wang, K. et al.: Carbon nanotube sponges. *Advanced materials* 22 (2010), Heft 5, S. 617–621.
- [126] Chen, J.; Meng, F.; Gui, X. et al.: The application of a three dimensional CNT-sponge as the counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon* 50 (2012), Heft 15, S. 5624–5627.
- [127] Ge, X.; Yang, W.; Wang, J. et al.: Flexible carbon nanofiber sponges for highly efficient and recyclable oil absorption. *RSC Adv* 5 (2015), Heft 86, S. 70025–70031.
- [128] Chen, Y.; Zhang, X.; Yu, P. et al.: Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* 195 (2010), Heft 9, S. 3031–3035.
- [129] Chen, J.; Sheng, K.; Luo, P. et al.: Graphene Hydrogels Deposited in Nickel Foams for High-Rate Electrochemical Capacitors. *Advanced materials* 24 (2012), Heft 33, S. 4569–4573.
- [130] Zhou, M.; Lin, T.; Huang, F. et al.: Highly Conductive Porous Graphene/Ceramic Composites for Heat Transfer and Thermal Energy Storage. *Advanced Functional Materials* 23 (2013), Heft 18, S. 2263–2269.
- [131] Zhang, X.; Sui, Z.; Xu, B. et al.: Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), Heft 18, S. 6494–6497.

- 
- [132] Worsley, M. A.; Pauzauskie, P. J.; Olson, T. Y. et al.: Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010), Heft 40, S. 14067–14069.
- [133] Xu, Z.; Zhang, Y.; Li, P. et al.: Strong, Conductive, Lightweight, Neat Graphene Aerogel Fibers with Aligned Pores. *ACS nano* 6 (2012), Heft 8, S. 7103–7113.
- [134] Chen, W.; Yan, L.: In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale* 3 (2011), Heft 8, S. 3132–3137.
- [135] Qian, Y.; Ismail, I. M.; Stein, A.: Ultralight, high-surface-area, multifunctional graphene-based aerogels from self-assembly of graphene oxide and resol. *Carbon* 68 (2014), S. 221–231.
- [136] Barg, S.; Perez, F. M.; Ni, N. et al.: Mesoscale assembly of chemically modified graphene into complex cellular networks. *Nature Communications* 5 (2014), S. 5328.
- [137] Yin, H.; Zhao, S.; Wan, J. et al.: Three-Dimensional Graphene/Metal Oxide Nanoparticle Hybrids for High-Performance Capacitive Deionization of Saline Water. *Advanced Materials* 25 (2013), Heft 43, S. 6270–6276.
- [138] Wu, Z.-S.; Yang, S.; Sun, Y. et al.: 3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012), Heft 22, S. 9082–9085.
- [139] Li, X.; Yang, S.; Sun, J. et al.: Tungsten oxide nanowire-reduced graphene oxide aerogel for high-efficiency visible light photocatalysis. *Carbon* 78 (2014), S. 38–48.
- [140] Qiu, L.; Liu, J. Z.; Chang, S. L. et al.: Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nature Communications* 3 (2012), S. 1241.
- [141] Song, B.; Wu, Z.; Zhu, Y. et al.: Three-dimensional graphene-based composite for flexible electronic applications. *Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, 2015 IEEE 65th (2015), S. 1803–1807.
- [142] Chen, C.; Yang, Q.-H.; Yang, Y. et al.: Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane. *Advanced materials* 21 (2009), Heft 29, S. 3007–3011.
- [143] Chen, L.-F.; Huang, Z.-H.; Liang, H.-W. et al.: Bacterial-Cellulose-Derived Carbon Nanofiber@MnO<sub>2</sub> and Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Electrode Materials. An Asymmetric Supercapacitor with High Energy and Power Density. *Advanced materials* 25 (2013), Heft 34, S. 4746–4752.
- [144] Long, C.; Qi, D.; Wei, T. et al.: Nitrogen-Doped Carbon Networks for High Energy Density Supercapacitors Derived from Polyaniline Coated Bacterial Cellulose. *Advanced Functional Materials* 24 (2014), Heft 25, S. 3953–3961.
- [145] Liang, H.-W.; Guan, Q.-F.; Zhu, Z. et al.: Highly conductive and stretchable conductors fabricated from bacterial cellulose. *NPG Asia Materials* 4 (2012), Heft 6, S. e19.
- [146] Qie, L.; Chen, W.-M.; Wang, Z.-H. et al.: Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofiber Webs as Anodes for Lithium Ion Batteries with a Superhigh

- Capacity and Rate Capability. *Advanced Materials* 24 (2012), Heft 15, S. 2047–2050.
- [147] Wang, G.; Pan, C.; Wang, L. et al.: Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization. *Electrochimica Acta* 69 (2012), S. 65–70.
- [148] Zhu, C.; Han, T. Y.-J.; Duoss, E. B. et al.: Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nature Communications* 6 (2015), S. 6962.
- [149] Zhong, Y.; Zhou, M.; Huang, F. et al.: Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 113 (2013), S. 195–200.
- [150] Lu, X.; Nilsson, O.; Fricke, J. et al.: Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels. *Journal of Applied Physics* 73 (1993), Heft 2, S. 581.
- [151] Bock, V.; Nilsson, O.; Blumm, J. et al.: Thermal properties of carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 185 (1995), Heft 3, S. 233–239.
- [152] Klett, J.; Hardy, R.; Romine, E. et al.: High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams. Effect of precursor on structure and properties. *Carbon* 38 (2000), Heft 7, S. 953–973.
- [153] MatWeb: Touchstone CFOAM® 25 Structural Carbon Foam. Material Property Data.
- [154] Gallego, N. C.; Klett, J. W.: Carbon foams for thermal management. *Carbon* 41 (2003), Heft 7, S. 1461–1466.
- [155] Chen, X.; Eggers, P. K.; Slattery, A. D. et al.: Template-free assembly of three-dimensional networks of graphene hollow spheres at the water/toluene interface. *Journal of colloid and interface science* 430 (2014), S. 174–177.
- [156] Worsley, M. A.; Kucheyev, S. O.; Satcher, J. H. et al.: Mechanically robust and electrically conductive carbon nanotube foams. *Applied Physics Letters* 94 (2009), Heft 7, S. 73115.
- [157] Tang, Z.; Shen, S.; Zhuang, J. et al.: Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 49 (2010), Heft 27, S. 4603–4607.
- [158] Zou, J.; Liu, J.; Karakoti, A. S. et al.: Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel. *ACS nano* 4 (2010), Heft 12, S. 7293–7302.
- [159] Wu, Z.-Y.; Li, C.; Liang, H.-W. et al.: Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 52 (2013), Heft 10, S. 2925–2929.
- [160] Zhang, Q.; Xu, X.; Li, H. et al.: Mechanically robust honeycomb graphene aerogel multifunctional polymer composites. *Carbon* 93 (2015), S. 659–670.
- [161] Zhao, Y.-H.; Wu, Z.-K.; Bai, S.-L.: Study on thermal properties of graphene foam/graphene sheets filled polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 72 (2015), S. 200–206.

- 
- [162] Liu, X.; Li, H.; Zeng, Q. et al.: Electro-active shape memory composites enhanced by flexible carbon nanotube/graphene aerogels. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015), Heft 21, S. 11641–11649.
- [163] Wang, Z.; Shen, X.; Akbari Garakani, M. et al.: Graphene aerogel/epoxy composites with exceptional anisotropic structure and properties. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015), Heft 9, S. 5538–5549.
- [164] Jia, J.; Sun, X.; Lin, X. et al.: Exceptional electrical conductivity and fracture resistance of 3D interconnected graphene foam/epoxy composites. *ACS nano* 8 (2014), Heft 6, S. 5774–5783.
- [165] C. V. Raman: The molecular scattering of light, Heft 37. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, 1953.
- [166] Larkin, P.: *Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation.* Elsevier professional, s.l., 2011.
- [167] Joe Hodkiewicz: *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy.*
- [168] Jorio, A.: *Raman spectroscopy in graphene related systems.* Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [169] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. et al.: Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* 409 (2005), Heft 2, S. 47–99.
- [170] Tuinstra, F.: Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970), Heft 3, S. 1126.
- [171] Fateley, W. G.; McDevitt, N. T.; Bentley, F. F.: Infrared and Raman Selection Rules for Lattice Vibrations. *The Correlation Method.* *Applied Spectroscopy* 25 (1971), Heft 2, S. 155–173.
- [172] Mernagh, T. P.; Cooney, R. P.; Johnson, R. A.: Raman spectra of Graphon carbon black. *Carbon* 22 (1984), Heft 1, S. 39–42.
- [173] Beams, R.; Gustavo Cancado, L.; Novotny, L.: Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 27 (2015), Heft 8, S. 83002.
- [174] Miyata, Y.; Mizuno, K.; Kataura, H.: Purity and Defect Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy. *Journal of Nanomaterials* 2011 (2011), Heft 16, S. 1–7.
- [175] Jorio, A.; Martins Ferreira, E. H.; G., L. et al.: Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy. In: Mikhailov, S. (Hrsg.): *Physics and Applications of Graphene - Experiments.* InTech, 2011.
- [176] Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L.: Raman spectroscopy of carbon materials. Structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials* 2 (1990), Heft 5, S. 557–563.
- [177] Ferrari, A. C.; Robertson, J.: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61 (2000), Heft 20, S. 14095–14107.
- [178] Praver, S.; Nemanich, R. J.: Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362 (2004), Heft 1824, S. 2537–2565.

- [179] Lee, J.-U.; Yoon, D.; Kim, H. et al.: Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy. *Physical Review B* 83 (2011), Heft 8.
- [180] Shi, Z.; Lian, Y.; Liao, F. et al.: Purification of single-wall carbon nanotubes. *Solid State Communications* 112 (1999), Heft 1, S. 35–37.
- [181] Kuila, T.; Mishra, A. K.; Khanra, P. et al.: Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale* 5 (2013), Heft 1, S. 52–71.
- [182] Schönfelder, R.; Avilés, F.; Bachmatiuk, A. et al.: On the merits of Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis to assess carbon nanotube structural modifications. *Applied Physics A* 106 (2012), Heft 4, S. 843–852.
- [183] Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G. et al.: 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon* 41 (2003), Heft 13, S. 2585–2590.
- [184] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P. et al.: *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer US, Boston, MA, 2003.
- [185] Heine, B.: *Werkstoffprüfung*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2011.
- [186] Adelong, R., Kaps, S., Mishra Y.K., Claus, M., Preusse, T., Wolpert, C.: Elastisches Material mit einem auf Partikelebene durch Nanobrücken zwischen Partikeln überbrückten Porenraum, WO2011116751 A2.
- [187] Schulte, K.; Mecklenburg, M.: Kohlenstoffnanomaterial, D Patent 2014, DE 202012011892 U1.
- [188] Schulte K; Mecklenburg M: Carbon Nanomaterial, US Patent 2014, US 2014/0162001 A1, 2014.
- [189] Chen, Q.; Wang, S.; Peng, L.-M.: Establishing Ohmic contacts for in situ current–voltage characteristic measurements on a carbon nanotube inside the scanning electron microscope. *Nanotechnology* 17 (2006), Heft 4, S. 1087–1098.
- [190] Garlof, S.; Mecklenburg, M.; Smazna, D. et al.: 3D carbon networks and their polymer composites. Fabrication and electromechanical investigations of neat Aerographite and Aerographite-based PNCs under compressive load. *Carbon* (2016).
- [191] Garlof, S.; Fukuda, T.; Mecklenburg, M. et al.: Electro-mechanical piezoresistive properties of three dimensionally interconnected carbon aerogel (Aerographite)-epoxy composites. *Composites Science and Technology* 134 (2016), S. 226–233.
- [192] Liu, J.; Dunens, O. M.; Mackenzie, K. J. et al.: Postsynthesis microwave treatment to give high-purity multiwalled carbon nanotubes. *AIChE Journal* 54 (2008), Heft 12, S. 3303–3307.
- [193] Couteau, E.; Hernadi, K.; Seo, J. W. et al.: CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO<sub>3</sub> catalyst support for large-scale production. *Chemical Physics Letters* 378 (2003), 1-2, S. 9–17.

- 
- [194] Ge, C.; Lao, F.; Li, W. et al.: Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: efficacy of different pretreatment protocols for ICPMS spectroscopy. *Analytical chemistry* 80 (2008), Heft 24, S. 9426–9434.
- [195] Ambrosi, A.; Pumera, M.: The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties. *Nanoscale* 6 (2014), Heft 1, S. 472–476.
- [196] Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K. et al.: The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* 53 (2013), S. 38–49.
- [197] Kaniyoor, A.; Ramaprabhu, S.: A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances* 2 (2012), Heft 3, S. 32183.
- [198] Cui, P.; Lee, J.; Hwang, E. et al.: One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. *Chemical communications (Cambridge, England)* 47 (2011), Heft 45, S. 12370–12372.
- [199] Xia, Z. Y.; Giambastiani, G.; Christodoulou, C. et al.: Synergic Exfoliation of Graphene with Organic Molecules and Inorganic Ions for the Electrochemical Production of Flexible Electrodes. *ChemPlusChem* 79 (2014), Heft 3, S. 439–446.
- [200] Zhao, J.; Zhang, Y.; Su, Y. et al.: Structural improvement of CVD multi-walled carbon nanotubes by a rapid annealing process. *Diamond and Related Materials* 25 (2012), S. 24–28.
- [201] Moeller, H. W.: *Progress in polymer degradation and stability research*. Nova Science Publ, New York, NY, 2008.
- [202] Ma, S.; Liu, X.; Fan, L. et al.: Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin with high epoxy value and low viscosity. *ChemSusChem* 7 (2014), Heft 2, S. 555–562.
- [203] Woignier, T.; Reynes, J.; Hafidi Alaoui, A. et al.: Different kinds of structure in aerogels. Relationships with the mechanical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 241 (1998), Heft 1, S. 45–52.
- [204] Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; LeMay, J. D.: Organic aerogels. Microstructural dependence of mechanical properties in compression. *Journal of Non-Crystalline Solids* 125 (1990), 1-2, S. 67–75.
- [205] Sehaqui, H.; Zhou, Q.; Berglund, L. A.: High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology* 71 (2011), Heft 13, S. 1593–1599.
- [206] Saliger, R.; Bock, V.; Petricevic, R. et al.: Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Non-Crystalline Solids* 221 (1997), 2-3, S. 144–150.
- [207] Ku-Herrera, J. J.; Avilés, F.: Cyclic tension and compression piezoresistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic regimes. *Carbon* 50 (2012), Heft 7, S. 2592–2598.
- [208] Chandrasekaran, S.; Liebig, W. V.; Mecklenburg, M. et al.: Fracture, failure and compression behaviour of a 3D interconnected carbon aerogel

- (Aerographite) epoxy composite. *Composites Science and Technology* 122 (2016), S. 50–58.
- [209] Hu, N.; Karube, Y.; Arai, M. et al.: Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon* 48 (2010), Heft 3, S. 680–687.
- [210] Gojny, F. H.; Nastalczyk, J.; Roslaniec, Z. et al.: Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. *Chemical Physics Letters* 370 (2003), 5-6, S. 820–824.
- [211] Tran, T. Q.; Fan, Z.; Mikhanchan, A. et al.: Post-Treatments for Multifunctional Property Enhancement of Carbon Nanotube Fibers from the Floating Catalyst Method. *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016), Heft 12, S. 7948–7956.
- [212] Wichmann, M. H. G.; Buschhorn, S. T.; Gehrmann, J. et al.: Piezoresistive response of epoxy composites with carbon nanoparticles under tensile load. *Physical Review B* 80 (2009), Heft 24.
- [213] Zhang, R.; Deng, H.; Valenca, R. et al.: Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading. *Composites Science and Technology* 74 (2013), S. 1–5.
- [214] Kostopoulos, V.; Vavouliotis, A.; Karapappas, P. et al.: Damage Monitoring of Carbon Fiber Reinforced Laminates Using Resistance Measurements. Improving Sensitivity Using Carbon Nanotube Doped Epoxy Matrix System. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 20 (2009), Heft 9, S. 1025–1034.
- [215] Pham, G. T.; Park, Y.-B.; Liang, Z. et al.: Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing. *Composites Part B: Engineering* 39 (2008), Heft 1, S. 209–216.
- [216] Zhao, J.; He, C.; Yang, R. et al.: Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films. *Applied Physics Letters* 101 (2012), Heft 6, S. 63112.
- [217] Kim, Y.-J.; Cha, J. Y.; Ham, H. et al.: Preparation of piezoresistive nano smart hybrid material based on graphene. *Current Applied Physics* 11 (2011), Heft 1, S. S350–S352.
- [218] Meeuw, H.; Viets, C.; Liebig, W. V. et al.: Morphological influence of carbon nanofillers on the piezoresistive response of carbon nanoparticle/epoxy composites under mechanical load. *European Polymer Journal* (2016).
- [219] Ciselli, P.; Lu, L.; Busfield, J. J. et al.: Piezoresistive polymer composites based on EPDM and MWNTs for strain sensing applications. *e-Polymers* 10 (2010), Heft 1.
- [220] Cravanzola, S.; Haznedar, G.; Scarano, D. et al.: Carbon-based piezoresistive polymer composites. Structure and electrical properties. *Carbon* 62 (2013), S. 270–277.
- [221] La Vega, A. de; Sumfleth, J.; Wittich, H. et al.: Time and temperature dependent piezoresistance of carbon nanofiller/polymer composites under dynamic load. *Journal of Materials Science* 47 (2012), Heft 6, S. 2648–2657.

- 
- [222] Park, J.-M.; Kim, D.-S.; Kim, S.-J. et al.: Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nanotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique. *Composites Part B: Engineering* 38 (2007), 7-8, S. 847–861.
- [223] Anand, S. V.; Roy Mahapatra, D.: Quasi-static and dynamic strain sensing using carbon nanotube/epoxy nanocomposite thin films. *Smart Materials and Structures* 18 (2009), Heft 4, S. 45013.
- [224] Shabalín, I. L.: *Ultra-high temperature materials. A comprehensive guide and reference book.* Springer, Dordrecht, 2014.
- [225] Marx, J.; Wilhelmy, F.; Schepers, T. et al.: Hierarchical 3D carbon aerogel with incorporated Me/Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanoparticles for catalytic applications. eingereicht bei *Applied Catalysis A: General*.
- [226] Marx, J.; Garlof, S.; Beisch, H.; Fiedler, B.: Bio-inspired hierarchical structures for supercapacitors made by carbon replica process. in *Bearbeitung*.

# Anhang

## A1 Charakterisierung

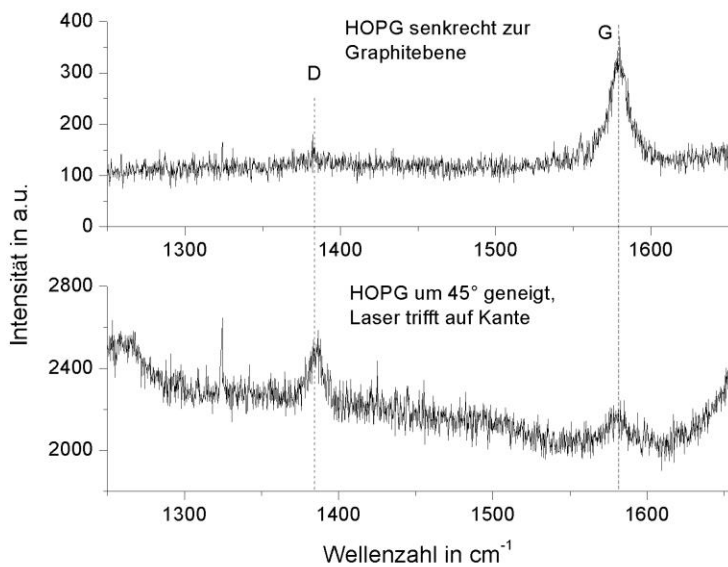


Abbildung A1.1: oben: Ramanspektrum von HOPG mit Ausrichtung senkrecht zum Laserstrahl, unten: Ramanspektrum von der um 45° geneigten Kante von HOPG

## A2 Ausgangsleitfähigkeit

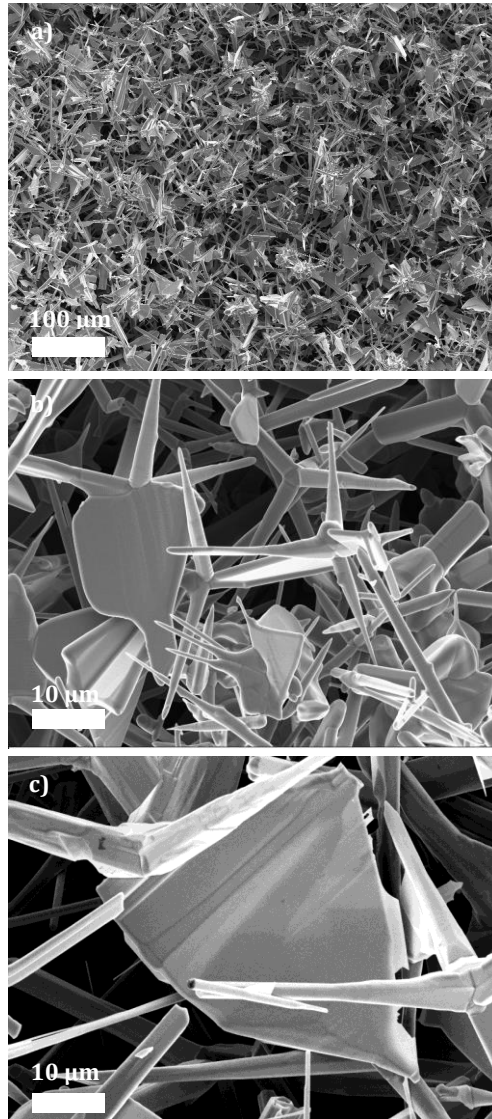


Abbildung A2.1: a) Übersichtsaufnahme eines ZnO-Templates mit vielen segelartigen Elementen, b)/c): Vergrößerte Ansichten von segelartigen Strukturen