

Gerichtete MWCNT/ Polypyrrol Hybride als Material für anisotrope Aktuatoren

Dem Promotionsausschuss der
Technischer Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademisches Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rar. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Thea Schnoor

aus

Barmstedt

2015

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Karl Schulte

Vorsitzender: Prof. Dr. Patrick Huber

Gutachter: Prof. Dr. Karl Schulte

Prof. Dr. Dominik Eder

Prof. Dr. Erica Lilleodden

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 2016

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

Impressum

Tutech Verlag

TUTECH INNOVATION GmbH
Harburger Schloßstraße 6-12
21079 Hamburg

Telefon: +49 40 76629-0
Fax: +49 40 76629-6559
E-Mail: verlag@tutech.de
www.tutechverlag.de

Nachdrucke, Vervielfältigungen, Speicherung oder Übertragung in
elektronische, optische, chemische oder mechanische Datenhaltungs- oder
Datenverwertungssysteme sind – auch auszugsweise – ohne ausdrückliche
schriftliche Genehmigung von TUTECH INNOVATION GmbH verboten.

Die Verwertung von Informationen aus „Gerichtete MWCNT/ Polypyrrol
Hybride als Material für anisotrope Aktuatoren“ zum Zweck der gewerblichen
Informationsvermittlung ist nicht zulässig.

Alle Rechte vorbehalten.
© TUTECH INNOVATION GmbH

1. Auflage Dezember 2016
ISBN 978-946094-12-8

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt denjenigen, die mit ihrem professionellen bzw. persönlichen Einsatz dafür gesorgt haben, dass diese Arbeit vollendet wurde. Insbesondere möchte ich folgenden Personen hierfür danken:

- Meinem Betreuer Prof. Dr. Karl Schulte, der mir sehr großes Vertrauen sowohl bei der Themenfindung als auch bei dessen Bearbeitung entgegen brachte. Des Weiteren möchte ich mich dafür bedanken, dass er mit großer Zuversicht und ohne Zweifel die Schwangerschaft und Geburt meiner beiden Kinder während der Promotionsphase als Selbstverständlichkeit angesehen und mich aktiv unterstützt hat.
- Meinen weiteren Gutachter Prof. Dr. Dominik Eder und Prof. Dr. Erica Lilleodden für die kritische Durchsicht und Begutachtung dieser Arbeit.
- Prof. Dr. Bodo Fiedler dafür, dass ich meine Forschungstätigkeit unter seiner Leitung beenden konnte.
- Sebastian Geier vom DLR Braunschweig für die gemeinsamen Stunden an seinem Messaufbau und für die Herstellung der Buckypaper.
- Dr. Wilfried Liebig für die vielen Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit, sowie für die vielen netten früh-morgendlichen Kaffeestunden.
- Meinen Institutskollegen und –studenten für die freundliche Arbeitsatmosphäre.
- Der DFG und dem DAAD für die Finanzierung der Projekte und meiner Auslandsaufenthalte.

Darüber hinausgehend und ohne den immensen Beitrag ihrer Hilfe beziffern zu können möchte ich mich bei meiner Familie bedanken: bei meiner Mutter und meiner Schwiegermutter für die regelmäßige und zuverlässige Betreuung der beiden Kleinen, bei meiner Schwester Linda und meinem Bruder Timm für die vielen pädagogischen Tipps und die schönen gemeinsamen Stunden und Ausflüge. Neben diesen sehr konkreten Hilfen möchte ich mich für die bestärkende Geisteshaltung aller bedanken, die dazu geführt hat, dass ich zu keinem Moment am Sinn und an der Vollendung dieser Arbeit gezweifelt habe.

Tiefe Zuneigung und Liebe empfinde ich für meinen Ehemann Torsten Schnoor, der mich während der gesamten Promotion unterstützt und stetig bestärkt hat. Die Wertschätzung, die er mir und meiner Arbeit entgegen gebracht hat und immer noch bringt, ist für mich unverzichtbar.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Herstellung vertikal und horizontal gerichteter Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT)/ Polypyrrol Hybride beschrieben und die richtungsabhängige Aktuation untersucht. Die für die Aktuation verantwortliche Komponente des Hybrids ist hierbei das Polypyrrol; bei geringen Potentialdifferenzen und Strömen wird das Polymer reversibel reduziert bzw. oxidiert. Dieser Vorgang wird begleitet vom Aus- bzw. Eindiffundieren solvatisierter Ionen aus der umgebenden Elektrolytlösung in die Polymermatrix, das Volumen des Polymers schwillt bzw. zieht sich zusammen. Da Polypyrrol bereits unter physiologischen Bedingungen aktiv ist, kann als möglicher Anwendungsfall bspw. die Verwendung als Mikroaktuators für implantierbare Mikrodosiersysteme mit einer Funktionsweise ähnlich derjenigen eines Schließmuskels beschrieben werden.

Die MWCNTs übernehmen im Hybrid die Rolle einer eingebetteten Elektrode und sorgen für eine gleichmäßige Ladungsverteilung. Gleichzeitig induzieren sie, bedingt durch ihre hohe Steifigkeit in Richtung des MWCNT Orientierung und durch ihre Nanostrukturierung, eine Richtungsabhängigkeit in die Aktuation des Hybrids. Die Kontraktion bzw. Dehnung parallel zur MWCNT Orientierung wird fast vollständig unterbunden.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Hybride dienen vertikal gerichtete Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT), die mittels Gasfluss CVD Prozess hergestellt werden. In einem mechanischen Umformvorgang können die vertikal orientierten MWCNTs unter gleichzeitiger Verdichtung in horizontal orientierte Buckypaper überführt werden. Anschließend wird in einer Elektropolymerisationsreaktion jedes einzelne der MWCNTs mit einer dünnen Schicht (~ 20 nm) Polypyrrol als aktives Polymer beschichtet. Die relative Orientierung der MWCNTs zueinander bleibt während der Beschichtung mit Polypyrrol erhalten. Zusätzlich zur Aktuation werden die mechanischen Eigenschaften der Hybride, insbesondere die Zug- und Drucksteifigkeiten, erfasst und die Hybride hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert.

Abstract

The present work describes the manufacturing of vertically and horizontally aligned Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT)/ Polypyrrole Hybrids and their direction dependent behavior when actuated. In these hybrids, the Polypyrrole component is responsible for the actuation; already at very low potential differences and currents the polymer can be oxidized and reduced reversibly. This redox-procedure is accompanied by a diffusion of solvated ions from the surrounding electrolyte and therefore, the volume of the polymer swells or contracts. Because Polypyrrole is active under physiological conditions, a possible application for such Hybrids would be to use them as micro-actuators for implantable micro-dosing systems, which has a working principle very similar to that of a compressor.

In the described Hybrids, the MWCNTs take over the role as an incorporated electrode and ensure an even distribution of charges. At the same time, they induce direction dependent actuation (or anisotropy in actuation) owing to their high stiffness along their main orientation direction and nanostructured shape. The contraction and elongation in the direction parallel to the main MWCNT orientation is almost completely deterred.

As a starting material for the manufacturing of the Hybrids, vertically aligned MWCNTs produced via gas flow CVD processes are used. Through a mechanical process, these vertically oriented MWCNTs can be transformed into horizontally aligned Buckypapers by densification. In a subsequent electrochemical polymerization process, each of these individual MWCNTs is coated with a very thin layer (~20 nm) of Polypyrrole. The relative orientation of the MWCNTs is preserved throughout the coating procedure. Apart from their actuation behaviour, the mechanical properties viz., tensile and compression stiffness and the electro-chemical properties of these composites are also investigated.

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 2 | GRUNDLAGEN | 4 |
| 2.1 | Kohlenstoffnanotubes | 4 |
| 2.1.1 | Vertikal gerichtete MWCNTs | 6 |
| 2.1.2 | Herstellung im Durchfluss Chemical Vapor Deposition Prozess | 7 |
| 2.2 | Polypyrrole | 11 |
| 2.2.1 | Elektropolymerisation von Polypyrrol | 12 |
| 2.3 | Nanokarbon-Hybride | 14 |
| 2.3.1 | MWCNT/ PPy Hybride | 15 |
| 2.4 | Aktuation von elektroaktiven Materialien | 17 |
| 2.4.1 | Aktuation von CNTs | 18 |
| 2.4.2 | Aktuation von Polypyrrol | 19 |
| 2.4.3 | Aktuation von MWCNT/ PPy Hybriden | 21 |
| 3 | EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG | 22 |
| 3.1 | Probenherstellung | 22 |
| 3.1.1 | Herstellung von gerichteten MWCNTs | 22 |
| 3.1.1.1 | Umformung gerichteter MWCNT Teppiche zu gerichtetem Buckypaper | 23 |
| 3.1.2 | Herstellung von gerichteten MWCNT/ PPy Hybrid – Strukturen | 24 |
| 3.2 | Analysemethoden | 25 |
| 3.2.1 | Elektronenmikroskopische Analyse | 25 |
| 3.2.2 | Raman Spektroskopie | 26 |
| 3.2.3 | Small-angle X-ray scattering (SAXS) | 26 |
| 3.2.4 | Elektrochemische Analyse | 28 |
| 3.2.4.1 | Zyclovoltametrie | 28 |
| 3.2.4.2 | Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) | 29 |
| 3.2.5 | Elektromechanische Analyse | 30 |
| 3.2.5.1 | Aktuation von horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybriden in der Zugprüfmaschine | 30 |
| 3.2.5.2 | Aktuation von vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybriden im Dilatometer | 31 |
| 3.2.6 | Mechanische Prüfung | 32 |
| 3.2.6.1 | Nanoindentation der vertikal gerichteten MWCNTs und MWCNT/ PPy Hybride | 32 |
| 3.2.6.2 | Zugprüfung der horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride | 33 |
| 4 | ERGEBNISSE | 34 |
| 4.1 | Gerichtete MWCNTs | 34 |
| 4.1.1 | Vertikal gerichtete MWCNTs | 34 |
| 4.1.2 | Horizontal gerichtete MWCNT Buckypaper | 42 |
| 4.2 | Gerichtete MWCNT/ PPy Hybride | 43 |
| 4.2.1 | Vertikal gerichtete MWCNT/ PPy Hybride | 43 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.2.2 | Horizontal gerichtete Buckypaper/ PPy Hybride | 54 |
| 4.3 | Aktuation gerichteter MWCNT/ PPy Hybride | 57 |
| 4.3.1 | Horizontal gerichtete MWCNT/ PPy Hybride in der Zugprüfmaschine | 57 |
| 4.3.2 | Vertikal gerichtete MWCNT/ PPy Hybride im Dilatometer | 59 |
| 5 | DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 62 |
| 5.1 | Beschreibung der Einzel-MWCNTs | 62 |
| 5.2 | Welligkeit und Orientierung der MWCNTs im Verbund | 64 |
| 5.2.1 | Vertikal gerichtete Strukturen | 64 |
| 5.2.1.1 | MWCNT-Teppich | 64 |
| 5.2.1.2 | MWCNT/ PPy Hybride | 66 |
| 5.2.2 | Horizontal gerichtete Strukturen | 67 |
| 5.2.2.1 | Buckypaper | 67 |
| 5.2.2.2 | Buckypaper/ PPy Hybride | 68 |
| 5.3 | MWCNT – Polypyrrol Wechselwirkung | 69 |
| 5.3.1 | Grenzfläche zwischen MWCNT und Polypyrrol | 69 |
| 5.3.2 | Konformation der Polypyrrol Kette | 71 |
| 5.4 | Elektrochemische Eigenschaften MWCNT/ PPy Hybride | 72 |
| 5.4.1 | Zyklovoltametrie | 72 |
| 5.4.2 | Impedanzspektroskopie | 73 |
| 5.5 | Mechanische Eigenschaften der MWCNT/ PPy Hybride | 73 |
| 5.5.1 | Nanoindentation an vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybriden | 75 |
| 5.5.2 | Zugprüfung an horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybriden | 78 |
| 5.6 | Elektromechanische Eigenschaften MWCNT/ PPy Hybride | 81 |
| 5.6.1 | Mechanismus der anisotropen Aktuation | 81 |
| a) | in einem reinen Polypyrrol Film | 81 |
| 5.6.2 | Horizontal gerichteter Buckypaper/ PPy Aktuator | 83 |
| 5.6.2.1 | Aktuationskraft und –dehnung | 84 |
| 5.6.2.2 | Ruhepotential und Arbeitsbereich | 85 |
| 5.6.2.3 | Vergleich von paralleler und senkrechter Aktuationskraft | 87 |
| 5.6.3 | Vertikal gerichteter MWCNT/ PPy Aktuator | 88 |
| 5.6.3.1 | Vergleich der senkrechten und parallelen Aktuationsdehnung | 89 |
| 5.6.4 | Orientierung der MWCNTs im Hybrid und anisotrope Aktuation | 90 |
| 5.6.4.1 | Horizontal gerichteter Buckypaper/ PPy Aktuator | 91 |
| 5.6.4.2 | Vertikal gerichteter MWCNT/ PPy Aktuator | 92 |
| 5.6.5 | Fazit aus der Diskussion zur Aktuation der Hybride | 94 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG | 98 |
| 7 | AUSBLICK | 100 |
| 8 | LITERATUR | 101 |

Abkürzungsverzeichnis

| <u>Symbol</u> | - | <u>Bezeichnung</u> |
|----------------|---|--|
| A ⁻ | - | Anion |
| Ag/AgCl | - | Silber/ Silberchlorid Elektrode |
| CNT | - | Carbonnanotube |
| CV | - | Cyclovoltammetrie |
| CVD | - | Chemical Vapor Deposition |
| CSM | - | Continous Stiffness Measurement |
| DWCNT | - | Double Walled Carbon Nanotube |
| EDX | - | energy dispersive X-ray spectroscopy |
| EIS | - | Electrochemical Impedance Spectroscopy |
| Fe | - | Eisen |
| FWHM | - | Full Width Half Maximum |
| KCl | - | Kaliumchlorid |
| M ⁺ | - | Kation |
| MWCNT | - | Multi Walled Carbon Nanotube |
| NHE | - | Normal Hydrogen Electrode |
| PPy | - | Polypyrrol |
| SAXS | - | Small Angle X-ray Scattering |
| SCE | - | Standard Calomel Electrode |
| SEM | - | Scanning Electron Microscopy |
| SWCNT | - | Single Walled Carbon Nanotube |
| Si | - | Silizium |
| TEM | - | Transmission Electron Microscopy |
| TGA | - | Thermisch Gravimetrische Analyse |
| TMWCNT | - | Thin Multi Walled Carbon Nanotube |
| wt% | - | Gewichtsprozent |
| XRD | - | X-ray diffraction (Röntgenbeugung) |

Formelzeichen

| <u>Symbol</u> | - | <u>Bezeichnung</u> | <u>Einheit</u> |
|---------------|---|---------------------|----------------|
| a | - | Amplitude | μm |
| A | - | Fläche | m ² |
| c | - | Konzentration | mol/L |
| C | - | Kapazität | F |
| D | - | Indenterdurchmesser | m |
| d | - | Dicke | m |
| E | - | E-Modul | MPa |
| E | - | Potential | V |
| f | - | Frequenz | Hz |

| | | | |
|----------------|---|-----------------------------------|------------------|
| f | - | Hermans Orientierungs Parameter | |
| F | - | Kraft | N |
| G | - | Schubmodul | MPa |
| I | - | Strom | A |
| I | - | Flächenträgheitsmoment | mm ² |
| L | - | Wellenlänge | μm |
| L _a | - | Breite des kristallinen Bereiches | μm |
| n | - | Stoffmenge | mol |
| N | - | Koordinationszahl | |
| Q | - | Ladung | C |
| R | - | elektrischer Widerstand | Ω |
| S | - | Steifigkeit | MPa |
| t | - | Zeit | s |
| T | - | Temperatur | °C |
| V _f | - | Volumenanteil | |
| w | - | Welligkeit | |
| Z | - | Impedanz | Ω |
| ε | - | Dehnung | % |
| ρ | - | Dichte | g/m ³ |
| λ | - | Wellenlänge | nm |
| ν | - | Querkontraktionszahl | |
| σ | - | mechanische Spannung | MPa |
| σ | - | Leitfähigkeit | S/m |
| ν_f | - | Volumenanteil Faser | |
| ν_m | - | Volumenanteil Matrix | |
| φ | - | Azimutalwinkel | ° |
| ϑ | - | Streuwinkel | ° |
| | - | parallel | |
| ⊥ | - | senkrecht | |

1 Einleitung

Der Begriff „Aktuator“ beschreibt eine spezielle Form des Wandler. Er besteht aus einem Aufbau, der in der Lage ist elektrische (oder thermische) Energie in mechanische Energie umzuwandeln.

Aktuatoren, die auf elektroaktivem Material wie z.B. CNTs und Polypyrrol basieren, werden auch mit dem Synonym „künstlicher Muskel“ (artificial muscle) bezeichnet. Dieser Vergleich soll aufzeigen, dass analog zum natürlichen Muskel die spezielle molekulare Struktur selbst die Änderung von Volumen oder Form verursacht und dass nicht, wie bei einem herkömmlichen Aktuator, mehrere Komponenten notwendig sind. In der Regel ist die Anregungsspannung gering ($\leq 1V$) und sie arbeiten unter physiologischen Bedingungen [1]. Das Anlegen einer geringen externen Potentialdifferenz führt zu einer Änderung des Oxidationszustandes des aktiven Materials (in dieser Arbeit: Polypyrrol). Zur Wiederherstellung der Ladungsneutralität diffundieren solvatisierte Ionen aus der umgebenden Elektrolytlösung in das aktive Material ein bzw. aus. Hierdurch schwillt bzw. zieht sich sein Volumen zusammen

Polypyrrol-Aktuatoren sind zahlreich in der Literatur beschrieben und finden bereits Anwendung in der Industrie [2–5]. Um die isotrope Volumenänderung in eine lineare Aktuation umzusetzen, wurden verschiedene Aktuatordesigns entwickelt. Meist wird in diesem Zusammenhang von einem „layer“-Aufbau berichtet, bei dem die Aktuation in eine Biegebewegung umgewandelt wird.

Eines der Hauptprobleme bei den makroskopischen Polypyrrol Aktuatoren ist deren geringe Zyklenstabilität. Diese ist bedingt durch seine moderate elektrische Leitfähigkeit, die dazu führt, dass bei Oxidation bzw. Reduktion kein einheitlicher Oxidationszustand erzeugt wird, sondern sich ein Gradient einstellt und sich somit das Volumen ungleichmäßig verändert. Es gibt verschiedene Ansätze um diesem Effekt entgegenzuwirken; die Einbettung einer leitfähigen Elektrode erscheint hierbei vielversprechend. Entsprechende Versuche dünne Metalldrähte oder -federn im Polypyrrol einzubringen, verbessern zwar zunächst die elektrische Leitfähigkeit, langfristig zeigt sich jedoch, dass es zu Ablösungen zwischen Polypyrrolschicht und Metalloberfläche kommt [6].

Die Hybridisierung des Polypyrrols mit Multi-Walled-Carbon Nanotubes (MWCNT) könnte daher das Mittel der Wahl sein. Die MWCNTs stellen auf der einen Seite eine große nanostrukturierte Oberfläche zur Verfügung, auf der anderen Seite ermöglichen die guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften der MWCNTs die Bildung einer dünnen, stabilen und leitfähigen Polypyrrolschicht. Es ist aufgrund der ähnlichen elektronischen Struktur (aromatisches System) von MWCNT und Polypyrrol von einer starken Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten auszugehen [7].

Ziel dieser Arbeit ist es daher, einen stabilen MWCNT/ Polypyrrol Hybrid mit einer Vorzugsorientierung der MWCNTs herzustellen und seine Aktuation (Dehnung und Kraft) in Abhängigkeit des Winkels zwischen MWCNT Orientierung und Prüfrichtung zu untersuchen.

Abbildung 1-1 zeigt einen Ausschnitt eines anisotropen MWCNT/ Polypyrrol Hybrids. Jedes MWCNTs ist mit einer dünnen Polypyrrolschicht umhüllt. Neben der globalen Vorzugsorientierung der MWCNTs (hier: 0°), die mit einem Pfeil gekennzeichnet ist, weisen die MWCNTs lokale Abweichung auf, die hier mit dem Begriff der

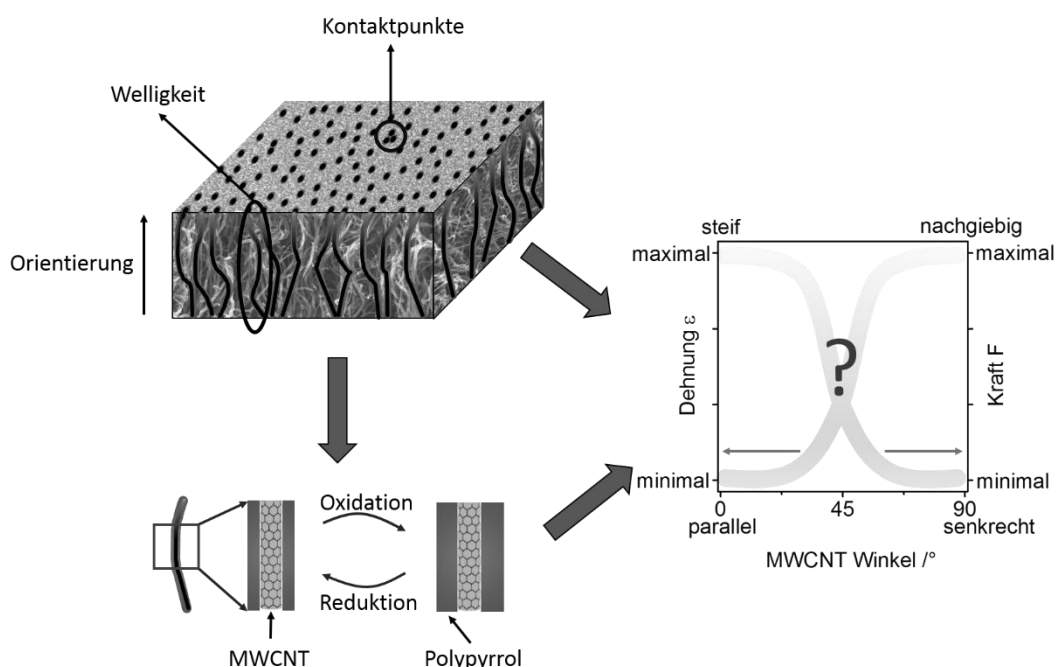


Abbildung 1-1: Anisotrope MWCNT/ Polypyrrol Hybrid Struktur und Aktuation.

„Welligkeit“ beschreiben wird. Die Welligkeit erhöht den effektiven MWCNT Durchmesser und befördert die Ausbildung von Kontaktpunkten. Diese Kontaktpunkte

beeinflussen maßgeblich die mechanischen und aktuatorischen Eigenschaften des Hybrids. Wird der MWCNT/ Polypyrrol Hybrid elektrisch kontaktiert, aktuiert nur das Polypyrrol als aktives Material und generiert durch die Volumenänderung eine messbare Dehnung bzw. Kraft. Grundsätzlich kann durch theoretische Überlegungen folgender Zusammenhang für die Aktuation der MWCNT/ Polypyrrol Hybride hergestellt werden: je steifer der Hybrid ist, desto geringer ist die Aktuationsdehnung und desto größer ist die bei Aktuation übertragene Kraft.

Bei dieser Arbeit handelt es sich um die Untersuchung einer Struktur-Eigenschaftsbeziehung. Zunächst wird die Herstellung einer nanostrukturierten Hybridstruktur bestehend aus den beiden Konstituenten MWCNT und Polypyrrol etabliert. Die Struktur wird hinsichtlich ihres Aufbaus charakterisiert; wobei insbesondere auf die Orientierung und Welligkeit der MWCNTs, sowie das Ausbilden von Kontaktpunkten eingegangen wird. Anschließend werden die anisotropen Eigenschaften am Beispiel der Materialsteifigkeit und der Aktuation aufgezeigt. Die bei Aktuation übertragbaren Dehnungen und Kräfte werden gemessen und mit den Struktureigenschaften und der Materialsteifigkeit in Bezug gesetzt.

2 Grundlagen

2.1 Kohlenstoffnanotubes

Kohlenstoffnanotubes (englisch Carbon Nanotubes, kurz CNT) sind eine von vielen Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs. Der prinzipielle Bindungsaufbau wird beschrieben durch die in die Ebene gerichtete σ -Bindung, die durch sp^2 Hybridorbitale entsteht und der nicht gerichteten π -Bindung. Diese wird durch die Überlappung der senkrecht auf der Kohlenstoffebene stehenden p-Orbitale gebildet und ist maßgeblich für die elektronischen Eigenschaften des CNTs verantwortlich, während die σ -Bindung die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Damit ein „Röhrchen“ entsteht, ist die Kohlenstoffebene des CNTs um eine imaginäre Achse „gewickelt“. Der Winkel, der zwischen der CNT Achse und der kristallographischen Orientierung der Kohlenstoffebenen aufgespannt wird und unter dem der Zusammenschluss der Ebenen erfolgt (Chiralwinkel), beeinflusst die elektronische Struktur des CNTs, so dass zwischen metallischen und halbleitenden CNTs unterschieden werden kann.

Besteht das CNT nur aus einer Kohlenstoffröhre, wird es als Single-Walled-CNT (SWCNT) bezeichnet. Ein aus zwei konzentrischen ineinander liegenden Kohlenstoffröhrchen gebildetes CNT ist ein Double-Walled-CNT (DWCNT), wenige (5-10) Kohlenstoffröhrchen werden als Thin-Multi-Walled CNT (TMWCNT) beschrieben und alle CNTs ab 10 Kohlenstoffröhrchen sind Multi-Walled-CNTs (MWCNT). Abbildung 2-1 zeigt exemplarisch die TEM Aufnahmen dreier CNTs im Querschnitt. Die dunklen Linien entstehen durch die graphitischen Kohlenstoffröhrchen, so dass ihre Anzahl zu 5 (Abbildung 2-1a), 2 (Abbildung 2-1b) bzw. 7 (Abbildung 2-1c) abgezählt werden kann.

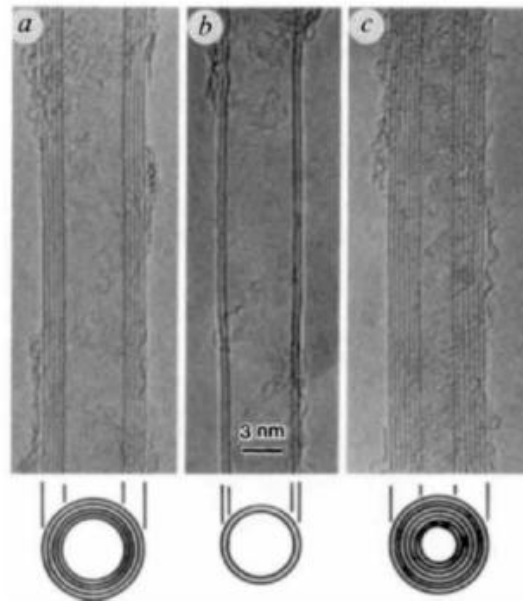


Abbildung 2-1: TEM Aufnahme und Schema mehrerer Kohlenstoffnanotubes mit unterschiedlichen Durchmessern und Anzahl an Kohlenstoffröhrchen [8].

Die Durchmesser für ein stabiles SWCNT sind begrenzt. Die untere Grenze liegt bei einem Durchmesser von 0,4 nm [9, 10]. Bei geringeren Durchmessern ist die Überlappung der sp^2 Hybridorbitale aufgrund der starken Krümmung der Kohlenstoffebene nicht ausreichend um eine stabile Bindung herzustellen. SWCNTs mit Durchmessern $\leq 5,1$ nm kollabieren aufgrund des hydrostatischen Drucks [11].

CNTs mit größeren Durchmessern bestehen daher faktisch immer aus mehreren Kohlenstoffröhrchen (MWCNT). Sie werden charakterisiert durch ihren inneren und äußeren Durchmesser sowie der Anzahl an Kohlenstoffröhrchen. Die makroskopischen Eigenschaften des einzelnen MWCNTs werden von der äußersten Schicht dominiert, die Interaktion zwischen den Kohlenstoffröhrchen ist gering. Unter Zugbelastung versagt das Einzel-MWCNT im äußersten Röhrchen mit einem anschließenden Abgleiten der inneren Röhrchen („sword-in-sheath“-Versagen) [12]. Der elektrische Widerstand zwischen den Kohlenstoffröhrchen ist um ein Vielfaches höher als innerhalb der Röhrchen, so dass bei einer Kontaktierung des äußeren Kohlenstoffröhrchens dieses die elektrischen Eigenschaften vorgibt [13].

Je nach Orientierung der einzelnen Kohlenstoffröhrchen zueinander können MWCNTs in *herringbone*, *concentric* und *bamboo* CNTs unterschieden werden. Bei den

concentric-MWCNT sind alle röhren sowohl parallel zueinander als auch zur Achsenmitte geordnet, bei den herringbone-MWCNT liegen sie nur noch parallel zueinander, aber nicht mehr parallel zur Achsenmitte vor und bei den bamboo-MWCNT handelt es sich streng genommen gar nicht mehr um Röhren, da periodische Unterbrechungen durch einzelne Kohlenstoffscheiben auftreten. Neben diesen Aufbauunterschieden sind weitere Defektstrukturen (Stone-Wals-Defekt, Einbau von Heteroatomen), die die Struktur und die Eigenschaften der CNT teilweise stark verändern, bekannt [14]. Für MWCNTs sind folgende mechanischen Kennwerte veröffentlicht: Zugfestigkeit 11 GPa – 63 GPa, E-Modul 270 GPa – 950 GPa [12, 15, 16], maximale Bruchdehnung 12 % - 13 % [17] . Die elektrische Leitfähigkeit einzelner MWCNTs beträgt bis zu 10^6 S/m [18] und liegt damit im Bereich von Metallen.

Die drei Hauptsynthesestrategien von CNTs sind die elektrische Lichtbogenentladung [19], die Laserverdampfung [20] und die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition (CVD) [21]. In einer elektrischen Lichtbogenentladung können große Mengen von relativ unreinem Material hergestellt werden, die Laserverdampfung produziert sehr reine CNTs, aber in geringen Mengen. Die CVD Methode ist im Vergleich zu den anderen Methoden energiesparend, liefert gute Ausbeuten und erzeugt vertikal gerichtete MWCNT.

2.1.1 Vertikal gerichtete MWCNTs

Für die spezielle Anordnung der vertikal gerichteten CNTs wurden in der Literatur verschiedene Begriffe geprägt. Die gebräuchlichsten sind „forest“ [22], „carpet“ [23] oder „array“ [24]. Mit diesen Begriffen soll zum einen die gerichtete vertikale Struktur mit einer Vorzugsorientierung der CNTs entlang der Substratnormalen verdeutlicht werden, zum anderen dient der Vergleich zu Alltagsworten auch dazu deutlich zu machen, dass es sich um eine heterogene Struktur handelt und wie in einem natürlichen „Wald“ lokale Abweichungen von der globalen Orientierung existieren. In diesem Zusammenhang wird meist von der Welligkeit („waviness“) der CNTs gesprochen [25]. Sie ändert sich über die Höhe des CNT-Teppichs und ist quantitativ

schwierig zu erfassen. Ab einer gewissen Höhe des CNT-Teppichs kann daher keine Aussage über die Länge der einzelnen CNTs getroffen werden. Die CNTs unterscheiden sich voneinander in ihrem Durchmesser, in der Anzahl ihrer Wände und ihren individuellen Defektstrukturen. Die Anzahl der CNTs pro Flächeneinheit variiert analog der Welligkeit mit der Höhe des Teppichs [26] und liegt je nach Synthesebedingungen zwischen 10^9 und 10^{13} CNT pro cm^2 [27, 28]. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit parallel zur CNT Orientierung ist um mehrere Faktoren größer als in senkrechter Richtung, die absoluten Werte hängen stark von der Qualität des CNT Teppichs ab [29, 30].

2.1.2 Herstellung im Durchfluss Chemical Vapor Deposition Prozess

Der Durchfluss Chemical Vapour Deposition Prozess (CVD) ist mit die effizienteste Methode größere Mengen vertikal gerichteter MWCNTs auf einer flächigen Oberfläche abzuscheiden [31]. Durch die gleichzeitige kontinuierliche Zufuhr der Kohlenstoffquelle (z.B. Toluol) mit dem hierin gelösten Katalysator (z.B. Ferrocen) erfordert der Produktionsprozess im Gegensatz zu den üblichen thermischen CVD Methoden [32] keine Vorbehandlung von Katalysator und Substrat. Durch Zusatz von stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (z.B. Acetonitril) oder Boraten (z.B. Triethylboran) können vertikal gerichtete stickstoff-und / oder bor-dotierte MWCNTs erzeugt werden, die sich in ihrer Struktur und in ihren physikalischen Eigenschaften von den nicht-dotierten MWCNT unterscheiden [33]. Die im CVD Prozess hergestellten CNTs weisen in der Regel einen Durchmesser von 30 nm – 50 nm mit einer Standardabweichung von ca. $\pm 10\%$ auf. Neben den CNTs entstehen zusätzlich amorpher Kohlenstoff und Kohlenstoff-Katalysatoragglomerate.

Der CVD Prozess findet in einer Argon / Wasserstoff Atmosphäre bei $700\text{ °C} - 800\text{ °C}$ statt. In den auf 200 °C vorgeheizten Gasstrom wird die Katalysator-Kohlstoffquellen Lösung (in dieser Arbeit: Ferrocen und Toluol) direkt verdampft und durch den Volumenstrom in die Reaktionszone gespült. Die vertikal gerichteten CNTs entstehen auf der Innenseite des Reaktionsrohrs (z.B. Quarzglas) und vorher eingebrachten Substraten (z.B. Saphir, Quarzglas, Si-Wafer).

Die Hauptfunktionen, die der Katalysator erfüllen muss, sind [34]:

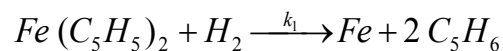
- (1) die Fragmentierung der gasförmigen kohlenstoffhaltigen Moleküle zu katalysieren,
- (2) die Diffusion der Kohlenstoff Intermediate und deren chemische Interaktion zu erlauben,
- (3) ein nanoskaliges Templat für die Nukleierung und das Wachstum der CNTs zur Verfügung zu stellen und
- (4) den CNT Rand aktiv zu halten.

Die Kohlenstoffquelle zerfällt in der Reaktionsatmosphäre und stellt hierbei die für das CNT Wachstum benötigten kohlenstoffhaltigen Precursor.

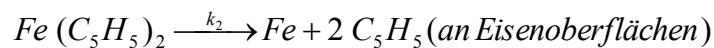
In einer vorgelagerten Gasphasenreaktion werden aus den Ausgangsedukten die reaktiven Komponenten gebildet. Aus diesen entstehen anschließend in Wechselwirkung mit dem Substrat die vertikal gerichteten CNTs.

Die Prozesse der Gasphasenreaktion am Beispiel des Ferrocen / Toluol Systems lassen sich wie folgt beschreiben:

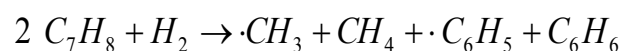
Ferrocen zerfällt in der globalen Reaktion zu



Eisennanopartikel, der Wasserstoff dient hierbei als Reduktionsmittel [35]. Die entstehenden Eisennanopartikel katalysieren den weiteren Zerfall von Ferrocen ($k_1 < k_2$) sowie die Entstehung der MWCNTs.



In der Reaktionszone des Reaktors fragmentiert das Toluol und bildet als Hauptprodukte Benzolringe und Methan bzw. Methylradikale.



Da Benzol bzw. das Benzylradikal extrem stabil sind, sind weitere Fragmentierungen unwahrscheinlich [36] [37].

Die Nukleierung und das CNT Wachstum beruhen auf einem komplizierten Wechselspiel von Kohlenstoffprecursor, Nanopartikel, Substrat und Temperatur [34].

Aus der Gasphase schlägt sich der Eisennanokatalysator auf der meist oxidischen Oberfläche des Wachstumssubstrat (z.B. Silizium-Wafer) nieder. Das Chemisorptionsverhalten hängt von der Struktur und der Größe des Nanopartikels als auch von der Oberflächenstruktur des Substrats ab und bewirkt, dass die elektronische Struktur des Katalysatorpartikels durch Ladungstransfer verändert wird. Des Weiteren erleichtert die chemische Interaktion zwischen Nanopartikel und Substrat die Diffusion einzelner Metallatome, so dass in der Folge Nanopartikel in das Substrat eintauchen (Bildung von Metallsiliciden) oder zu größeren Partikeln („Ostwald Ripening“) zusammen sintern können. Getrieben werden diese Prozesse durch das Bestreben die Oberflächenenergie des Systems zu minimieren. Unklarheit herrscht nach wie vor über den Aggregatzustand des Nanopartikels (flüssig oder kristallin). Für das Eisensystem wird meist eine metallische oder carbidische Struktur beschrieben.

Vorraussetzung für die Nukleierung eines CNTs ist die Fähigkeit des Katalysatorpartikels Kohlenstoff zu lösen, metastabile Carbide zu bilden und / oder durch oberflächen- bzw. bulk- Diffusion den gelösten Kohlenstoffatomen eine gewisse Mobilität zu verleihen. Welches Kohlenstoffintermediat genau im Katalysatorpartikel gelöst wird, ist noch unklar. Das Spektrum reicht von vereinzelt Kohlenstoffatomen bis zu Dimeren, kurzen Ketten und Ringen aus Kohlenwasserstoffen. Wenn die Kohlenstoffkonzentration die Löslichkeitsgrenze des Katalysatorpartikels überschritten hat, entsteht an seiner Oberfläche eine Kappe aus graphitischem Kohlenstoff. Dieser Vorgang konnte durch *in-situ* TEM Beobachtungen experimentell bestätigt werden [38].

Ist die stabile Kohlenstoffkappe auf dem Katalysatorpartikel entstanden, sorgt der kontinuierliche Nachschub an Kohlenstoffprecursor für die Bildung und Expansion von mehreren Graphenschichten. Das Katalysatorpartikel verbleibt zumindest in der Anfangsphase auf dem Substrat, so dass von einem „base-growth“ Mechanismus gesprochen wird. Dies kann durch gepulstes Wachstum bestätigt werden, bei dem die

Katalysator / Kohlenstoffzufuhr nach Unterbrechung neu gestartet wird. Durch Isotopenmarkierung konnte zweifelsfrei gezeigt werden, dass die neue CNT Schicht immer auf der Oberfläche des Substrats gebildet wird [39]. Im weiteren Verlauf des CNT Wachstums kann der Katalysator jedoch auch im CNT eingeschlossen werden, so dass am Ende der Reaktion eine gleichmäßige Eisenkonzentration mit erhöhter Konzentration an Ende und Spitze der CNT nachgewiesen werden kann [40].

Das gerichtete Wachstum von einzelnen CNTs zu einem CNT Teppich kann wie in Abbildung 2-2 in fünf Schritten beschrieben werden: Nukleierung, Selbstorganisation, konstantes Wachstum, Abklingen und Ende [26].

Zu Beginn des CVD Prozesses ist die Nukleierungsdichte für vertikal gerichtete CNTs noch nicht ausreichend, so dass sich zunächst eine Schicht weniger gut orientierter CNTs bildet, die sich aufgrund der Wachstumsrichtung der CNTs am Ende der Synthese an der Oberseite des Teppichs befindet. Mit Zunahme der Anzahl der CNTs pro Fläche nimmt die sterische Hinderung zwischen den einzelnen CNTs zu und es entstehen durch van-der-Waals Kräfte Kontaktpunkte, so dass die Expansionsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche verläuft [41]. Die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten jedes CNTs führen zu mechanischen Spannungen zwischen den einzelnen CNTs. Diese mechanische Kopplung beeinflusst vermutlich maßgeblich Welligkeit, Dichte und Qualität des CNT Teppichs [42]. Das Längenwachstum der CNTs stoppt abrupt. Die Wachstumsdauer wird begrenzt durch die Lebensdauer des Katalysatorpartikel [43], die je nach Synthesebedingungen sowohl von der Temperatur [44] als auch von der Zusammensetzung der Gasphase abhängig ist. Bei sehr dichten CNT Teppichen ist die Diffusion der gasförmigen Reaktanden behindert, welches ebenfalls zum Wachstumsstopp führt [45].

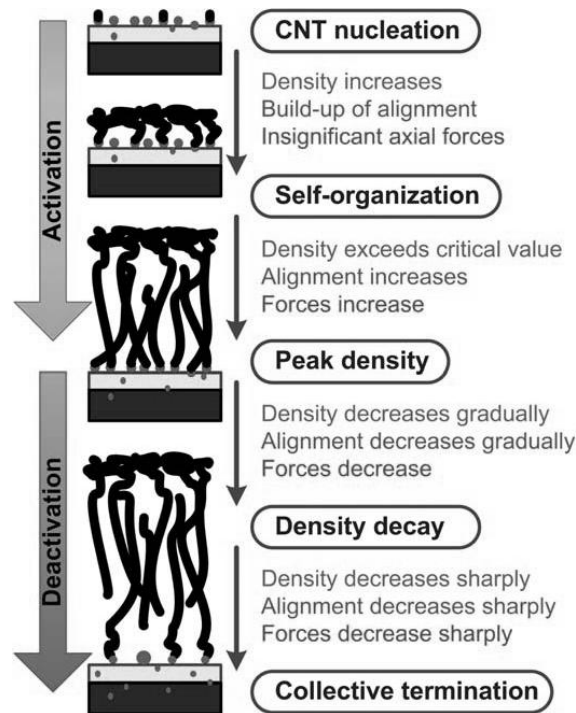


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses einer vertikal gerichteten CNT Struktur [42].

2.2 Polypyrrole

Polypyrrol (PPy) gehört zur Klasse der elektrisch und ionisch leitfähigen Polymeren („synthetische Metalle“). Die Leitfähigkeit wird durch die polykonjugierte Struktur des π -Elektronensystems verursacht und erreicht im dotierten Zustand Werte von 1 bis 10^5 Scm^{-1} . Polypyrrol kann verschiedene Oxidationszustände annehmen, die Elektroneutralität wird durch das Einlagern von Gegenionen aus der Elektrolytlösung hergestellt. Eine der wichtigsten Eigenschaften von Polypyrrol ist seine hohe Kapazität. Sie entsteht bei elektrischer Kontaktierung, wie bei jedem elektrisch leitfähigen Material, durch Ladungstrennung an der Elektroden/- Elektrolyt Grenzfläche (Helmholtz-Doppelschicht) und durch die reversiblen Änderung des Oxidationszustands (pseudo-kapazitives Verhalten). Die Degradation von Polypyrrol setzt abhängig von der Art des Gegenanion bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ – $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Je nach Synthesebedingungen und Oxidationszustand variiert die Zugfestigkeit zwischen 8 MPa und 100 MPa. Die maximale Dehnung liegt bei 2 % - 8 % und der E-Modul

schwankt zwischen 0,1 GPa und 4 GPa, wobei das Polypyrrol spontan ohne nennenswerte plastische Verformung versagt [46].

Das Pyrrol wird in einer radikalischen Polymerisationsreaktion zu Polypyrrol umgesetzt, die aktiven Radikalzwischenstufen können durch Zugabe eines Oxidationsmittels in oder durch Anlegen eines elektrischen Potentials an eine Monomerlösung erzeugt werden

2.2.1 Elektropolymerisation von Polypyrrol

Die Elektropolymerisation von Pyrrol zu Polypyrrol wurde Ende der 1960iger von Dall'Olio et al. [47] entwickelt. Sie basiert auf der Tatsache, dass das Pyrrol Monomer ein höheres Oxidationspotential aufweist als die Dimeren bzw. Oligomeren. Die Bildung und die Oxidation des Polymers sind zeitgleich ablaufende Prozesse und werden von der Einlagerung der Gegenionen aus der Elektrolytlösung begleitet. Für die Polymerisation werden 2 C mol^{-1} benötigt, zusätzlich werden zwischen $0,1 \text{ C}$ und $0,7 \text{ C mol}^{-1}$ für die Oxidation des Polypyrrols verbraucht. Das Dotierungslevel (Anzahl der Gegenionen pro Monomereinheit) schwankt je nach Art des Gegenions und der Herstellungsparameter zwischen 0,1 und 0,5 [48, 49]. Das durch die Dotierung entstandene konjugierte Elektronensystem ist anhand der Skelettformel von Polypyrrol in Abbildung 2-3 gezeigt.

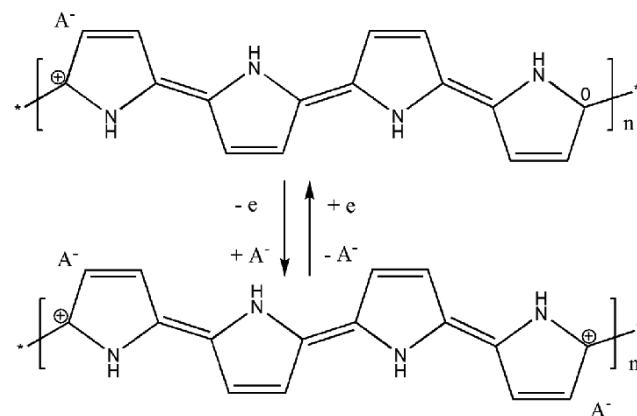


Abbildung 2-3: Skelettformel von Polypyrrol

Das Polypyrrol entsteht als dünne Beschichtung auf der Anode und kann in verschiedenen Prozessführungen hergestellt werden. Die in dieser Arbeit gewählte Methode ist die potentiostatische Coulometrie, bei der das Potential an der Arbeitselektrode (Anode) konstant gehalten und der Stromfluss gemessen wird. Die mechanischen, elektrochemischen und morphologischen Eigenschaften des PPy-Films hängen von den Herstellungsbedingungen, wie dem verwendeten Lösungsmittel, der Temperatur, dem pH-Wert, der Konzentration des Monomers und der Art und Konzentration des Elektrolyten ab [50].

Auf den Polymerisationsmechanismus soll hier nur kurz eingegangen werden, für eine ausführlichere Beschreibung sei auf [51] verwiesen. In der ersten Reaktionsphase wird das Pyrrol Monomer zu einem Radikal Kation oxidiert, das ungepaarte Elektron ist über die gesamte Ringstruktur mit einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit am α -Kohlenstoffatom delokalisiert. Im zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Dimerisierung von zwei Radikal-Kationen und die Abspaltung von zwei Protonen. Das Dimer besitzt ein größeres konjugiertes Elektronensystem und daher ein niedrigeres Oxidationspotential als das Monomere. Die Kette wächst, indem neu entstandene Radikal-Kationen an Oligomere Radikal-Kationen addiert werden.

Die Löslichkeit nimmt mit Anzahl der Monomereinheiten ab, so dass sich ab einem bestimmten Polymerisationsgrad ein nicht löslicher schwarzer Film auf der Arbeitselektrode bildet. Die Polypyrrol-Ketten sind in Schichten planar, aber ungeordnet zur Filmoberfläche angeordnet [52]. Kettenverzweigungen können über die β -Position des aromatischen Ringes erfolgen, die Synthese bei Raumtemperatur resultiert in einem Verzweigungsgrad von ca. 20 % [53]. Im Abstand zwischen den Schichten (0,341 nm) werden die Gegenanionen eingelagert.

2.3 Nanokarbon-Hybride

Während die Verwendung von nanoskaligen Kohlenstoffen als Nanofüllstoff in einer Matrix, z.B. einer Polymermatrix (klassische Nanokomposite), bereits seit zwei Jahrzehnten intensiv untersucht wird, ist die Beschichtung derselben mit einer wenige Nanometer dicken Matrixschicht ein relativ neues Forschungsfeld. Für sie wurde von Eder [54] der Begriff der *Nanohybride* geprägt. Abbildung 2-4 zeigt schematisch die Unterschiede auf. Werden Nanofüller und Matrixmaterial mechanisch vermischt, entsteht ein Nanokomposit. Der Füller oder Füllstoff ist statistisch hierin verteilt. Im Gegensatz hierzu ist bei einem Nanohybrid der Nanofüller mit der zweiten Komponente beschichtet. Das im Nanokarbon-Hybrid verwendete Matrixmaterial hat zusätzliche aktive Eigenschaften und kann aus halbleitenden, keramischen, metallischen und polymeren Materialien bestehen [55], so dass beim Nanohybrid die funktionalen Eigenschaften [56] von Interesse sind, während die Nanokomposite als Strukturmaterialien verwendet werden.

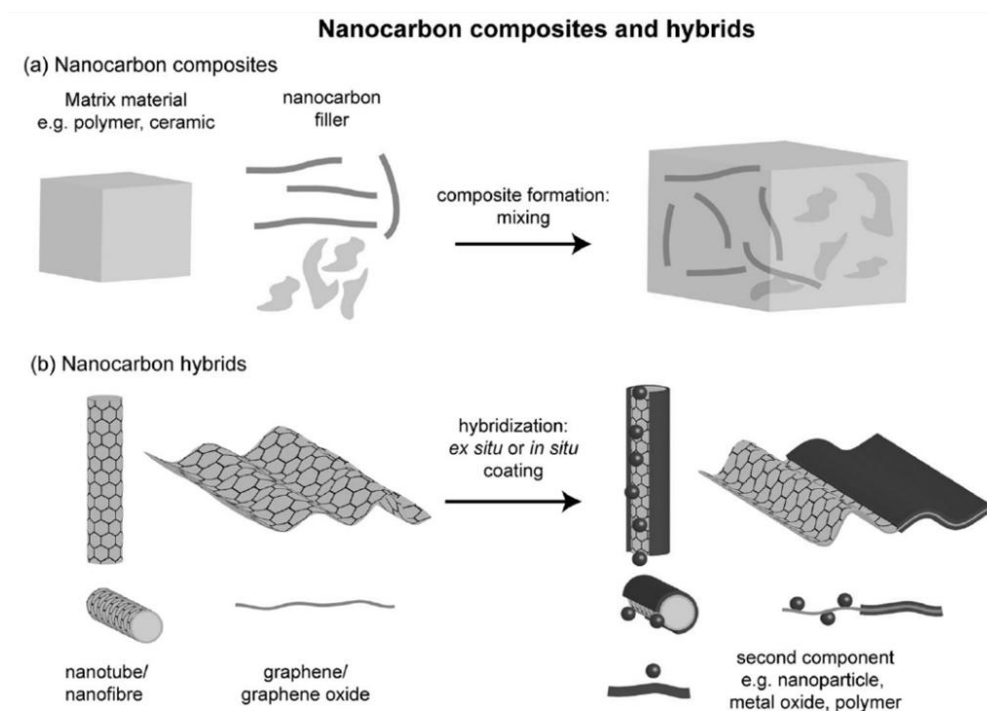


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Unterschiede zwischen a) Nanokarbon Kompositen und b) Nanokarbon Hybriden [55].

Ein Vergleich der Schlüsseleigenschaften in Tabelle 2-1 verdeutlicht die Unterschiede:
Tabelle 2-1 Nanokomposite und Nanohybride im Vergleich [55]

| | Nanokomposite | Nanohybrid |
|-----------------|--|---|
| Zusammensetzung | Geringer (0.1-5 wt%) Anteil an Nanokarbon dispergiert in der Polymermatrix | Nanokarbon und funktionales Polymer mit ähnlichen Gewichtsanteilen |
| Herstellung | Mechanisches Vermischen oder Dispergieren | <i>Ex-situ</i> Beschichtung oder <i>in-situ</i> Wachstum einer Komponente auf der anderen |
| Wechselwirkung | Individuelle Eigenschaften der Einzelkomponenten | Individuelle Eigenschaften der Einzelkomponenten plus verbesserter Energie-/Ladungstransfer |
| Verwendung | Verbesserung von mechanischen/ elektrischen Eigenschaften | Katalyse, Kondensator, Batterie, Sensor, Aktuator |

Die vergleichbaren Gewichts- bzw. Volumenanteile beider Konstituenten im Nanohybrid ergeben eine hohe spezifische Oberfläche der aktiven Komponente und führen gleichzeitig zu einer großen Grenzfläche zwischen Nanokarbon und Beschichtung. Bei der Herstellung dieser Hybride werden die Nanokarbon-Partikel meist vorgelegt und nachträglich (*ex-situ*) mit der zweiten Komponente beschichtet, so dass bereits während der Beschichtung durch den Substrat-Effekt des Nanokarbon-Partikels Struktur und Eigenschaften des Nanopartikels verändert werden. Die große Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten ermöglicht den Energie- und Ladungstransfer (via Excitonen/ Elektronen). Die räumliche Distanz beeinflusst die Art und Weise des Transfers.

2.3.1 MWCNT/ PPy Hybride

Die Beschichtung von CNTs mit einer dünnen Schicht Polypyrrol wurde bereits vielfach in der Literatur beschrieben [57–60]. In den meisten Studien wird das CNT/ PPy Hybridmaterial als dreidimensionales Netzwerk auf der Oberfläche einer

Elektrode immobilisiert und seine elektrochemischen Eigenschaften mit Hinblick auf eine Anwendung als Kondensator charakterisiert [61–63]. Sowohl die Kapazität als auch die Kinetik des Lade- und Entladeprozesses kann durch diese Werkstoffkombination verbessert werden, so dass die Eigenschaften des Hybridmaterials diejenigen der Einzelkomponenten (CNT und PPy) übertrifft und daher von einem synergistischen Effekt zwischen CNT und PPy gesprochen wird. Dieser begründet sich durch Struktur- und Eigenschaftseffekte.

Der Struktureffekt beruht darauf, dass die CNTs ein nanostrukturiertes Templat (dreidimensionales Netzwerk/ gerichtetes Array) für die Abscheidung weniger nm dicker Schichten von PPy zur Verfügung stellen. Je dünner die Dicke der PPy Schicht ist, desto schneller können die bei der Redoxreaktion eingebrachten Ladungen ausgeglichen werden und die Kinetik der Elektrodenreaktion beschleunigt sich [64]. Gleichzeitig stabilisieren die CNTs durch ihre guten mechanischen Eigenschaften die Hybride, so dass sie erst handhabbar werden. Die besondere Oberflächenchemie der CNTs erhöht den kristallinen Anteil und damit die elektrische Leitfähigkeit im PPy.

Darüberhinausgehend kann durch die Hybridisierung mit CNTs das Potentialfenster für eine gute elektrische Leitfähigkeit des PPy vergrößert werden. Die CNTs dienen als eingebettete Elektrode und sorgen für elektrische Leitfähigkeit des PPy auch im reduzierten Zustand. Zwischen CNT und PPy konnte ein intensiver Ladungstransfer experimentell bestätigt werden, in dessen Folge sich das PPy Dotierungslevel und die Elektronendichte in der π -Bindung des CNTs erhöhen [65].

2.4 Aktuation von elektroaktiven Materialien

Der vorherrschende Mechanismus für die Aktuation ähnelt sich für alle elektroaktiven Materialien. Durch Anlegen eines elektrischen Potentials wird Ladung auf das Material aufgebracht, die durch das Eindiffundieren von (solvatisierten) Gegenionen aus dem Elektrolyt ausgeglichen wird, wodurch sich das Probenvolumen verändert. Der Einsatz dieser Materialien erfordert daher immer eine Art von Lösungsmittel oder ionischer Flüssigkeit, da die Ionenbeweglichkeit im Festkörperelektrolyten sonst den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Je nach Aktuator-Design wird die Volumenänderung in eine lineare oder eine Biegebewegungen umgesetzt. Der am häufigsten verwendete Aktuatoraufbau ist der Layer Aufbau [6]. Bei einem Bilayer (unimorph) Aktuator (s. Abbildung 2-5a) wird das aktive Material hierbei als Film auf eine zweite elektrochemisch inerte Schicht (z.B. Klebeband) aufgebracht und in die Elektrolytlösung getaucht. Die aktive Schicht wird elektrisch kontaktiert und der Aktuator biegt sich. Bei einem Trilayer (bimorph) Aufbau (s. Abbildung 2-5b) wird auf beide Seiten der Inertschicht ein aktiver Film aufgebracht; die eine Seite dient als Arbeits- die andere als Gegenelektrode. Der Aktuator führt ebenfalls eine Biegebewegung aus.

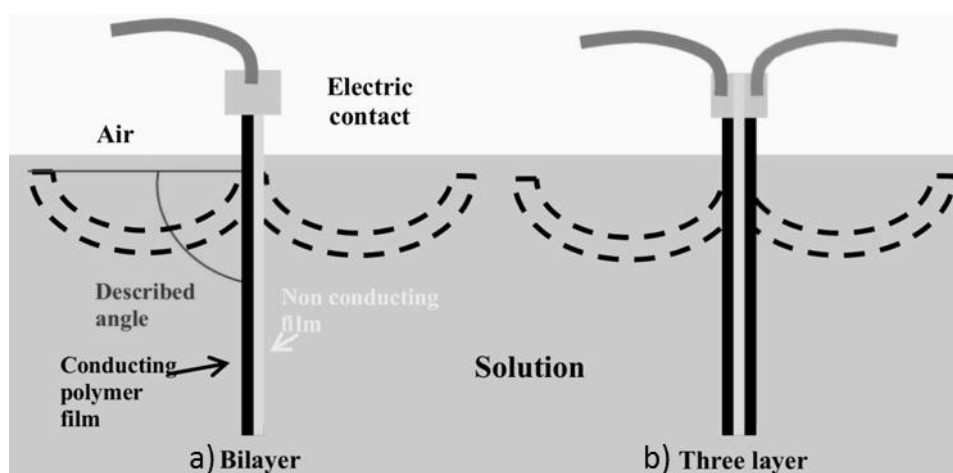


Abbildung 2-5: a) Bilayer und b) Trilayer Aufbau eines elektrochemischen Aktuator [128].

Der einfachste Fall für eine lineare Bewegung ist ein freistehender aktiver Film, der kontaktiert und in ein Elektrolytbad eingetaucht wird. Als Aktuationsdehnung wird die Ausdehnung in Längsrichtung (in-plane) gemessen, obwohl eine Aktuation gleichmäßig in alle drei Raumrichtungen stattfindet. Diese Art des Aktuatoraufbaus ist jedoch nur über wenige Zyklen stabil.

Grundsätzlich fehlt diesen „künstlichen Muskeln“ eine Vorzugsorientierung analog den Muskelfasern, so dass im Falle der Aktuation immer das gesamte Volumen größer oder kleiner wird. Wünschenswert wäre jedoch eine Dehnung oder Längung fast ausschließlich in eine Raumrichtung. Die Effizienz, mit der elektrische Energie in eine gerichtete Dehnung oder Kontraktion umgesetzt werden kann, ist dadurch limitiert.

2.4.1 Aktuation von CNTs

Die Aktuation von Kohlenstoffnanotubes in Elektrolyten wurden erstmal 1999 von Baughman *et al.* [66] beschrieben. Ein CNT Aktuator besteht häufig aus nicht-orientiertem „Buckypaper“, einer Art Filterkuchen, der durch eine druckunterstützte Filtration von MWCNT bzw. SWCNT Suspensionen hergestellt wird. Der vorherrschende Mechanismus für die Aktuation dieser Buckypaper ist die elektrostatische Abstoßung gleichsinnig geladener CNTs und der gleichzeitige Aufbau einer Doppelschicht, wodurch das Buckypaper schwillt [67–69]. Abbildung 2-6 zeigt einen schematischen Querschnitt durch zwei CNTs, die stellvertretend für eine beliebige CNT Anzahl abgebildet sind und somit zwei Buckypaper repräsentieren. Beide Buckypaper sind elektrisch kontaktiert und in eine Elektrolytlösung eingetaucht. Die aufgebrachtene Oberflächenladungen werden durch Ionen aus der Elektrolytlösung ausgeglichen. Die Abstoßung zwischen gleichgeladenen CNTs ist nicht dargestellt.

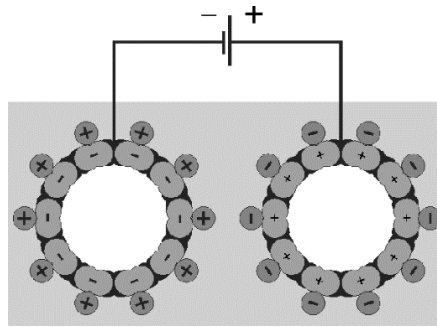


Abbildung 2-6: CNT Aktuator; die abgebildeten einzelnen CNT stehen für eine beliebige Anzahl an CNTs, die Oberflächenladungen werden durch Ionen aus der Elektrolytlösung unter Bildung einer Doppelschicht ausgeglichen [66].

Typische Deformationen eines Trilayer CNT Buckypaper Aktuators betragen bis zu 0,2% [70], die Dehnung eines Buckypaper Films in Längsrichtung liegt etwa eine Größenordnung niedriger. Die Aktuation ist proportional zum Quadrat der angelegten Spannung [71, 72]. Nach Suppinger [73] steigt die Aktuationsdehnung mit der spezifischen Kapazität und sinkt mit steigendem E-Modul des Buckypapers.

Als zusätzlicher Aktuationsmechanismus wird die Längenänderung der einzelnen CNTs selbst als Folge eines quantenmechanischen Effekts postuliert. Bei der Aktuation von gerichteten CNT Teppichen konnte in Richtung der CNT Orientierung eine Dehnung von 0,15% - 0,2% gemessen werden, welche zurückgeführt wird auf eine Längenänderung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen im CNT. Allerdings ist nicht klar, inwiefern die intrinsische Welligkeit der gerichteten CNTs berücksichtigt ist, so dass die gemessenen Effekte auch durch elektrostatische Aufladung innerhalb der CNT Struktur hervorgerufen werden könnten [74, 75].

2.4.2 Aktuation von Polypyrrol

Die Aktuation von Polypyrrol beruht auf dem Effekt der „osmotischen Kontraktion“ bzw. „Schwellens“. Die Volumenänderung ergibt sich aus der Änderung der Polymer Ladungsdichte, die durch Ein- bzw. Auslagerung von solvatisierten Gegenionen aus der Elektrolytlösung ausgeglichen wird. Die Änderung der Polymer Ladungsdichte

wird durch das Anlegen eines äußeren externen Potentials hervorgerufen. Ein gesamter Redoxzyklus kann in mehreren Teilschritten dargestellt werden (siehe Tabelle 3-1):

Tabelle 2-2 Auflistung der Teilschritte bei der Aktuierung von Polypyrrol

| Vorgang | Ionenbewegung | Volumenänderung |
|---------------------|---|-----------------|
| (1) Reduktion | $\text{PPy}^+\text{A}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{PPy}^0 + \text{A}^-$ | Kontraktion |
| (2) Reduktion | $\text{PPy}^+\text{A}^- + \text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{PPy}^0\text{A}^-\text{M}^+$ | Expansion |
| (3) Oxidation | $\text{PPy}^0 + \text{A}^- \rightarrow \text{PPy}^+\text{A}^- + \text{e}^-$ | Expansion |
| (4) Oxidation | $\text{PPy}^0\text{A}^-\text{M}^+ \rightarrow \text{PPy}^+\text{A}^- + \text{M}^+ \text{e}^-$ | Kontraktion |
| (5) „salt-draining“ | $\text{PPy}^0\text{A}^-\text{M}^+ \rightarrow \text{PPy}^0 + \text{A}^- + \text{M}^+$ | Kontraktion |

Die tatsächlich beobachtete Volumenänderung ist abhängig von der Mobilität des Elektrolytsalzes. Wenn sowohl das Anion A^- als Kation M^+ klein und monovalent sind, dominieren die Teilschritte (1) und (3) für den Reduktion bzw. Oxidationsvorgang. Ist A^- ein raumfüllendes Anion mit geringer Mobilität, wird der Reduktionsschritt in Teilschritt (2), der Oxidationsschritt durch (4) beschrieben. Das Ladungsungleichgewicht wird durch das Einlagern bzw. Auslagern des mobileren Kations M^+ erreicht. Im reduzierten Zustand kann das „salt-draining“, die Auslagerung des Elektrolytsalzes, zu einer weiteren Kontraktion führen [76].

Das elektroaktive Verhalten von Polypyrrol ist über mehrere Zyklen reversibel, jedoch wird meist bei der 1. Reduktion eine irreversible Expansion beobachtet. Dies wird auf die Relaxation interner Spannungen, die während der Elektropolymerisation eingebracht wurden, zurückgeführt. Weiterhin ist zu beachten, dass Polypyrrol, wie jedes Polymer, visko-elastisches Verhalten aufweist [77]. Die bisher größte gemessene lineare Dehnung eines mit Gold beschichteten Polypyrrol Films bei einer Anregungsspannung von 1 V beträgt 12% gegen eine konstante Last von 0,5 MPa [78].

Nachteil von Polypyrrol für die Anwendung im Aktuator ergeben sich aus der geringen Leitfähigkeit im reduzierten Zustand, der langsamen Aktuierungsgeschwindigkeit bedingt durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen im PPy und den schlechten mechanischen Eigenschaften, die sich während der

Aktuation durch einen schwellungsbedingte Abfall des E-Moduls zusätzlich verringern [79–81]. Die mäßige Leitfähigkeit führt zu lokal unterschiedlichen Aktuationsdehnungen, die das Material schädigen.

2.4.3 Aktuation von MWCNT/ PPy Hybriden

Der erste CNT/ PPy Hybrid Aktuator wurde von Spinks [82] beschrieben und besteht aus einer Lage SWNT Buckypaper und einer Lage Polypyrrol. Die lineare Dehnung wurde gemessen, entsprach jedoch weitestgehend der des reinen CNT Materials. Mukai [83] untersuchten einen ähnlichen Buckpaper/ PPy Bilayer Aufbau. Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften konnten im Vergleich zu den Einzelkomponenten stark verbessert werden. Die Verschiebung, die der Aktuator ausführt, steigt mit zunehmendem PPy Gehalt an, allerdings fehlt der Vergleich zur Aktuation des reinen Polypyrrols.

Die Beschichtung von porösen DNA/CNT Hydrogel Fasern mit Polypyrrol führte zu einer deutlichen Verbesserung der Aktuatoreigenschaften, so dass lineare Dehnungen bis 4 % erreicht werden konnten [84]. Dieser Effekt wurde auf die kurzen Diffusionswege der Ionen und die gleichmäßige Dotierung des PPy mit DNA zurückgeführt. Die nachfolgende Literatur befasst sich daher vorrangig mit CNT/ PPy Aktuatoren, die eine zusätzliche Strukturkomponente wie z.B. Polymerhydrogele [85], Fasern [86] oder weitere Polyelektrolyte [87] enthalten.

Der Aufbau eines CNT/ PPy Aktuators mit gerichteten CNT Lagen wurde von Zheng [88] beschrieben. Er besteht alternierend aus reinen PPy und mit gerichteten CNTs gefüllten PPy Lagen und wird daher als Laminat bezeichnet. Der E-Modul und die Zugfestigkeit steigen hierdurch im Vergleich zum reinen PPy deutlich an. Die freie lineare Dehnung bei einer Anregungsspannung von $\pm 1V$ und einem CNT Gehalt von 0.9 wt% beträgt in Richtung der CNT Orientierung ca. 3%, quer zur CNT Orientierung wurden ca. 7.5% gemessen. Die Aktuationsdehnung des Laminats in Richtung der CNT Orientierung liegt unterhalb der Dehnung des reinen Polypyrrols. Erklärt wird dieses Verhalten durch die hohe Steifigkeit der CNTs, die die Expansion in Längsrichtung beschränken.

3 Experimentelle Untersuchung

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Herstellung von gerichteten MWCNTs

Die gerichteten Kohlenstoffnanotube Teppiche werden in dem in Abbildung 3-1 gezeigten CVD Reaktor [89] hergestellt. Toluol dient als Kohlenstoffquelle, Ferrocen als im Toluol löslicher Katalysator. Diese Lösung (5 mL/h) wird mittels einer Spritzenpumpe (Dosiereinheit) in die auf 160 °C vorgeheizte Einspritzeinheit in den Gasstrom (Argon 200 mL/h/ Wasserstoffgasstrom 20 mL/h) appliziert und in den Reaktionsraum eingespült. Der Rohrofen besitzt zwei Heizzonen. Die Solltemperatur der vorderen Heizzone beträgt 200 °C, die hintere Zone wird auf 760 °C geheizt. Die Toluol/ Ferrocen Lösung verdampft und die beiden Komponenten zersetzen sich. In der hinteren Zone findet das Wachstum der gerichteten MWCNTs auf allen Oberflächen (Quarzglasrohr, Si-Wafer mit nativer Oxidschicht) statt [90]. Die Wachstumsrate beträgt zwischen 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ und 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ und verringert sich über die Dauer des CVD Prozesses. Nach ca. 5 Stunden ist die maximale MWCNT Teppichhöhe von ca. 2 mm erreicht. Die gravimetrisch bestimmte Dichte liegt bei $0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ und die spezifische Oberfläche wurde nach Peigney [91] zu $35 \text{ m}^2/\text{g}$ berechnet.

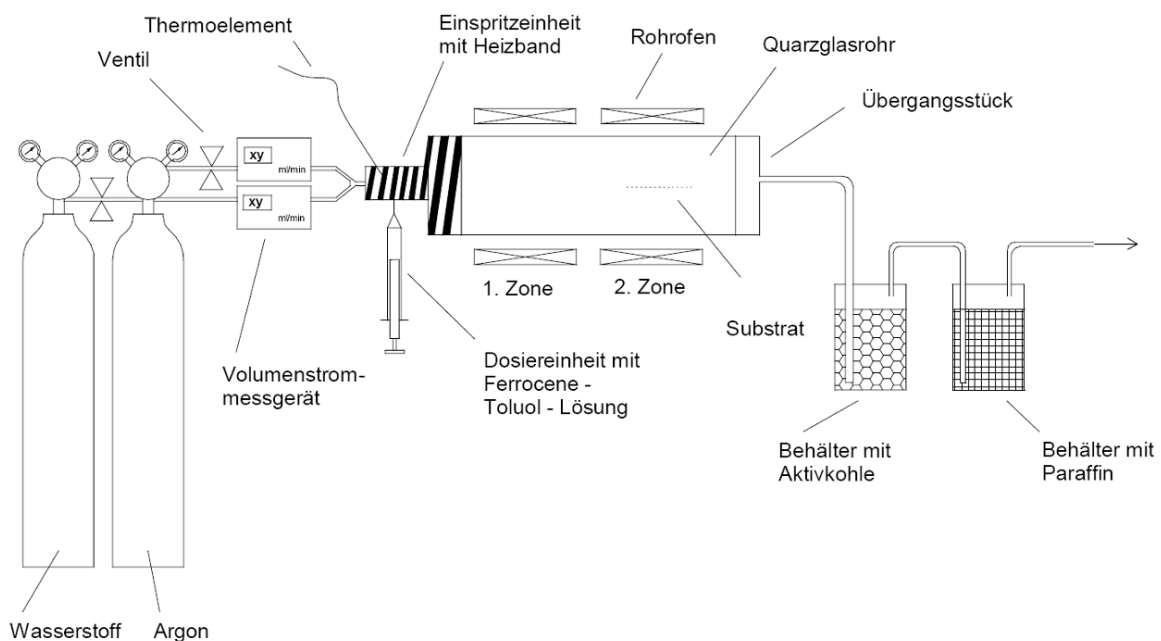


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau CVD Reaktor [89].

Die qualitativ hochwertigsten MWCNTs entstehen ca. 70 cm – 80 cm hinter dem Anfang des Rohrreaktors, da hier die Synthesetemperatur von 760 °C erreicht wird. Der Si-Wafer wird daher in diesem Bereich positioniert. Der Durchmesser des Quarzglasrohres beträgt 10 cm, so dass auch Si-Wafer mit einem Durchmesser von 10 cm verwendet wurden. Details zur Optimierung der Prozessparameter und Wachstumsuntersuchungen können der Dissertation von K. Prehn [89] entnommen werden.

3.1.1.1 Umformung gerichteter MWCNT Teppiche zu gerichtetem Buckypaper

Das Verfahren zur Umformung von vertikal gerichteten MWCNT Teppichen zu horizontal gerichteten Buckypapern wurde von S. Geier [92] entwickelt und ist in Abbildung 3-2 beschrieben. Der MWCNT Teppich (Array) wird mit einer Aluminiumfolie abgedeckt. Mit einem Edelstahlzylinder wird über die MWCNT Struktur gerollt. Anschließend kann die Struktur mit einer Rasierklinge vom Si-Wafer abgenommen und zwischen zwei Edelstahlplatte weiter verdichtet werden. Die Dichte der Buckypaper beträgt ca. das 4-5fache der MWCNT Teppiche.

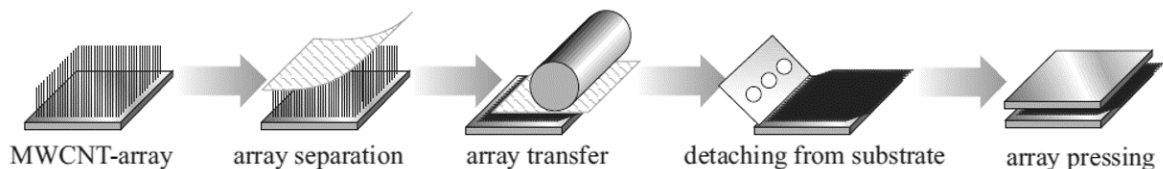


Abbildung 3-2: Prozessschritte zum Überführen eines gerichteten MWCNT Teppichs in ein gerichtetes Buckypaper [93].

3.1.2 Herstellung von gerichteten MWCNT/ PPy Hybrid – Strukturen

Die Elektropolymerisation wird in einer konventionellen elektrochemischen Zelle mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt (siehe Abbildung 3-3). Alle Potentiale werden gegen eine Standardreferenzelektrode (hier: Kalomelektrode, SCE) aufgenommen. Als Gegenelektrode (in diesem Fall die Kathode) wird ein Edelstahlnetz verwendet.

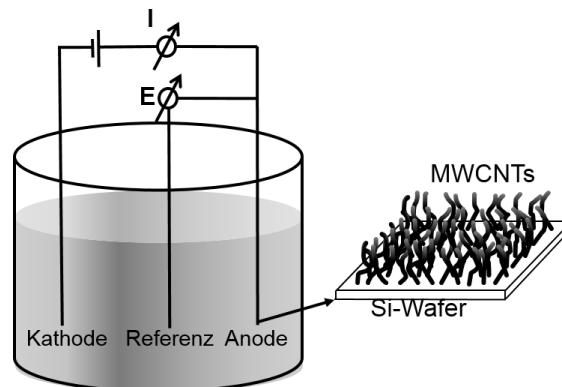


Abbildung 3-3: Elektrochemische Zelle zur Polymerisation von Polypyrrol, gerichtete MWCNT dienen als Anode.

Wie in Abbildung 3-3 gezeigt, werden die gerichteten MWCNTs (1 cm x 1 cm) über den Si-Wafer mittels eines elektrisch leitfähigen Klebebandes an einen Platindraht geklebt und dienen während der Polymerisationsreaktion als Arbeitselektrode (Anode). Die wässrige Reaktionslösung, bestehend aus 0,5 M KCl (Elektrolyt) und 0,5 M Pyrrol wird mindestens 1 h vor Beginn der Reaktion mit Stickstoff bzw. Argon entgast. Die Polymerisation findet bei einem konstanten Oxidationspotential von 0,6 V (vs. SCE) für maximal 2 h statt. Die Reaktionslösung verfärbt sich während der Reaktion von blass gelb über grün und braun nach schwarz. Polypyrrol entsteht nicht nur an der Oberfläche der MWCNTs sondern in der gesamten Lösung. Nach der Reaktion werden die Proben mit destilliertem Wasser gespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Die MWCNT/ PPy Hybride können als freistehender Film leicht vom Si-Wafer entfernt werden.

Die Herstellung der Buckypaper/ PPy Hybrid erfolgt auf analoge Weise. Das gesamte Buckypaper wird hierzu mit elektrisch leitfähigen Klebeband an der Arbeitselektrode fixiert. Nach Beendigung der Polymerisation werden die Proben mit destilliertem Wasser gespült und an Luft getrocknet. Für die Aktuationsexperimente werden aus den

Buckypapern kleinere Rechteckproben (20 mm x 3 mm) mit einer Rasierklinge herausgeschnitten, bei denen die MWCNT entweder quer oder parallel zur kurzen Seite orientiert sind.

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Elektronenmikroskopische Analyse

Die Bestimmung von MWCNT Durchmesser, PPy Beschichtungsdicke, Welligkeit und Höhe des MWCNT Teppichs wird im Rasterelektronenmikroskop (LEO 1530 FE-SEM von Carl Zeiss) bei Beschleunigungsspannungen von 5 kV – 15 kV im „in-lens“ Modus durchgeführt. Die Proben werden hierfür in kleinere Stücke gebrochen und mit doppelseitigem Kohlenstoffpads auf den Aluminiumhaltern befestigt. Für die Bestimmung der Welligkeit $w = a/L$ [93] werden ausgehend von der Oberfläche des MWCNT Teppichs alle 100 μm mindestens 5 verschiedene SEM Bilder analysiert, so dass pro Distanz von der Teppichoberfläche 100 Messwerte aufgetragen sind. In Abbildung 3-4a ist eine schematische Definition der Welligkeit gegeben, Abbildung 3-4b zeigt exemplarisch die Bestimmung der Welligkeit im SEM Bild.

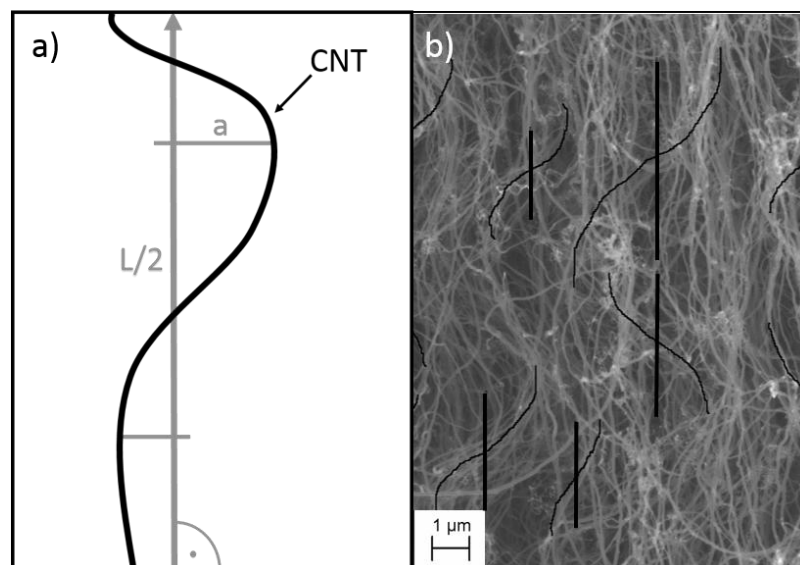


Abbildung 3-4: MWCNT Welligkeit, a) Definition Welligkeit w , L = Wellenlänge, a = Amplitude, b) Auswertung einer SEM Aufnahme.

Für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden die Proben in Chloroform mittels Ultraschallfingerring dispergiert und auf ein Kupfernetz aufgetragen. Die Untersuchungen von innerem und äußeren Durchmesser der MWCNTs sowie die Bestimmung der Dicke der PPy Beschichtung fanden in einem Philips EM 400 TEM bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV statt.

3.2.2 Raman Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman Spektroskopie werden Vibrations- und Schwingungsmoden, die durch einen Laserstrahl angeregt werden, detektiert. Hieraus können Rückschlüsse über die Bindungsverhältnisse in dem untersuchten Material gezogen werden. Die Raman Spektroskopie wird routinemäßig in der Qualitätskontrolle von CNT Material verwendet. Die Defektdichte wird über das Verhältnis von D zu G Peak quantifiziert. Die Raman-Spektren sind auf einem Horiba Jobin Yvon HR 800 Spektrometer mit einem He-Ne Laser und einer Wellenlänge von 638,2 nm im Wellenzahlenbereich von 500 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} aufgenommen worden.

3.2.3 Small-angle X-ray scattering (SAXS)

Mit der SAXS Technik können Struktureigenschaften von Materialien quantitativ bezüglich ihrer Größe, Gestalt und Orientierung im Bereich wenigen Angström bis 100 nm bestimmt werden. Hierzu werden Röntgenstrahlen ($\lambda = 0.1 \text{ nm} - 0.2 \text{ nm}$) elastisch an einer Probe gestreut und die Streuintensität unter einem Winkel von $0,1^\circ - 10^\circ$ aufgenommen.

In dieser Arbeit wurden die gerichteten MWCNTs hinsichtlich MWCNT Orientierung, Durchmesser und Dichte quantitativ untersucht. Für die gerichteten MWCNT/ PPy Hybride wurde nur die MWCNT Orientierung bestimmt. Die SAXS Experimente fanden an der Beamline P03 am Synchrotron Speicherring PETRA III am DESY in Hamburg statt [94]. Die verwendeten Röntgenstrahlen hatten eine Wellenlänge von 0,0957 nm und eine lokale Auflösung von ca. $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ (FWHM). Die

Streuintensität wurde mit einem 2-dimensionalen Pilatus 300k Detektor (Dectris, Schweiz) in einer Distanz von 3 m - 4 m aufgezeichnet. Die Belichtungszeit betrug 0,5 s pro Bild und die Proben wurden schrittweise horizontal und vertikal mit dem Strahl senkrecht zur vorherrschenden CNT Orientierung gerastert. Die genauen Messparameter sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Übersicht Messparameter SAXS

| | Gerichtete MWCNTs | Gerichtete MWCNT/ PPy Hybride |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Wellenlänge | 0,0957 nm | 0,0957 nm |
| Lokale Auflösung | 24 x 17 μm^2 | 22 x 20 μm^2 |
| Detektorabstand | 3,95 m | 3,17 m |
| Belichtungszeit | 0,5 s | 0,5 s |
| Abstand/ Anzahl vertikale Schritte | 25 μm / 24 Schritte | 25 μm / 21 Schritte |
| Abstand/ Anzahl horizontale Schritte | 100 μm / 11 Schritte | 25 μm / 70 Schritte |

Die radiale Streuintensität ist proportional zur Orientierungsverteilung der MWCNTs und wird als Funktion des Azimutalwinkels φ für jedes Streubild im q Bereich von 0,17-0,21 nm^{-1} gemittelt. Hierbei ist $q=4\pi\sin(\vartheta)/\lambda$, ϑ entspricht dem halben Streuwinkel. Der Herman Orientierungsparameter wird nach Wang [95] berechnet. Die Berechnung der MWCNT Durchmesser ist detailliert in Vainio [96] beschrieben.

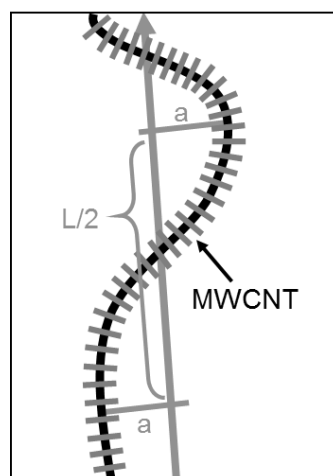


Abbildung 3-5: Zusammenhang zwischen Welligkeit und Hermans Orientierungsparameter.

Abbildung 3-5 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen Welligkeit und Hermans Orientierungsparameter. Für die Welligkeit wird das MWCNTs als Sinuswelle genähert, der Hermans Orientierungsparameter ergibt sich aus der Streuintensität aller MWCNT Segmente (graue Linien) und schließt daher Welligkeit und Orientierung mit ein.

3.2.4 Elektrochemische Analyse

3.2.4.1 Zyclovoltametrie

Die Cyclovoltametrie liefert einen raschen Überblick über mögliche Redoxprozesse und deren Geschwindigkeit an der Arbeitselektrode. Hierfür wird das zu untersuchende Material kontaktiert und eine Dreiecksspannung angelegt. Die auftretenden Ströme werden aufgezeichnet und gegen die Spannung aufgetragen (siehe Abbildung 3-6). Die Ströme setzen sich zusammen aus zwei überlagerten Komponenten; einem kapazitiven Hintergrund, der durch die Ausbildung einer Helmholtz-Doppelschicht entsteht, und den faradäischen Peaks, die auf eine Redoxreaktion (Elektronentransfer) zurückzuführen sind.

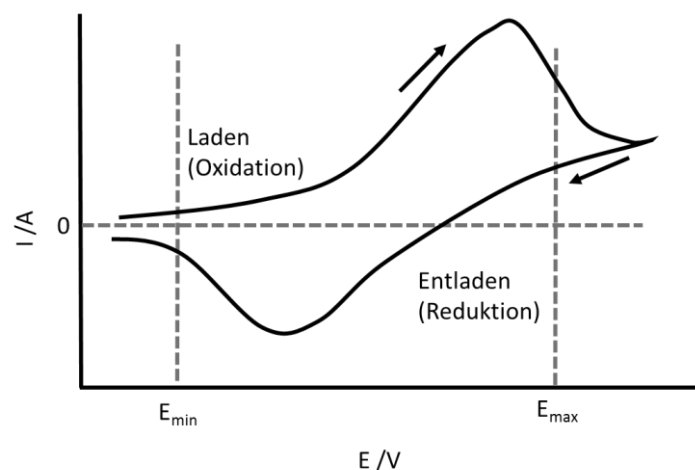


Abbildung 3-6: Typisches Cyclovoltogramm einer quasi-reversiblen faradäischen Reaktion eines redox aktiven Materials [97].

Das abgebildete Cyclovoltogramm ist nicht symmetrisch, die Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak ist groß¹, die Flächen, die zwischen 0 A und negativem bzw. positiven Strom eingeschlossen werden (gestrichelte Linien), haben nicht den gleichen Betrag. Es handelt sich daher um eine quasi-reversible Redoxreaktion und ist typisch für Kohlenstoff, der mit einem redoxaktiven Material wie elektrisch leitfähigen Polymeren beschichtet ist. Die üblichen Formeln zur Berechnung der Kapazität verlieren daher größtenteils ihre Gültigkeit.

Die zu untersuchenden Proben werden an der Arbeitselektrode kontaktiert und bei Raumtemperatur in einer wässrigen 0,5 M KCl Lösung mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten im Potentialbereich von -0,2 bis +0,3 V gegen eine Kalomelektrode (vs. SCE) untersucht.

3.2.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Mit der Impedanzspektroskopie können die zeitabhängigen Diffusionsprozesse an der Elektrode verfolgt werden. Bei einer ideal polarisierbaren Elektrode finden im gemessenen Potentialbereich keine Elektronenübertragungen statt, so dass die Doppelschichtkapazität und die Geschwindigkeit, mit der Ionen an der Elektrodenoberfläche de-/adsorbieren, bestimmt werden kann. Die Gesamtimpedanz der elektrochemischen Zelle setzt sich zusammen aus einem in Reihe geschalteten ohmschen Widerstand R , der Elektrolytlösung und der Doppelschichtkapazität C . Das Probenmaterial wird an der Arbeitselektrode kontaktiert und bei Raumtemperatur in einer wässrigen 0.5 M KCl-Lösung im Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 mHz und einer Sinusamplitude von 10 mV bei Potentialen nahe dem Nullpotential gemessen.

¹ Idealerweise beträgt der Abstand zwischen Oxidations- und Reduktionspeak $59.2 \text{ mV}/n$, wobei n die Anzahl der übertragenen Elektronen darstellt (Nernst-Gleichung).

3.2.5 Elektromechanische Analyse

Es werden zwei unterschiedliche Verfahren für die Untersuchung der elektromechanischen Aktuationseigenschaften von gerichteten CNT/ PPy Strukturen in dieser Arbeit angewandt.

In einer adaptierten Zugprüfmaschine wurden die gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride in die Zugmaschine eingespannt, vorgedehnt, aktuiert und die hierbei übertragenen Kräfte in Richtung und quer zur MWCNT Orientierung gemessen. Der Messaufbau erfordert eine Probengeometrie von mindestens $20 \times 3 \text{ mm}^2$. Daher wurden die gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride verwendet.

Die gerichteten MWCNT/ PPy Hybride wurden in einem umgebauten Dilatometer fixiert, aktuiert und die Dehnungen in Richtung und quer zur MWCNT Orientierung gemessen. Der apparative Aufbau begrenzt die Probengeometrie auf maximal $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$.

3.2.5.1 Aktuation von horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybriden in der Zugprüfmaschine

Der Messaufbau wurde am „Institute of Composite Structures and Adaptive Systems“ des DLR Braunschweig von Sebastian Geier entwickelt und ist in Abbildung 3-7 dargestellt. In einer Zugprüfmaschine (Z005, Zwick GmbH & Co. KG) wird eine elektrochemische Zelle aus Teflon eingebaut, so dass die Probe während der Zugprüfung aktuiert werden kann. Der Aufbau besteht aus zwei Teflonspannbacken, einem Elektrolytbehälter und den drei Elektroden. Die zu untersuchende Probe wird in die Prüfmaschine eingespannt und über eine Goldschraube elektrisch kontaktiert, so dass sie gleichzeitig als Arbeitselektrode fungiert. Als Gegenelektrode wird ein zweites Buckypaper verwendet; eine Kalomelektrode (SCE) stellt die Referenz dar. Die Aktuation findet in einer wässrigen 1 M NaCl Elektrolytlösung statt. Die Zugprüfmaschine ist mit einer 10 N bzw. 500 N Kraftmessdose ausgestattet. Die mechanische Prüfung wird mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,03 mm/min durchgeführt.

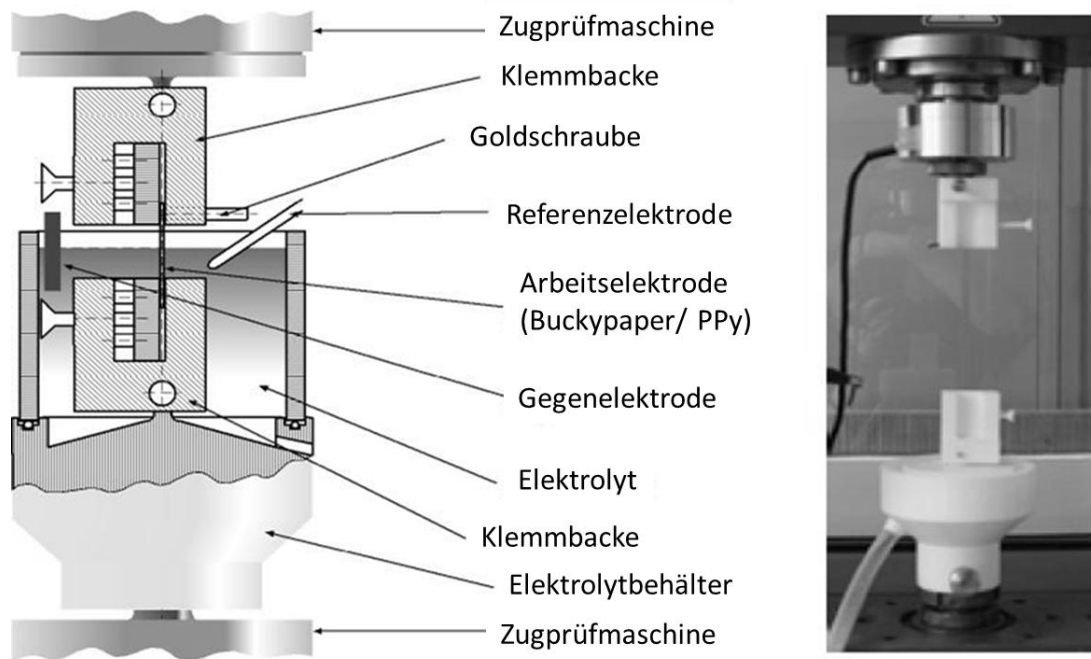


Abbildung 3-7: Skizze und Foto des experimentellen Aufbaus zur Messung von aktuierten Zugversuchen (nach S. Geier).

Die Messung der Aktuationskraft erfolgt während eines Kriechversuches, bei dem die Probe zunächst mit einer Geschwindigkeit von 0,03 mm/min mit 1 N vorbelastet wurde. Anschließend wird so lange gewartet, bis die Kraft auf einen annähernd konstanten Wert abgefällt (ca. 0.8 N), um dann durch Anlegen von Potentialschritten zwischen $\pm 0,7$ V (vs. SCE) von 50 s Dauer die durch die Aktuation erzeugten Kräfte zu messen. Es wurden nur Proben mit dem gleichen Querschnitt (3 mm x 0.5 mm) verwendet, so dass im Ergebnisteil die übertragenen Kräfte dargestellt sind.

3.2.5.2 Aktuation von vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybriden im Dilatometer

Die Aktuationsdehnung der MWCNT/ PPy Hybride wurden in einem kommerziell erhältlichen Dilatometer (DIL 402 PC, Netzsch Gerätebau GmbH), das um eine elektrochemische Zelle mit Dreielektrodenanordnung erweitert wurde, gemessen [98]. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 3-8 gezeigt. Die Probe wird zwischen einem Glasstempel und einer Goldplatte mit einer Kraft von 0,02 N geklemmt.

Die Goldplatte stellt den elektrischen Kontakt her, so dass die MWCNT/PPy Probe auch hier die Arbeitselektrode darstellt. Eine wässrige 0,5 M KCl Lösung wird als Elektrolyt verwendet, als Referenz dient eine Ag/AgCl Elektrode. Die Gegenelektrode ist durch eine poröse Glasmembran abgetrennt und besteht aus einem Kohlenstoffgewebe, dessen Beschichtung vor Gebrauch mit Aceton entfernt worden ist. Die Aktuation wird über das Anlegen von Potentialschritten zwischen -0,35 V und 0,65 V für eine Dauer von 100 s gesteuert. Aus der Verschiebung des Glasstempels wird die Dehnung berechnet. Je nachdem wie die Probe in den Messaufbau eingespannt wird, kann die Dehnung längs und quer zur MWCNT Orientierung gemessen werden.

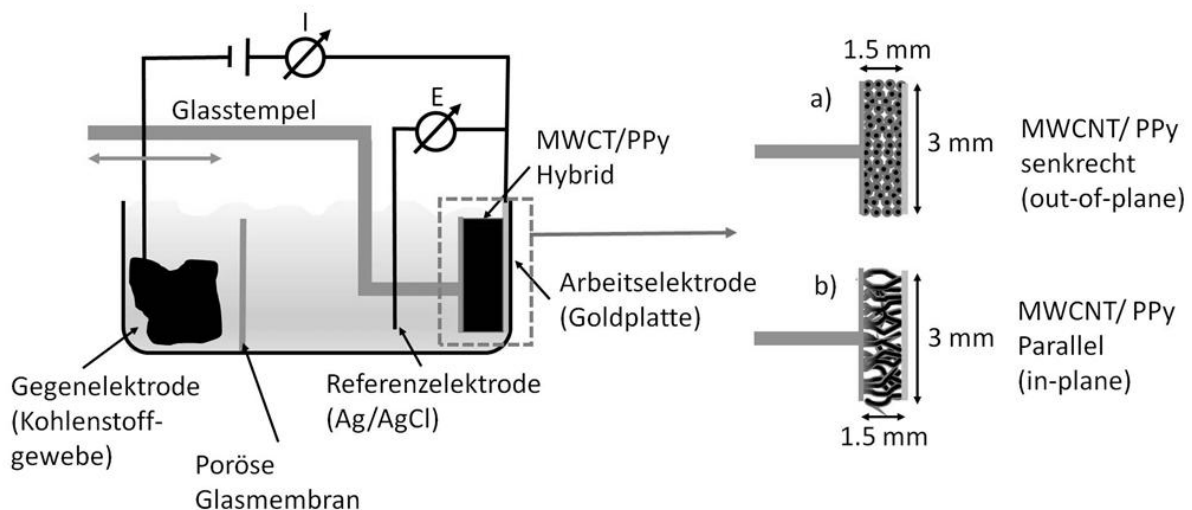


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Aktuation im Dilatometer, a) Messung senkrecht zur MWCNT Orientierung, b) Messung parallel zur MWCNT Orientierung.

3.2.6 Mechanische Prüfung

3.2.6.1 Nanoindentation der vertikal gerichteten MWCNTs und MWCNT/PPy Hybride

Die Messung der Kompressionsmoduln der MWCNTs Arrays und der MWCNT/PPy Hybride wurde auf einem Agilent Nanoindenter XP (Agilent GmbH) ausgestattet mit einem Flat Punch durchgeführt. Für die reinen MWCNTs wurde ein Flat Punch mit

einem Durchmesser von 500 μm verwendet, die MWCNT/ PPy Hybrid Proben wurden aufgrund der großen Unterschiede in ihrer Steifigkeit mit einem 50 μm Durchmesser Flat Punch indentiert. Die reinen Polypyrrol Filme lieferten aufgrund der großen Oberflächenrauheit keine verwertbaren Ergebnisse. Die Steifigkeit wurde nach der „Continuous Stiffness Measurement (CSM) Methode bestimmt [99]. Sie ergibt sich aus dem ersten Plateaubereich der Kontaktsteifigkeit nach Erreichen der Fließgrenze nach Gleichung 3.1.

$$S = \frac{S_K}{D} \quad (3.1)$$

mit S - (Kompressions) Steifigkeit in Pa

S_K - Kontaktsteifigkeit in N/m

D - Indenterdurchmesser in m

Es ist zu beachten, dass abhängig von der Geometrie des verwendeten Flat Punches sich der effektive Indenterdurchmesser mit der Eindringtiefe vergrößern kann.

3.2.6.2 Zugprüfung der horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride

Eine Messung der unbeschichteten Buckypaper Proben war aufgrund der geringen mechanischen Eigenschaften nicht möglich. Die Zugprüfung der horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybrid Proben erfolgte in dem bereits in Abschnitt 3.2.5.1 beschriebenen Messaufbau. Die Einspannlänge l_0 betrug für alle Versuche 3 mm, die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 0.03 mm/ min bis zum Bruch getestet. Der E-Modul wurde aus der Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungskurven berechnet.

4 Ergebnisse

4.1 Gerichtete MWCNTs

4.1.1 Vertikal gerichtete MWCNTs

Das Ergebnis des CVD Prozesses bezüglich der Qualität der erzeugten MWCNT Teppiche werden im Folgenden kurz dargestellt. Einen Überblick der strukturellen MWCNT Eigenschaften gibt Abbildung 4-1.

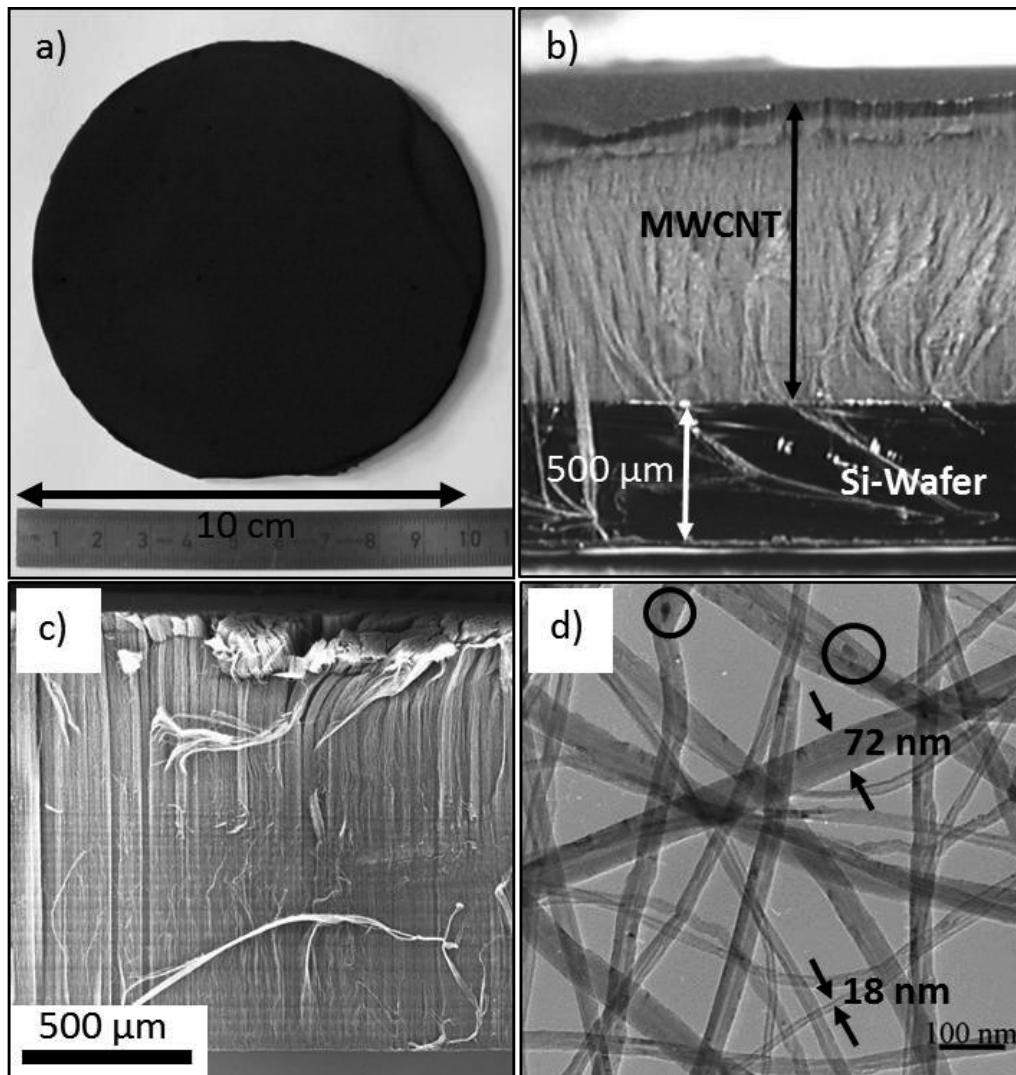


Abbildung 4-1: a) Digitale Aufnahme eines mit MWCNTs vollständig bewachsenen Si-Wafers, (Durchmesser 10 cm), b) lichtmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche des MWCNT Teppichs auf dem Si-Wafer (Si-Wafer Dicke: 500 µm), c) SEM Aufnahme derselben Bruchfläche, d) TEM Bild einzelner MWCNTs, eingekreiste Bereiche zeigen Eisen(oxid)partikel, die äußeren Durchmesser für 2 MWCNTs sind exemplarisch angegeben.

Abbildung 4-1a zeigt eine digitale Aufnahme des mit MWCNT bewachsenen Si-Wafer. Zu sehen ist ein Bereich geringerer Teppichhöhe an der rechten Seite des Wafers, die MWCNT Bewuchshöhe ist nicht einheitlich über den gesamten Wafer. Der Gasstrom im CVD Reaktor wird als laminar angenommen, ein minimales Verkippen des Si-Wafers kann jedoch zu Turbulenzen führen, die eine ungleichmäßigen Konzentrationsverteilung der Reaktanden ergeben, welches sich in Unterschieden in der MWCNT Teppichhöhe widerspiegelt. Eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche zeigt den 500 μm dicken Si-Wafer mit der ca. 1.5 mm hohen MWCNT Schicht (Abbildung 4-1b). Aus der Bruchfläche stehen MWCNT-Bündel hervor, was darauf schließen lässt, dass die MWCNTs zumindest teilweise miteinander mechanisch verwoben sind. Die SEM Aufnahme (Abbildung 4-1c) derselben Bruchfläche verdeutlicht den hohen Orientierungsgrad senkrecht zum Si-Wafer, auch hier stehen MWCNT Bündel hervor. Die TEM Aufnahme (Abbildung 4-1d) zeigt einzelne MWCNTs; äußerer und innerer Durchmesser der MWCNTs ist erkennbar. Die dunklen Bereiche bestehen aus Eisen(-oxid) Katalysatorpartikel. Die äußeren Durchmesser der MWCNTs unterscheiden sich teilweise beträchtlich, exemplarisch wurden die Durchmesser für zwei MWCNT eingezeichnet (18 nm bzw. 72 nm).

Die SEM Aufnahme in Abbildung 4-2 eines ca. 700 μm hohen MWCNT Teppichs offenbart lokale Unterschiede in der Ausrichtung bzw. Welligkeit der einzelnen MWCNTs. Der vergrößerte Bildausschnitt 100 μm unterhalb der Teppichoberfläche zeigt einen Bereich großer, jedoch recht gleichförmiger Welligkeit. MWCNTs in der Mitte des MWCNT Teppichs sind relativ gerade (Ausschnitt 400 μm), während der Bereich nahe des Si-Wafers, 600 μm unterhalb der Oberseite, auf den ersten Blick eine Vorzugsorientierung vermissen lässt.

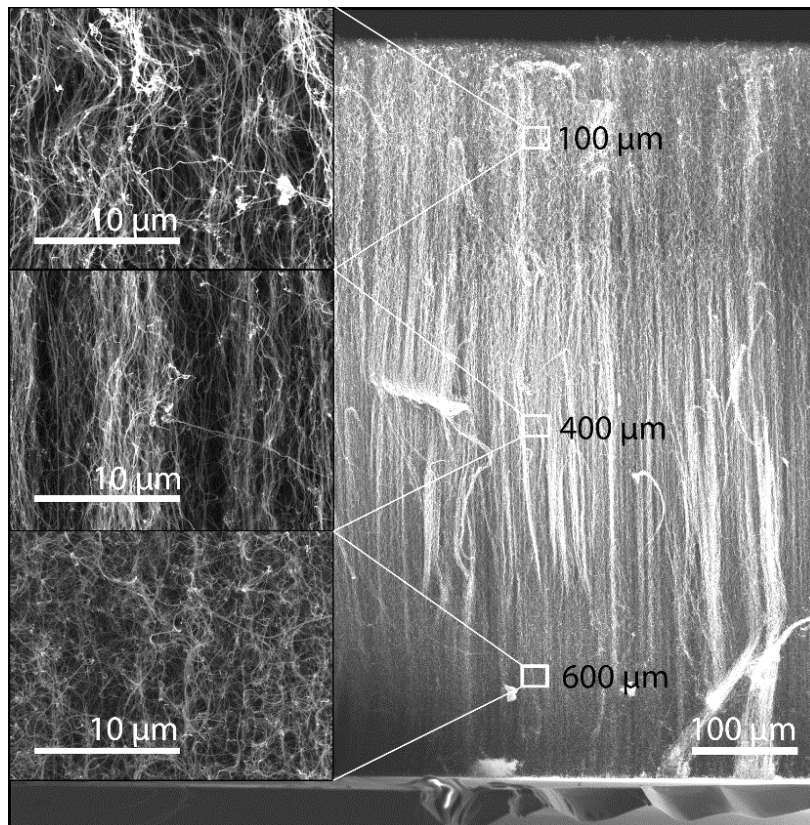


Abbildung 4-2: SEM Aufnahme einer Querschnittsfläche eines MWCNT Teppichs, Ausschnitte zeigen Vergrößerungen in Bereichen mit verschiedener Welligkeit.

Die Veränderungen der MWCNTs im Teppich wurden bezüglich Orientierung, Dichte und Durchmesser quantitativ in einem SAXS Experiment erfasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 dargestellt. Der Hermanns Orientierungsfaktor f beschreibt die Gesamtorientierung aller MWCNT Segmente und kann direkt aus der SAXS Intensität berechnet werden. Perfekt vertikal orientierte MWCNTs haben einen Hermanns Faktor von $f = 1$, für nicht gerichtete MWCNTs ist $f = 0$ und bei horizontal orientierten MWCNTs liegt f bei $-0,5$. Dichte und Anzahl pro Fläche der MWCNTs wurden aus den gleichzeitig aufgenommenen Transmission nach dem Gesetz von Lambert-Beer berechnet. Die Welligkeiten wurden aus hochauflösten SEM Bildern bestimmt. Es gilt zu beachten, dass es sich bei SAXS und SEM wie bei jedem Foto um Projektionen einer dreidimensionalen Elektronendichteverteilung bzw. Struktur auf zwei Dimensionen handelt.

Der Hermans Orientierungsparameter f (siehe Abbildung 4-3a) variiert zwischen 0,45 und 0,57 mit einem lokalen Maximum bei ca. 350 μm , d.h. die MWCNTs sind in diesem Bereich am besten orientiert. Dies geht einher mit der größten Dichte und Anzahl an MWCNTs pro Fläche (s. Abbildung 4-3b und c). Für die obersten 100 μm des Teppichs konnten nicht alle Parameter angepasst werden, so dass der Durchmesser und die Standardabweichung in diesem Bereich die Grenze der Fitting-Prozedur erreichten und daher zum Teil stark streuen. Die Welligkeit hat im Bereich um 300 μm ein lokales Minimum und eine geringe Streuung. Der Hermans Orientierungsfaktor und die Welligkeit sind nicht voneinander unabhängig zu betrachten. Der bei der SAXS Messung erfasste Bildausschnitt beträgt zwar einige μm^2 , die lokale Auflösung wird jedoch durch die verwendete Wellenlänge bestimmt. Sie beträgt für diese Messungen ca. 0.1 nm, so dass der Streuvektor q als Maß für die Auflösung 10 nm beträgt, siehe Abbildung 3-5.

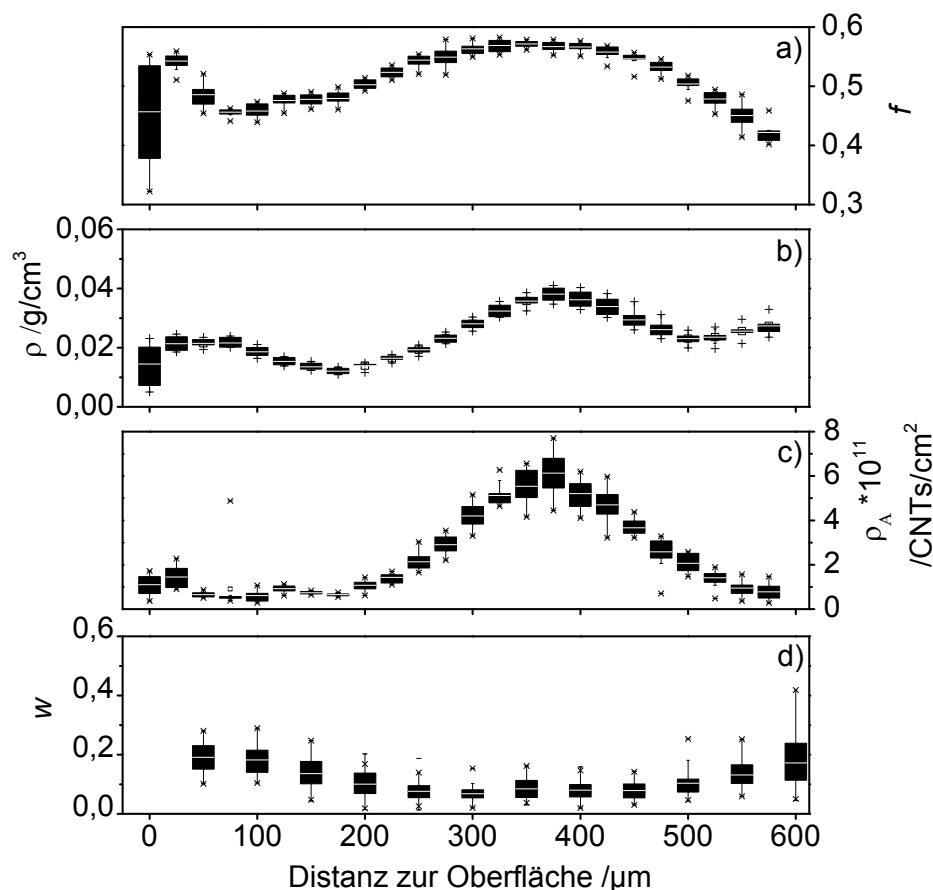


Abbildung 4-3: a) Hermans Orientierungsfaktor f , b) Dichte ρ der MWCNTs, c) Anzahl der CNTs pro Fläche ρ_A und d) Welligkeit in Abhängigkeit von der Distanz zur Oberfläche des MWCNT Teppichs. Boxplot: 50 % der Daten liegen in der Box, die horizontale Linie stellt den Median der Verteilung dar, die Whisker repräsentieren 5%-95% der Daten, die Kreuze sind stark abweichende Messwerte.

Der in Abbildung 4-4a gezeigte kumulative Anteil aller MWCNT Segmente, die in Winkelbereichen von $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$ und $\pm 30^\circ$ orientiert sind, ist nahezu für den gesamten Messbereich konstant. 17 % sind innerhalb von $\pm 10^\circ$ orientiert, fast die Hälfte ($\sim 49\%$) befindet sich zwischen $\pm 20^\circ$ und 70 % aller Segmente sind in einem Bereich von $\pm 30^\circ$ zur die Substratnormale ausgerichtet. Der mittlere MWCNT Durchmesser und die Standardabweichung σ können wie Abbildung 4-4b und c zeigt zu ca. 42 ± 8 nm angepasst werden.

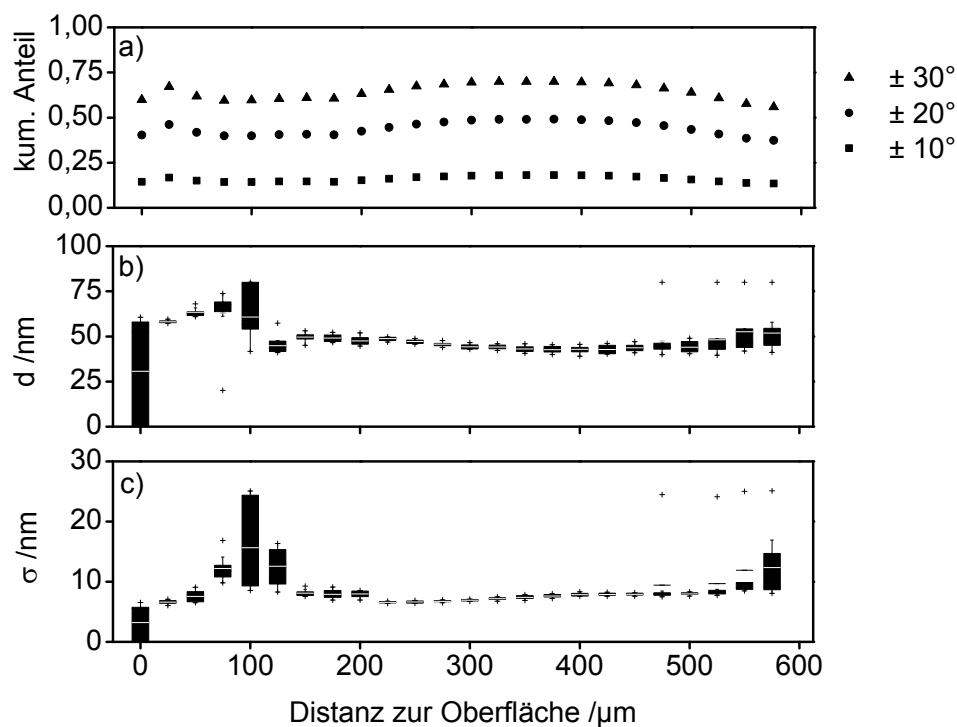


Abbildung 4-4: Kumulativer Anteil aller MWCNT Segmente, die innerhalb von $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$ und $\pm 30^\circ$ Bereichen orientiert sind, b) Durchmesser der MWCNTs mit c) Standardabweichung σ in Abhängigkeit von der Distanz zur Oberfläche. Boxplot: 50 % der Daten liegen in der Box, die horizontale Linie stellt den Median der Verteilung dar, die Whisker repräsentieren 5%-95% der Daten, die Kreuze sind stark abweichende Messwerte.

Neben den morphologischen Untersuchungen wurde mittels unterschiedlicher Analyseverfahren die strukturelle Qualität der MWCNTs näher betrachtet.

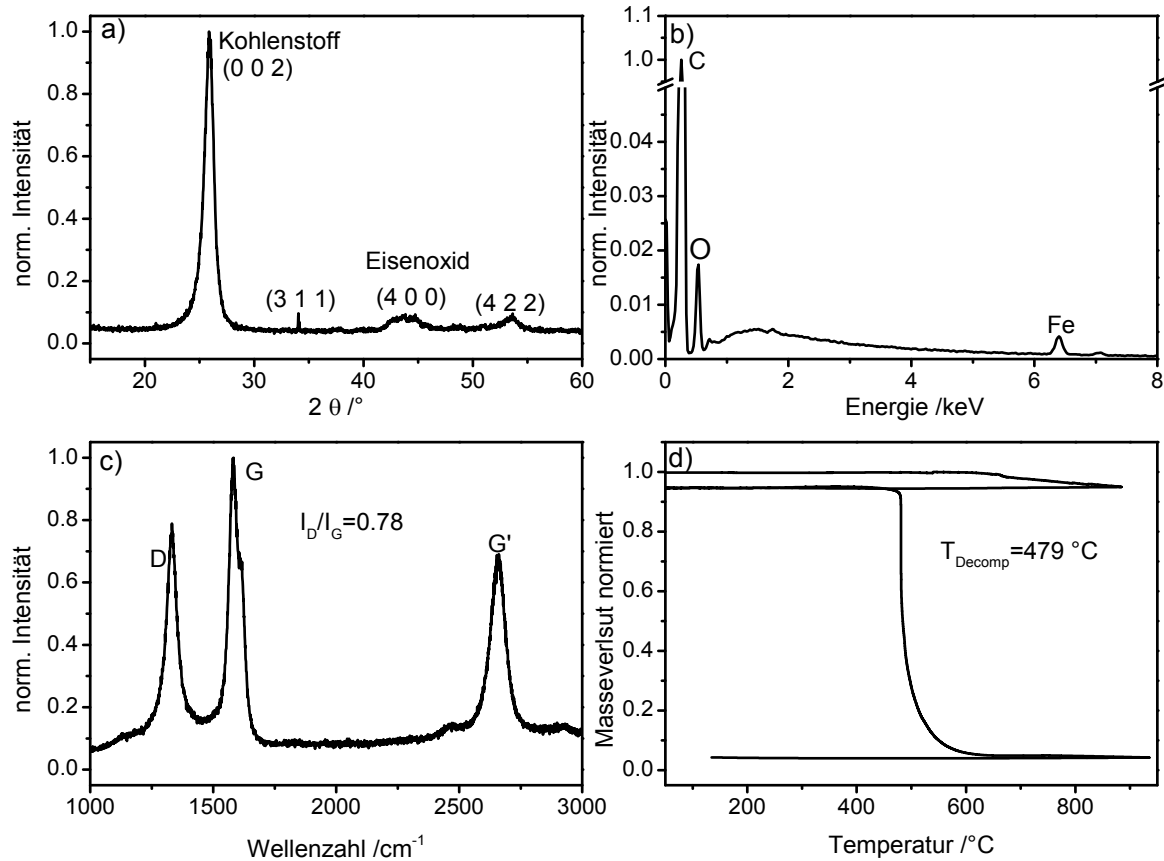


Abbildung 4-5: a) XRD, b) EDX, c) Raman und d) TGA der MWCNTs.

Aus dem XRD Spektrum Abbildung 4-4a kann die Anzahl an einzelnen Kohlenstoffschichten im MWCNT nach Bragg und Scherrer berechnet werden.

$$\text{Bragg: } d_{(002)} = \lambda / 2\sin\theta \quad (4-1)$$

$$\text{Scherrer: } D_{(002)} = 1,84\lambda / \text{FWHM} \cos\theta \quad (4-2)$$

$$\text{Anzahl Kohlenstoffschichten: } N = D_{(002)} / d_{(002)} \quad (4-3)$$

mit d – Abstand zwischen den Kohlenstoffschichten in Å

λ – Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen (Cu K_α : 1,5418 Å)

θ – Position des (002) Peak in Grad

D – Dicke der kristallinen Kohlenstoffschicht in nm

FWHM – Full Width Half Maximum des (002) Peaks in Grad

Zur Bestimmung von Position und FWHM wurde der (002) Peak mit einer Lorentz Funktion gefittet. Das Peakmaximum liegt bei $25,87^\circ$, das FWHM beträgt $0,93^\circ$. Hiermit ergibt sich ein Schichtenabstand $d_{(002)}$ von $3,44 \text{ \AA}$ (Literaturwert $3,44 \text{ \AA}$ [100]), die kristalline Dicke $D_{(002)}$ ist 1686 nm . Die MWCNTs bestehen daher im Mittel aus ca. 50 Kohlenstoffschichten.

Der kristalline Anteil im MWCNT Material beträgt 54% und kann aus dem XRD Spektrum nach folgender Formel berechnet werden.

$$\text{kristalliner Anteil in \%} = \frac{\text{Area}_{\text{peaks}}}{\text{Area}_{\text{Spektrum}}} \times 100 \quad (4-4)$$

mit $\text{Area}_{\text{peaks}}$ – Fläche unter den kristallinen Peaks

$\text{Area}_{\text{Spektrum}}$ – Gesamtfläche unter dem Diffraktogramm

Wie die EDX Analyse Abbildung 4-5b zeigt, bestehen die MWCNTs hauptsächlich aus Kohlenstoff. Ebenfalls qualitativ nachzuweisen sind Sauerstoff und Eisen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Katalysatorpartikel nicht nur in elementarer Form sondern teilweise als Eisenoxide in der MWCNT Struktur vorliegen.

Das Raman Spektrum von MWCNTs hat drei charakteristische Peaks, den D Peak (1331 cm^{-1}), G-Peak (1581 cm^{-1}), und den G' Peak (2658 cm^{-1}), siehe Abbildung 4-5c. Die Intensität des D-Peaks steigt mit zunehmender Anzahl von symmetriebrechenden Bereichen, z.B. bei Defekten, so dass das Intensitätsverhältnis $I_{D/G}$ ein Maß für die Qualität des MWCNT Materials ist. Zwischen dem $I_{D/G}$ Verhältnis und der Breite der kristallinen Bereiche wurde folgender empirischer Zusammenhang ermittelt [101].

$$L_a = \frac{4.4}{\frac{I_D}{I_G}} \quad (4-5)$$

mit L_a – Breite des kristallinen Bereiches in nm

I_D/I_G – Intensitätsverhältnis des D und G Peaks

Für die MWCNT ergibt sich hiermit $L_a = 5.6 \text{ nm}$.

In der thermisch-gravimetrischen Analyse (TGA) wird der Masseverlust der MWCNT Probe in Stickstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre mit steigender Temperatur untersucht, siehe Abbildung 4-5d. Der Masseverlust unter Stickstoff beträgt ca. 5 %. In Sauerstoffatmosphäre ist bei $T_{50\%} = 479 \text{ °C}$ die Hälfte der MWCNTs bereits durch Oxidation in gasförmige Produkte umgesetzt worden, die Restmasse beträgt 4 %.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die MWCNTs zu Pellets verpresst und in einer 4-Leiter Anordnung der elektrische Widerstand gemessen. Die Dichte der Pellets wurde gravimetrisch bestimmt. Parallel hierzu wurde die MWCNT Dichte in einem Pyknometer gemessen. Der MWCNT Volumen Anteil V_f und die Volumenleitfähigkeit σ_{Vol} wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\sigma_{Vol} = \frac{1}{R_s \times d} \quad (4-6)$$

$$V_f = \frac{\rho_{Pellet.}}{\rho_{MWCNT}} \times p_f \quad (4-7)$$

mit σ_{Vol} – Volumenleitfähigkeit in S/m

R_s - gemessener Widerstand in Ω

d – Dicke des Pellets in m

V_f - MWCNT Volumenanteil in vol%

ρ_{Pellet} – gravimetrisch bestimmte Pellettdichte, $371,71 \text{ kg/m}^3 \pm 40,23 \text{ kg/m}^3$

ρ_{MWCNT} – MWCNT Dichte, $2134,3 \text{ kg/m}^3 \pm 7,1 \text{ kg/m}^3$

p_f – maximale Packungsdichte (für MWCNTs 0,907)

Die Volumenleitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung 4-6 zu $1521 \text{ S/m} \pm 413 \text{ S/m}$, für den MWCNT Volumenanteil ergibt sich nach Gleichung 4-7 $15,8 \text{ vol\%} \pm 1,8 \text{ vol\%}$. Für den Quotienten und somit für die elektrische Leitfähigkeit des reinen MWCNTs Material ergibt sich damit eine elektrische Leitfähigkeit von $9627 \pm 1502 \text{ S/m}$.

4.1.2 Horizontal gerichtete MWCNT Buckypaper

Die vertikal gerichteten MWCNT Teppiche werden nach dem in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Verfahren in horizontal gerichtete MWCNT Buckypaper überführt. Gleichzeitig wird die Struktur ca. um den Faktor 4-5 verdichtet, so dass sich der MWCNT Flächenanteil stark erhöht.

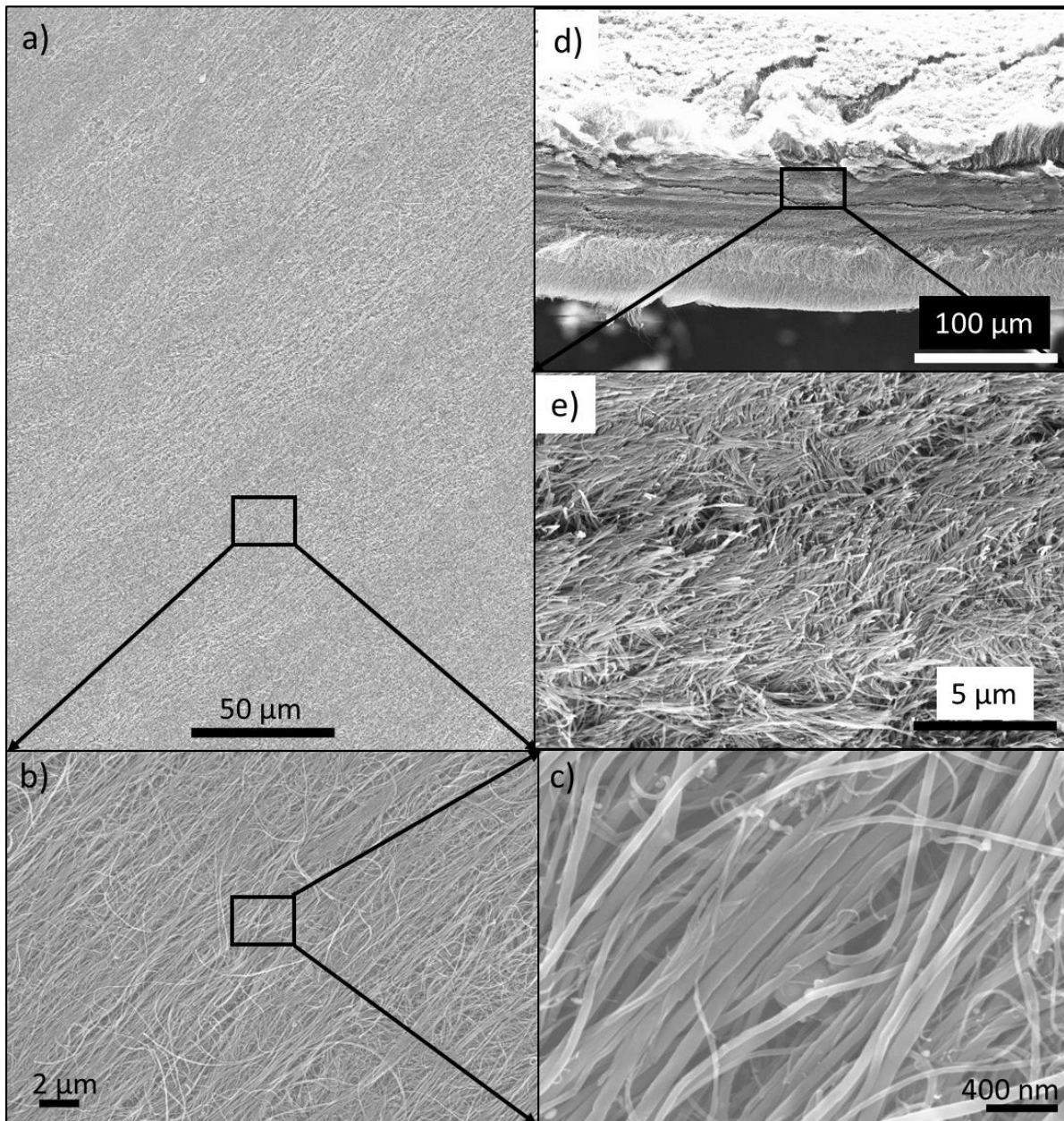


Abbildung 4-6: SEM Aufnahme eines horizontal gerichteten MWCNT Buckypapers, a) bis c) Oberseite in verschiedenen Vergrößerungsstufen, d,e) Querschnitt durch ein Buckypaper in verschiedenen Vergrößerungsstufen

In Abbildung 4-6a-c) ist die Oberseite eines Buckypapers in verschiedenen Vergrößerungsstufen dargestellt. Der Grad der Orientierung erscheint hoch. Die MWCNT sind annähernd parallel zueinander ausgerichtet, der MWCNT Abstand hat sich deutlich verringert und die MWCNT sind weniger wellig. Der Blick auf die Querschnittsfläche (d und e) offenbart jedoch, dass es sich um keine homogene Struktur handelt. Auf eine weitere Beschreibung des Bildes der Querschnittflächen wird verzichtet, da die Querschnittfläche durch die Probenpräparation (das Buckpaper wurde mit einer Rasierklinge durchtrennt) verändert wurde. Eindeutigere SEM Bilder konnten von den Bruchflächen der Buckypaper/ PPy Hybrid Proben erhalten werden, so dass für die Beschreibung der MWCNT Orientierung diese Proben verwendet wurden sind, siehe Abschnitt 5.2.2.2.

4.2 Gerichtete MWCNT/ PPy Hybride

4.2.1 Vertikal gerichtete MWCNT/ PPy Hybride

Jedes einzelne der MWCNTs aus dem gerichteten MWCNT Teppichen wurden, wie in 3.1.2 beschrieben, in einer elektrochemischen Polymerisationsreaktion mit einer nm-dicken Schicht Polypyrrol überzogen.

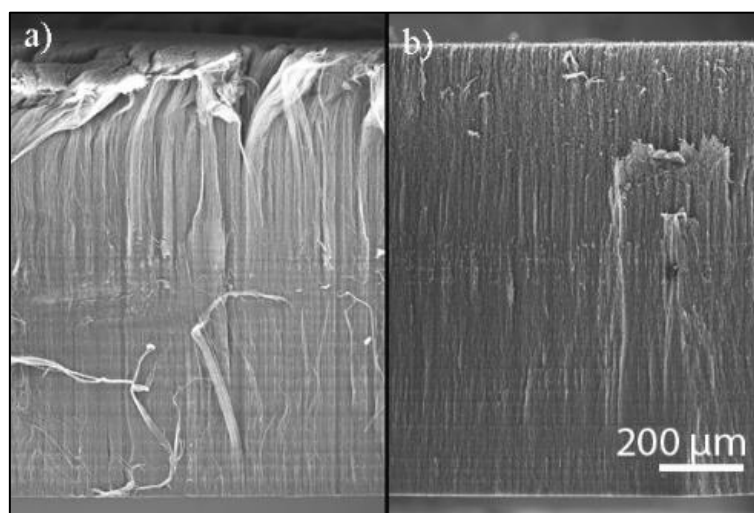


Abbildung 4-7: Blick auf die Querschnittflächen im SEM, a) Ausgangs-MWCNT Teppich, b) gerichtetes MWCNT/ PPy Hybrid (MWCNT: Standard-CVD Prozess, PPy-Beschichtung: 0,6 V vs. SCE, 2h).

Der Vergleich der Querschnittsflächen in Abbildung 4-7a und b der MWCNTs vor und nach der Beschichtung mit Polypyrrol zeigt, dass die gerichtete Struktur und die Höhe (ca. 1.2 mm) des MWCNT Teppichs auch nach dem Trocknungsvorgang erhalten bleibt. Dies ist normalerweise nicht der Fall, da aufgrund der Oberflächenspannung der Teppich beim Trocknen kollabiert [102]. Es hat sich gezeigt, dass die PPy Beschichtungsdicke hierfür mindestens ca. 20 nm betragen muss.

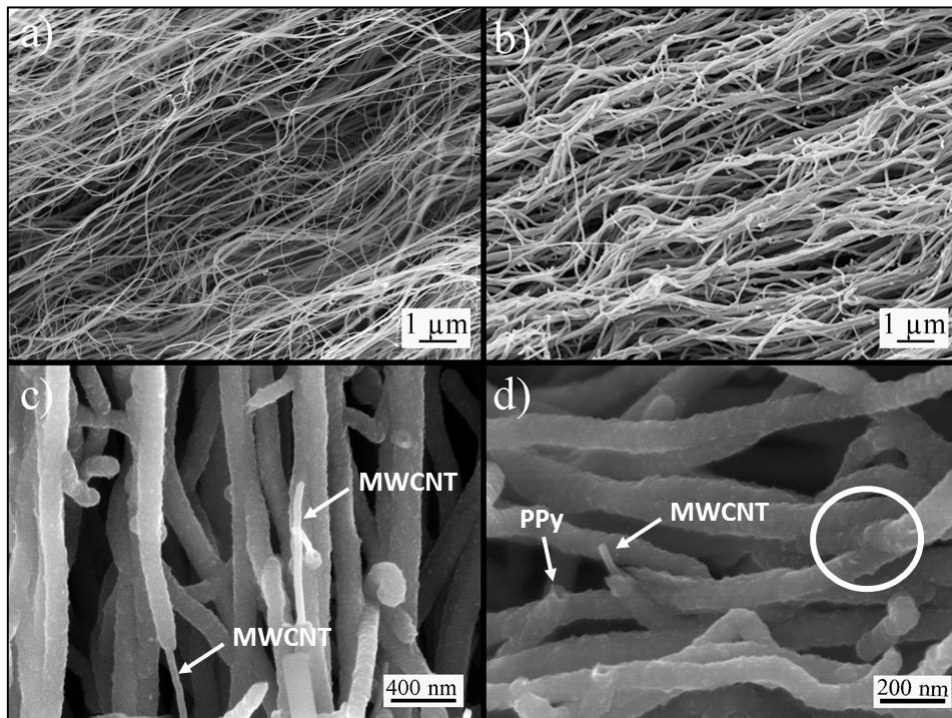


Abbildung 4-8: SEM Aufnahmen a) der MWCNTs ohne PPy Beschichtung, b) bis d) MWCNTs mit PPy Beschichtung in verschiedenen Vergrößerungsstufen, MWCNTs sind teilweise aus der Beschichtung gelöst (Pfeil) und miteinander „verklebt“ (Kreis), (MWCNT: Standard-CVD Prozess, PPy-Beschichtung: 0,6 V vs. SCE, 2h).

Die SEM Aufnahmen in Abbildung 4-8 bestätigen, dass während des Polymerisationsprozesses das Polypyrrol eine kontinuierliche, gleichmäßige Schicht über jedes MWCNT ausbildet. Ein Strukturvergleich der MWCNTs vor und nach der Beschichtung in Abbildung 4-8 a und b ergibt keine nennenswerten Unterschiede in der qualitativen Orientierung der MWCNTs. Einzelne nicht beschichtete MWCNTs sind in Abbildung 4-8c und d mit Pfeilen gekennzeichnet, sie sind vermutlich durch die Präparation der SEM Probe teilweise aus der PPy Beschichtung herausgelöst

wurden. Nahe beieinander liegende MWCNTs sind durch die PPy Beschichtung miteinander „verklebt“. Die Ausbildung dieser zusätzlichen Kontaktpunkte stabilisiert die Struktur, so dass die mechanische Stabilität deutlich zunimmt.

Die TEM Aufnahmen in Abbildung 4-9 zeigen einzelne MWCNTs, die bei einem Potential von 0,6 V vs. SCE in unterschiedlich langen Polymerisationsreaktionen mit Polypyrrol beschichtet worden sind.

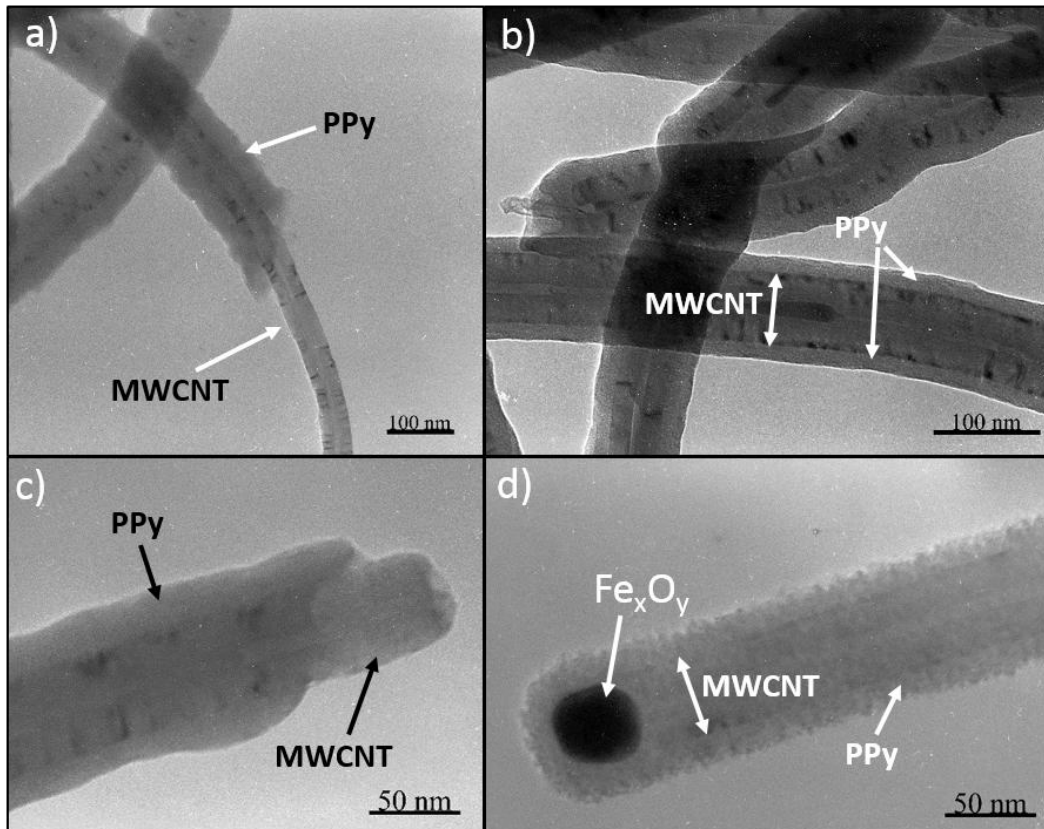


Abbildung 4-9: TEM Aufnahmen der MWCNT/ PPy Hybride nach a) 2h, b) 1.5h, c) 1h, d) 0.5h Reaktionszeit, a) MWCNT zum Teil mit und ohne PPy Beschichtung, b) MWCNTs gleichmäßig mit PPy beschichtet, c) MWCNT Spitze ohne PPy Beschichtung, d) MWCNT mit Eisen(oxid) Partikel und PPy Beschichtung. (MWCNT: Standard.-CVD Prozess, PPy Beschichtung: 0.6 V vs. SCE).

In Abbildung 4-9a ist das MWCNTs nur teilweise bedeckt, die Polymerisationszeit betrug 2 h und die PPy Schicht ist ca. 25-30 nm dick. Es ist davon auszugehen, dass der teilweise Verlust der Beschichtung auf die TEM Probenvorbereitung zurückgeführt werden kann, da in den SEM Bildern im Vergleich zu Abbildung 4-8 kaum unbeschichtete MWCNTs zu finden sind. Abbildung 4-9b zeigt komplett mit

PPy bedeckte MWCNTs, bei einer Polymerisationszeit von 1.5 h ergibt sich eine Beschichtungsdicke von ca. 20 nm. Das MWCNT in Abbildung 4-9c hat nach einer Reaktionszeit von 1 h eine PPy Beschichtung mit einer Dicke von ca. 15-20 nm. Die Spitze des MWCNT ist ohne Beschichtung. Nach einer Polymerisationsdauer von 0.5 h sind die MWCNTs mit einer ca. 10-15 nm dicken Polypyrrolschicht bedeckt, siehe Abbildung 4-9d.

Das Chronoamperogram in Abbildung 4-10a zeigt einen charakteristischen Polymerisationsstrom I als Funktion der Polymerisationszeit (2h Prozessdauer, 0,6 V vs. SCE Oxidationspotential). Während der ersten 200 s der Polymerisationsreaktion ist der Polymerisationsstrom sehr hoch ($0,22 \text{ A/cm}^2$) und fällt dann auf $0,01 \text{ A/cm}^2$ ab. Im weiteren Verlauf der Reaktion stabilisiert er sich zwischen $0,025 \text{ A/cm}^2$ und $0,05 \text{ A/cm}^2$. Zu Beginn der Reaktion wird daher sehr viel Ladung resp. Elektronen übertragen und es entsteht sehr viel Polypyrrol. Dies steht im Einklang mit der qualitativen PPy-Schichtdickenbestimmung aus den TEM Bildern, die schon nach einer Reaktionszeit von 0,5 h eine PPy-Schichtdicke von 10-15 nm zeigen. Es scheint daher, dass es zunächst direkt auf der Oberfläche der MWCNTs zu einer schnellen Bedeckung mit PPy kommt, die mit fortschreitender Reaktionsdauer nur noch langsam wächst.

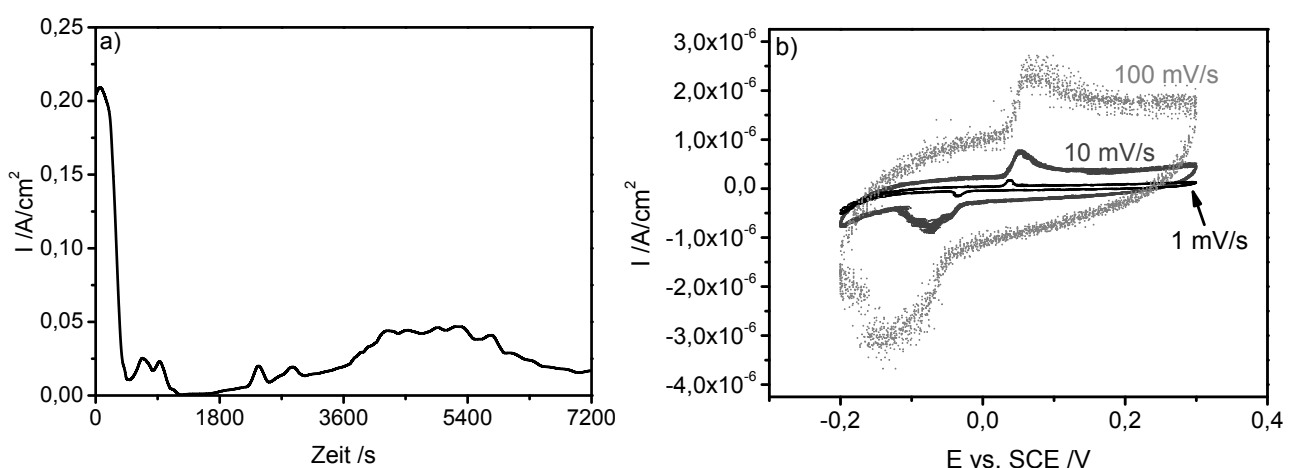


Abbildung 4-10: a) Chronoamperogram, Polymerisationsstrom I als Funktion der Zeit für die potentiostatische Polymerisation von PPy auf der Oberfläche von MWCNTs, angelegtes Potential 0,6 V vs. SCE, b) Zyklovoltagramm MWCNT/ PPy Hybrid in wässriger 0,5 M KCl Lösung, Potentialfenster -0,2 V – 0,3 V vs. SCE.

Das Zyklovoltogramm in Abbildung 4-10b der MWCNT/ PPy Hybridproben zeigt eine quasireversible Redoxreaktion an der Elektrode (vergl. Abschnitt 3.2.4.1). Die Redoxpeaks werden verursacht durch die Reduktion und Reoxidation des PPy und sind insbesondere für kleine Vorschubgeschwindigkeiten (1 mV/s und 10 mV/s) wohl definiert, d.h. es findet ein schneller Elektronentransfer statt. Die generelle Form des Zyklovoltograms stimmt mit den Literaturspektren weitestgehend überein [103]. Die Elektropolymerisation von Pyrrol führt zu vollständig oxidiertem Polypyrrol mit einem Dotierungslevel von ca. 0.25 bis 0.3, so dass jede 3-4 Monomer Einheiten eine positive Ladung trägt, die durch ein Gegenionen (hier: Cl⁻) aus der Elektrolytlösung ausgeglichen wird. Die Reduktion zum Radikal-Kation wird als „p-doping“ bezeichnet. Eine vollständige Interpretation des Zyklovoltograms ist schwierig, da Polypyrrol kein charakteristisches Standardpotential wie bspw. Ferrocen hat, vielmehr besteht es aus unterschiedlich geladenen oligomeren Segmenten, die sich alle geringfügig in ihrem Redoxpotential unterscheiden.

Die in Abbildung 4-11 gezeigten Impedanzspektren des reinen Polypyrrols (a) und der MWCNT/ PPy Hybride (b) zeigen das charakteristische Verhalten einer ideal polarisierbaren Elektrode (Serienschaltung aus Kondensator C_{dl} und elektrischen Widerstand R_s). Das Spektrum kann in einen hoch- und niederfrequenten Bereich unterteilt werden, der Übergang wird als „Knie“ (engl.: knee) bezeichnet. Die Frequenz des Knies zeigt die Geschwindigkeit der Absorptions- bzw. Desorptionsprozesse. Für niedrige Frequenzen nimmt die Frequenzabhängigkeit des Realteils des elektrischen Widerstandes deutlich ab, d.h. der Widerstand des Elektrolyten ist konstant und das System wird kapazitiv geladen bzw. entladen. Für die MWCNT/ PPy Hybride ergibt sich für diesen Bereich eine nahezu vertikale Linie, während Polypyrrol eine deutlich geringere Steigung aufweist. Das Abweichen vom idealen Verhalten für Polypyrrol, sowohl im hoch- als auch im niederfrequenten Bereich, weist auf einen diffusionskontrollierten Prozess hin, so dass das Ersatzschaltbild durch eine sogenannte Warburg Impedanz (Z_w) und einen zusätzlichen Widerstand bei der Ladungsübertragung (R_{ct}) erweitert werden muss [60, 104]. Der Gesamtwiderstand ist für die MWCNT/ PPy Hybride deutlich geringer als für das reine Polypyrrol.

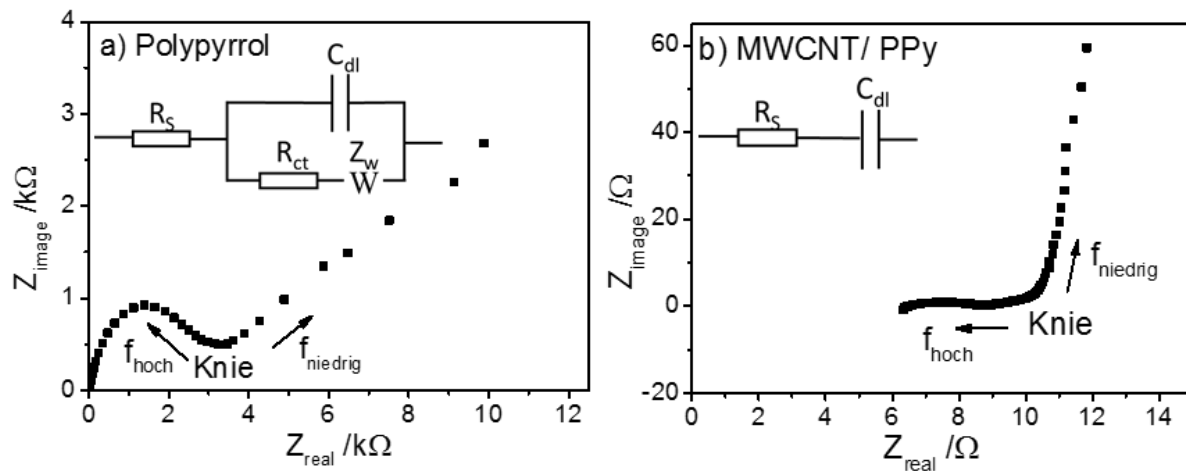


Abbildung 4-11: Impedanzspektrum von a) Polypyrrol und b) MWCNT/ PPy Hybrid in wässriger 0,5 M KCl Lösung bei 0,4 V vs. SCE. Die zugehörigen Ersatzschaltbilder sind eingefügt.

Der Hermans Orientierungsparameter f und der kumulative Anteil von MWCNTs, die in den Winkeln $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$ und $\pm 30^\circ$ um eine imaginäre vertikale Achse orientiert sind, werden für verschiedene Distanzen von der Probenoberfläche in SAXS Experimenten bestimmt, siehe Abbildung 4-12a und b. Ergänzend hierzu wird, ausgehend von der Probenoberfläche, alle 100 μm die Welligkeit w aus hochaufgelösten SEM Bildern ermittelt (Abbildung 4-12 c). Aufgrund begrenzter Strahlzeit konnte nicht die gesamte MWCNT/ PPy Probe mittels SAXS quantifiziert werden. Die Orientierung der MWCNTs im nicht untersuchten Bereich wird jedoch als ähnlich der im untersuchten Bereich angenommen.

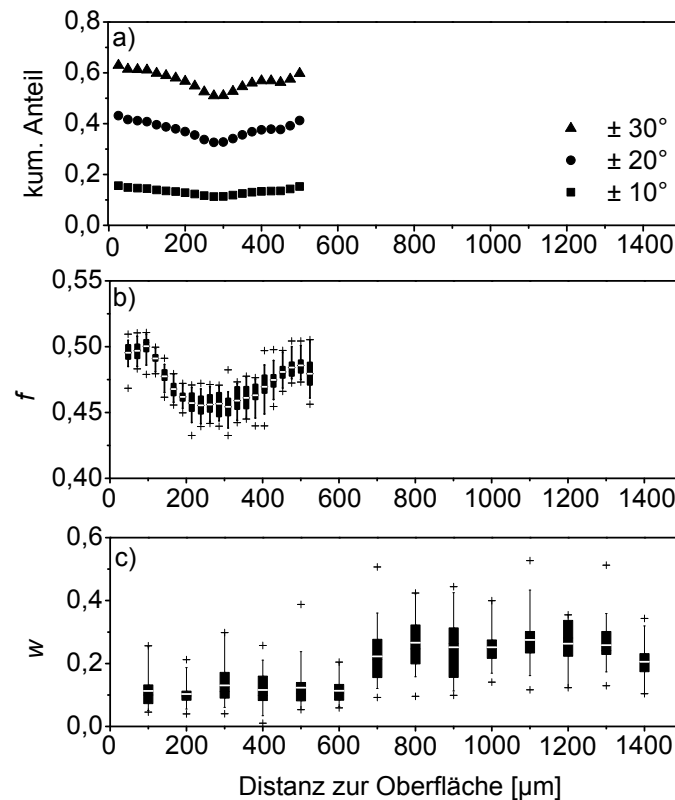


Abbildung 4-12: MWCNT Orientierung über der Distanz zur Oberfläche der MWCNT/ PPy Hybrid Probe, a) kumulativer Anteil der MWCNTs, die in einem Bereich von $\pm 10^\circ$ / $\pm 20^\circ$ / $\pm 30^\circ$ zur vertikalen Achse orientiert sind, b) Hermans Orientierungsparameter f , c) Welligkeit w , Boxplot: 50 % der Daten liegen in der Box, die horizontale Linie stellt den Median der Verteilung dar, die Whisker repräsentieren 5%-95% der Daten, die Kreuze sind stark abweichende Messwerte.

Innerhalb des MWCNT/ PPy Hybrid Films sind 17 % - 20 % aller MWCNT Segmente in einem Winkel $\pm 10^\circ$ um eine vertikale imaginäre Achse orientiert, 30 % - 40 % liegen im Winkelbereich von $\pm 20^\circ$. Mehr als die Hälfte (50 % - 60 %) aller Segmente wird von einem Winkel $\pm 30^\circ$ eingeschlossen. Der Hermans Orientierungsparameter variiert von 0,45 bis 0,51 (vergl. Abbildung 5-4, für unbeschichtete MWCNTs: $0,45 \leq f \leq 0,57$). Die Welligkeit liegt zwischen 0,1 und 0,3 und stimmt damit ebenfalls weitgehend mit der für die nicht beschichteten MWCNTs ermittelten Welligkeit überein. Von diesen Ergebnissen ausgehend kann gefolgert werden, dass, wie bereits qualitativ aus den SEM Aufnahmen abgeleitet, der Herstellungsprozess der MWCNT/ PPy Hybride keinen signifikanten Einfluss auf die relative Orientierung der MWCNTs hat. Es war aufgrund der komplizierten Struktur und des großen Durchmessers der

MWCNT/ PPy Hybride nicht möglich den MWCNT Durchmesser und die Polypyrrol Schichtdicke zu berechnen.

Die Schichtdicke der MWCNTs mit Polypyrrol nach einer Reaktionszeit von 2 h bei einer Oxidationsspannung von 0,6 V vs. SCE wird in einer semi-quantitativen Analyse aus SEM Bildern ermittelt, siehe Abbildung 4-13.

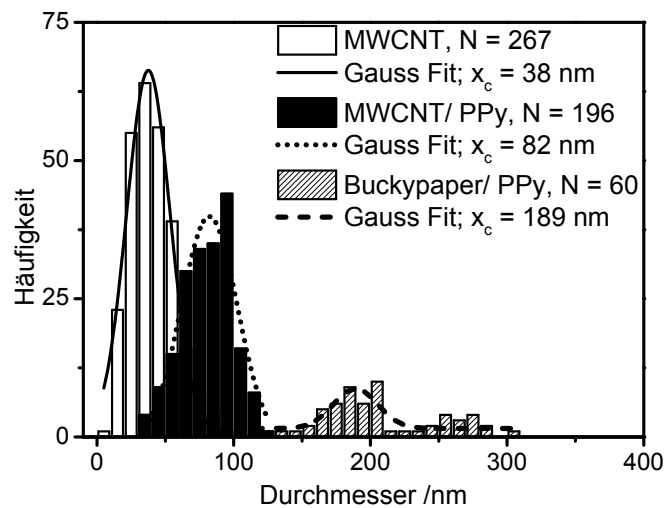


Abbildung 4-13: Durchmesser- und Häufigkeitsverteilung der MWCNTs und der MWCNT/ PPy Hybride nach einer Reaktionszeit von 2 h ($E_{ox.} = 0.6$ V vs. SCE), N ist die Anzahl der Datenpunkte.

Für die Analyse werden die MWCNTs aus demselben MWCNT Teppich vor und nach der Elektropolymerisation vermessen. Die nicht beschichteten MWCNTs haben einen Durchmesser von ca. 38 nm (vergl. Abbildung 4-13 a und b, MWCNT Durchmesser (SAXS) ~ 42 nm). Für die mit PPy beschichteten MWCNTs wurde der Durchmesser zu 82 nm bestimmt. Die Differenz der Durchmesser ergibt sich zu 44 nm. Die Polypyrrol Schichtdicke beträgt daher ca. 20 nm – 30 nm und liegt damit geringfügig unterhalb der aus den TEM Bildern gemessenen Dicke. Der Durchmesser der beschichteten MWCNTs (aus einem anderen CVD Prozess) im Buckypaper/ PPy Hybrid ergibt sich unter denselben Reaktionsbedingungen zu 189 nm, die Beschichtungsdicke liegt daher bei ca. 70 nm – 80 nm. Die Halbwertbreite des Gauss Fits vergrößert sich von 37 nm für die reinen MWCNT auf 48 nm für die mit Polypyrrol beschichteten MWCNTs und 38 nm für die Buckypaper/ PPy Hybride.

Die Kompressionssteifigkeiten der vertikal gerichteten MWCNTs und MWCNT/ PPy Hybride wurden mittels Nanoindentation bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-14a bis c gezeigt.

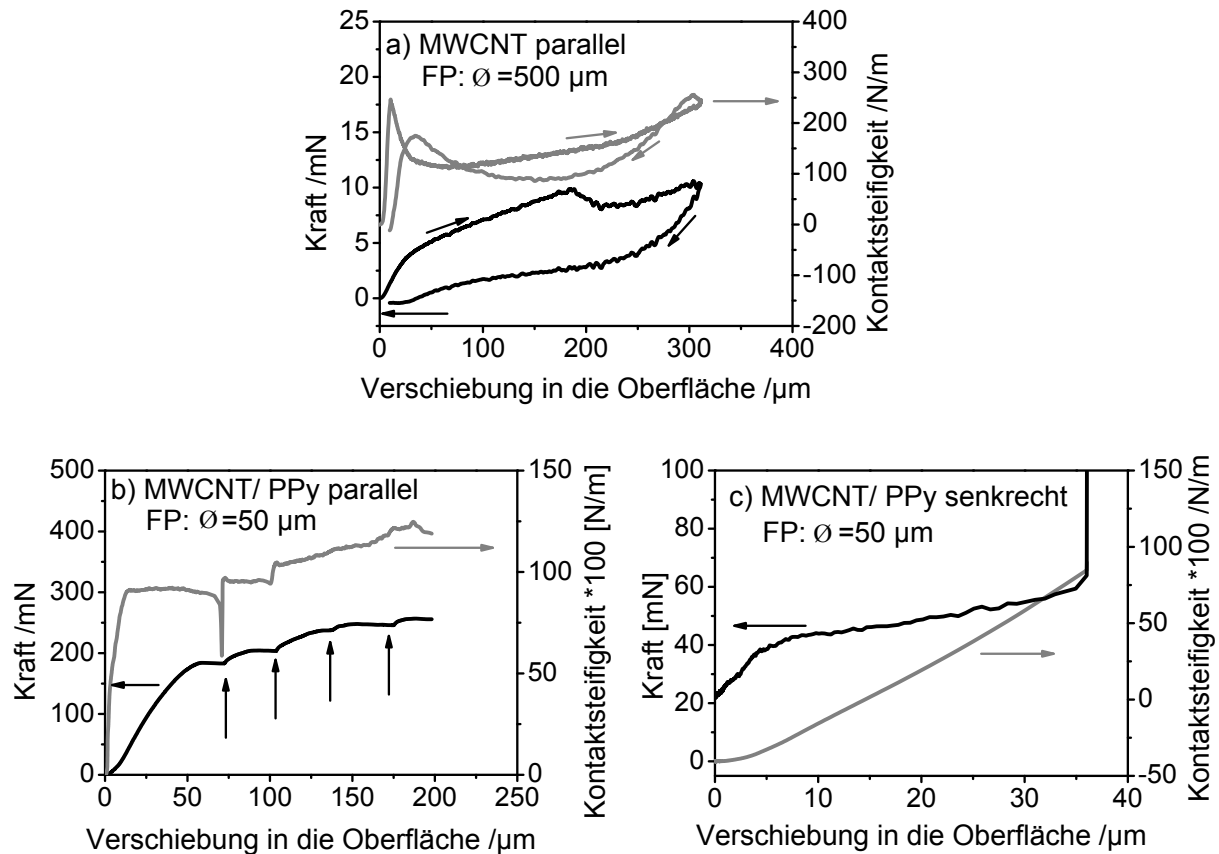


Abbildung 4-14: a)-c) Eindringkraft und Kontaktsteifigkeit über der Verschiebung in das Substrat für a) reine MWCNTs Arrays (MWCNTs sind in Belastungsrichtung orientiert), MWCNT/ PPy Hybride mit MWCNT Orientierung b) in Belastungsrichtung und c) senkrecht hierzu.

Berührt der Indenter die Probenoberfläche, steigen Kraft und Kontaktsteifigkeit zunächst stark an. Das Abflachen der Steigung der Kraft und das lokale Maximum in der Kontaktsteifigkeit kann als unkoordiniertes reversibles Ausknicken der MWCNTs interpretiert werden [105] (für Abbildung 4-14a MWCNT parallel $\sim 20 \mu\text{m}$, b) MWCNT/ PPy parallel $\sim 13 \mu\text{m}$, c) MWCNT/ PPy senkrecht $5 \mu\text{m}$).

Im Fall der reinen MWCNTs (Abbildung 4-14a) steigen Kraft und Steifigkeit danach aufgrund der Materialabstützung leicht an bis es bei ca. $190 \mu\text{m}$ zu einem Kraftabfall kommt, der vermutlich auf ein koordiniertes plastisches Ausknicken der MWCNTs zurückgeführt werden kann. Die Schlaufe in der Steifigkeit mit Entlastungsbeginn sowie das lokale Maximum zum Ende des Versuches beruhen auf zusätzlichen

Adhensionskräfte zwischen Probe und Indenter. Die Kraft 0 wird ca. 35 μm unterhalb der Probenoberfläche erreicht, d.h. die MWCNTs haben sich durch Ausknicken plastisch verformt.

Für die MWCNT/ PPy Hybridprobe mit der MWCNT Orientierung parallel zur Belastung (Abbildung 4-14b) ergibt sich nach dem ersten elastischen Ausknicken der MWCNTs zwischen 13 μm und 55 μm sowohl in der Kraft als auch in der Kontaktsteifigkeit ein Plateaubereich für die plastische Deformation. Der weitere Kraftverlauf kann als stufenartig beschrieben werden mit weiteren MWCNT Ausknick-Ereignissen bei ca. 70 μm , 105 μm , 140 μm und 175 μm (mit Pfeilen gekennzeichnet), die sich z. T. auch als lokales Maximum in der Kontaktsteifigkeit zeigen.

Der Kraft- und Steifigkeitsverlauf für die MWCNT/ PPy Hybrid Probe mit der MWCNT Orientierung senkrecht zur Belastungsrichtung (Abbildung 4-14c) kann als weitestgehend plastisch beschrieben werden mit einer kleinen elastischen Zone ca. 5 μm unterhalb der Substratoberfläche. Der kontinuierliche Kraftanstieg wird auf die Materialverdichtung zurückgeführt.

Eine Messung der Kompressionssteifigkeit der reinen MWCNTs mit der MWCNT Orientierung senkrecht zur Belastungsrichtung konnte nicht durchgeführt werden. In Abbildung 4-15 sind die Ergebnisse der Steifigkeit für die verschiedenen Proben aufgetragen.

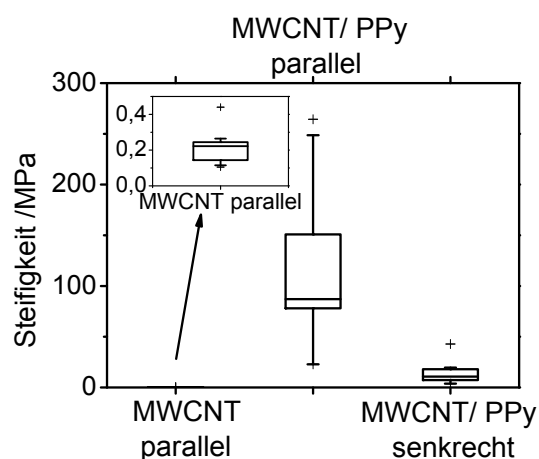


Abbildung 4-15 Vergleich der Steifigkeiten für die verschiedenen Proben und Orientierungen (Boxplot: 50 % der Daten liegen in der Box, die horizontale Linie stellt den Median der Verteilung dar, die Whisker repräsentieren 5% - 95% der Daten, die Kreuze sind stark abweichende Messerwerte. Der Boxplot besteht aus 23 Werten für die parallele Orientierung des reinen MWCNT Arrays, 32 Werten für die MWCNT /PPy Hybride parallel und 15 Werte senkrecht).

Er beträgt im Mittel 0,2 MPa für die reinen MWCNTs mit paralleler Orientierung, 112 MPa für die MWCNT/ PPy Hybride in paralleler und 15 MPa in senkrechter Richtung. Die hohe Streuung der Werte legt nahe, dass die mechanischen Eigenschaften der MWCNT/ PPy Hybride lokal stark unterschiedlich sind.

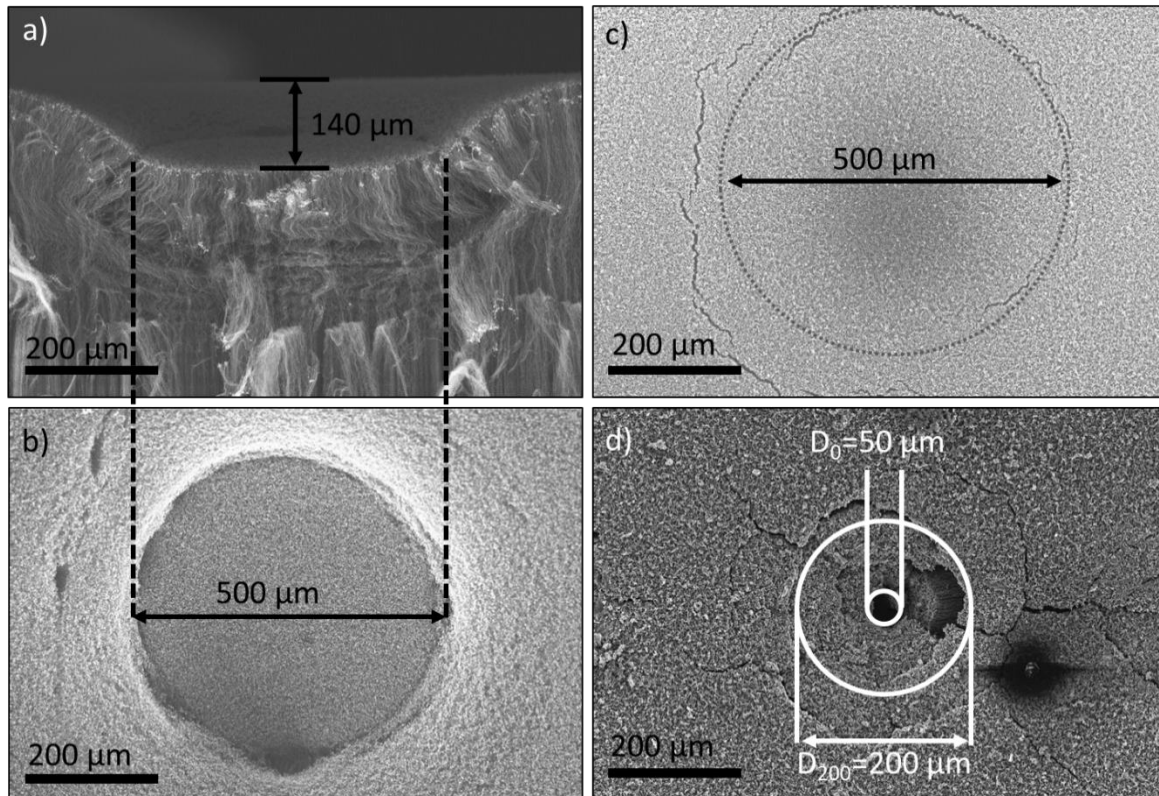


Abbildung 4-16: SEM Aufnahmen a) Querschnitt durch b) Aufsicht auf einen Indent im MWCNT Teppich, c) und d) Aufsicht auf zwei verschieden große und tiefe Indents im MWCNT/ PPy Hybrid.

Wird die Struktur während der Indentation plastisch verformt, können Indenterdurchmesser und Verformungsbereich („Prozesszone“) als permanenter Abdruck in den SEM Bildern gefunden werden. Für die MWCNT Teppiche sind jeweils ein Indent im Querschnitt und in der Aufsicht gezeigt, siehe Abbildung 4-16a und b. Der verwendete Indenter hatte einen Durchmesser von 500 µm, der permanente Eindruck ist ca. 140 µm tief, die Prozesszone erstreckt sich jedoch bis in eine Tiefe von ca. 300 µm. Das Ausknicken der MWCNTs führt zu einer regelmäßige Wellenstruktur, wie sie bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden ist [106–108].

Aufgrund der deutlich höheren Steifigkeit für die MWCNT/ PPy Hybride kann für denselben Indenterdurchmesser (500 µm) kein permanenter Eindruck mittels

Nanoindenter (maschinenbedingte maximale Kraft 700 mN) auf der Probenoberfläche erzeugt werden. Es zeigen sich jedoch erste Risse, die den Durchmesser des verwendeten Indenters erahnen lassen (Abbildung 4-16c). Die Verwendung eines Indenters mit einem geringeren Durchmesser (50 μm) führt schließlich zu einem deutlichen Eindruck, der in seiner näheren Umgebung von vielen Rissen begleitet ist (Abbildung 4-16d). Bei einer Eindringtiefe von 200 μm beträgt der effektiv beeinflusste Durchmesser durch den Indenter 200 μm . Ein Querschnittsansicht durch den Indent konnte nicht präpariert werden.

4.2.2 Horizontal gerichtete Buckypaper/ PPy Hybride

Die mechanischen Struktureigenschaften der Buckypaper/ PPy Hybride wurde in Zugversuchen bestimmt. Bei der Fertigung dieser Proben werden die MWCNTs aus ihrer vertikalen Orientierung nach dem in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Verfahren in eine horizontale Lage überführt und mit Polypyrrol beschichtet. Für die Zugversuche werden hieraus Proben mit der MWCNT Orientierung entlang der Prüfrichtung bzw. quer zur Prüfrichtung präpariert.

Die in Abbildung 4-17a dargestellten Spannungs-Dehnungskurven zeigen ein nahezu linear-elastisches Materialverhalten (Ausnahme: MWCNT/ PPy senkrecht) und weisen eine große Streuung sowohl für Steifigkeit als auch für die max. Festigkeit und die Bruchdehnung auf. Dies ist auf inhomogenen Materialeigenschaften zurückzuführen als auch auf die geringe Probenzahl. Als genereller Trend kann trotz der großen Streuung abgeleitet werden, dass die Steifigkeit steigt, wenn die MWCNTs im Buckypaper/ PPy Hybrid parallel zur Belastungsrichtung orientiert sind. Die Bruchdehnung ist für die Proben, in denen die MWCNTs senkrecht zur Belastungsrichtung orientiert sind, tendenziell größer. Bei der Festigkeit kann kein eindeutiger Trend ausgemacht werden. Die in Abbildung 4-17b gezeigten Steifigkeiten enthalten neben den Werten, die aus dem Spannungs-Dehnungsdiagramm berechnet wurden, zusätzlich Werte aus den Aktuationsversuchen.

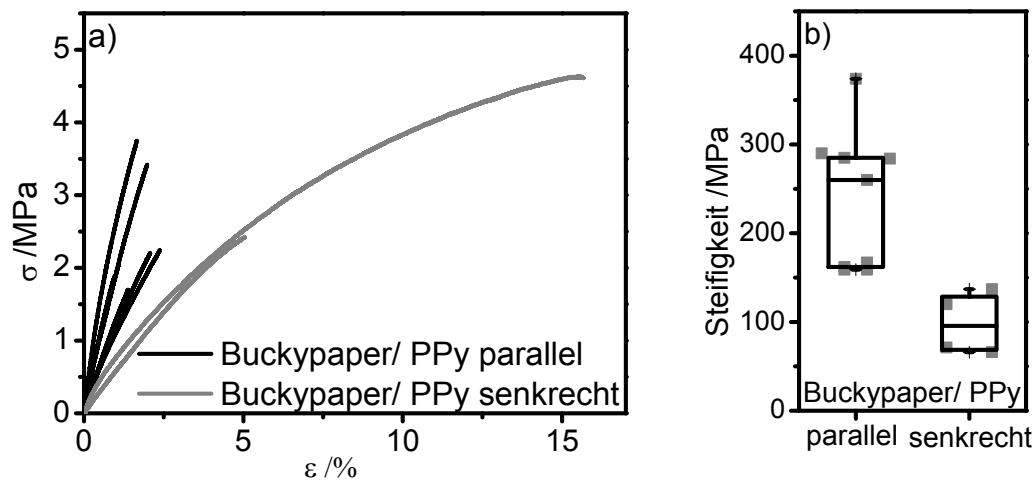


Abbildung 4-17: Zugprüfung Buckypaper/ PPy Hybride a) Spannungs-Dehnungsdiagramm, b) Steifigkeit parallel und senkrecht zur MWCNT Orientierung im Buckypaper/ PPy Hybrid. (Boxplot: 50% der Daten liegen in der Box, die horizontale Linie stellt den Median der Verteilung dar, die Whisker repräsentieren 5%-95% der Daten, die Kreuze sind stark abweichende Messwerte, Boxplot besteht aus 9 Werten für die parallele Orientierung und aus 4 Werten für die senkrechte Orientierung.)

Die SEM Aufnahmen in Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19 zeigen in unterschiedlichen Vergrößerungen jeweils auf die Bruchflächen der horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride nach einem Zugversuch. In Abbildung 4-18 sind die MWCNTs entlang der Bruchfläche orientiert, die MWCNTs in Abbildung 4-19 sind quer zur Bruchfläche gerichtet. Die Prüfrichtung ist ebenfalls als weißer Pfeil mit eingezeichnet. Beide Proben wurden aus demselben beschichteten Buckypaper präpariert. Die treppenartige Struktur, die für beide Bruchflächen beobachtet werden kann, deutet auf ein Ausknicken der MWCNTs während des Umformprozesses hin. Die Orientierung der MWCNTs wurde nicht quantitativ analog den vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybriden untersucht, so dass nur eine qualitative Beurteilung möglich ist. Die entsprechende Vergrößerungsaufnahme in Abbildung 4-18c zeigt eine Abweichung zur Längsachse des Probekörpers von ca. 20° für die entlang der Bruchfläche orientierten MWCNTs. Für die quer zur Bruchfläche gerichteten MWCNTs (Abb. Abbildung 4-19c) kann die Abweichung zu ca. 25° abgeschätzt werden. Die Aufnahmen der Bruchflächen (Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19) zeigen für beide Belastungsrichtungen einen glatten Bruch durch die Proben, der nahezu senkrecht zum Probenrand verläuft.

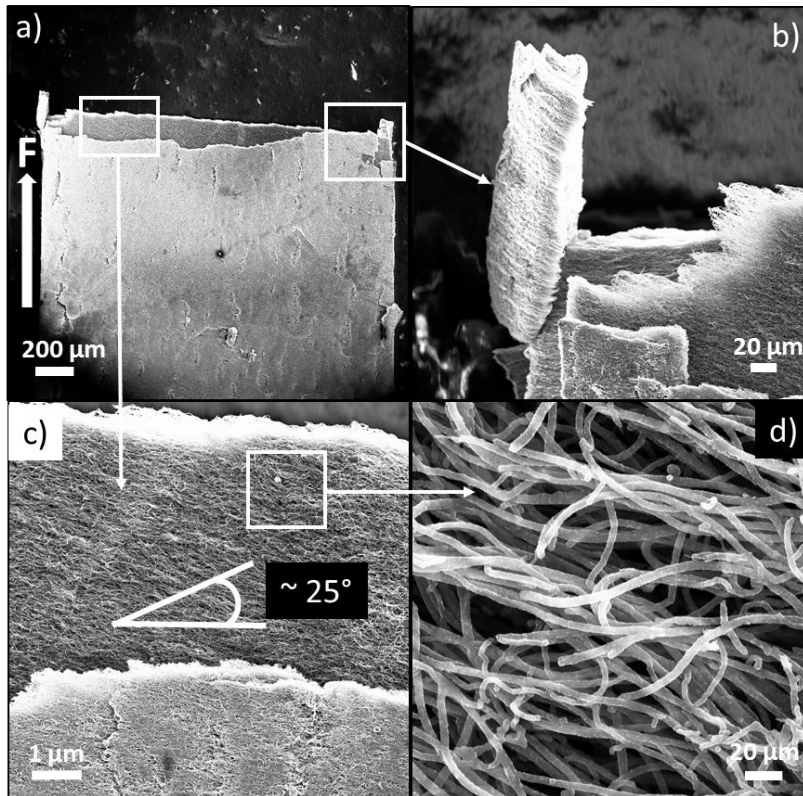


Abbildung 4-18: SEM Aufnahme der Bruchfläche einer Buckypaper/ PPy Probe, a-d) Blick senkrecht auf die Bruchfläche in verschiedenen Vergrößerungsstufen, die MWCNTs sind entlang der Bruchfläche orientiert (Reaktionszeit 2 h, $E_{\text{Ox.}} = 0.6 \text{ V vs. SCE}$).

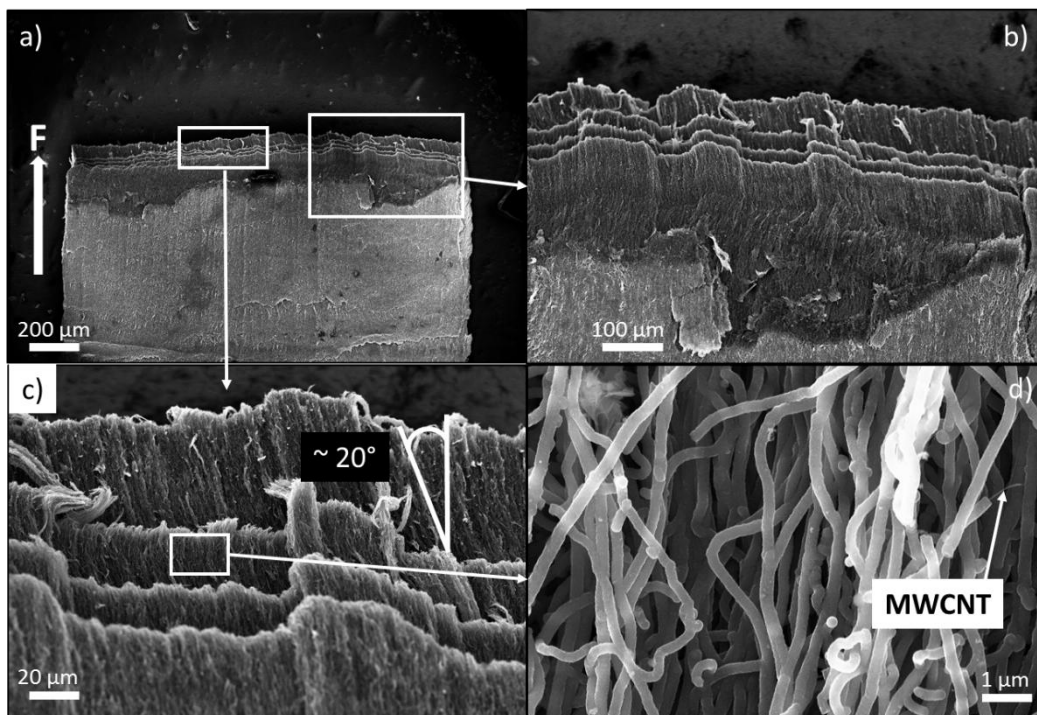


Abbildung 4-19: SEM Aufnahme einer Bruchfläche einer Buckypaper/ PPy Probe, a-d) Blick von oben auf die Bruchfläche in verschiedenen Vergrößerungsstufen, die MWCNTs sind quer zur Bruchfläche orientiert (Reaktionszeit 2 h, $E_{\text{Ox.}} = 0.6 \text{ V vs. SCE}$).

In den in Abbildung 4-20 gezeigten vergrößerten Ausschnitten der Bruchflächen der Buckypaper/ PPy Hybrid Proben ist die Belastungsrichtung durch den großen Pfeil gekennzeichnet. Bei den entlang zur Belastungsrichtung orientierten beschichteten MWCNTs stehen mehrere MWCNTs hervor (Abbildung 4-20a und b, kleine weiße Pfeile), die vermutlich durch die Belastung teilweise aus ihre Beschichtung gezogen worden sind.

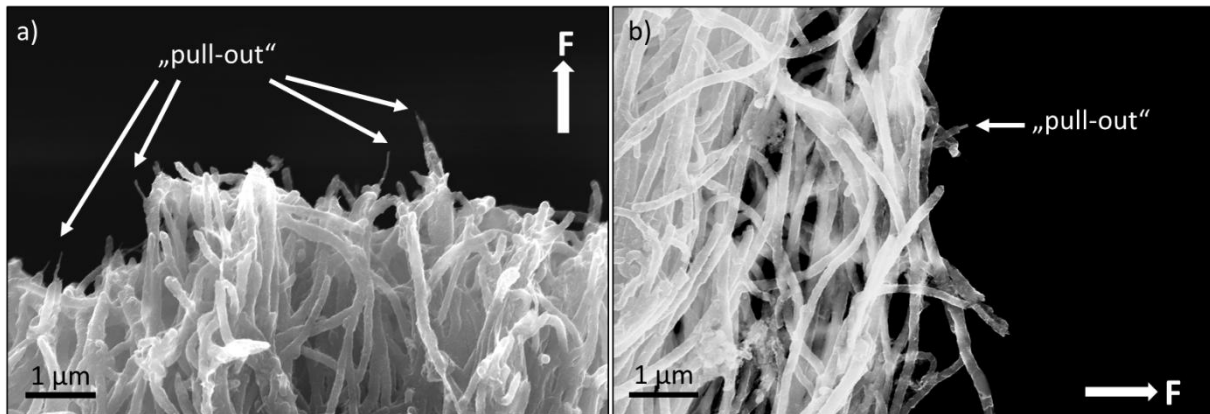


Abbildung 4-20: Vergleich der Bruchflächen zweier Buckypaper/ PPy Hybrid Proben: a) Belastungsrichtung entlang zur MWCNT Orientierung, b) Belastungsrichtung quer zur MWCNT Orientierung. Die kleinen weißen Pfeile zeigen MWCNTs, die aus der PPy-Beschichtung herausgezogen worden sind („pull-out“).

4.3 Aktuation gerichteter MWCNT/ PPy Hybride

4.3.1 Horizontal gerichtete MWCNT/ PPy Hybride in der Zugprüfmaschine

Die Ergebnisse der Aktuationsversuche in der Zugprüfmaschine sind in Abbildung 4-21 dargestellt. Die Diagramme Abbildung 4-21a und c zeigen den zeitlichen Strom- und Potentialverlauf, wobei in Abbildung 4-21b und d die bei der Aktuation auf die Zugprüfmaschine übertragenen Kräfte abgebildet sind. Bei einer positiven Spannung (für a/b +0.3V, für c/d +0.4 V) wird das Polypyrrol oxidiert. Es längt sich und die aufgebrachte Kraft verringert sich. Nach 50s wird eine negative Spannung angelegt (für a/b 0V, für c/d -0.3V), das Polypyrrol wird reduziert und kontrahiert, welches von einem Kraftanstieg begleitet wird. Der Strom hat bei jedem Potentialwechsel einen Maximalwert und klingt dann exponentiell ab, die Fläche unter der Strom-Zeitkurve entspricht der übertragenen Ladung.

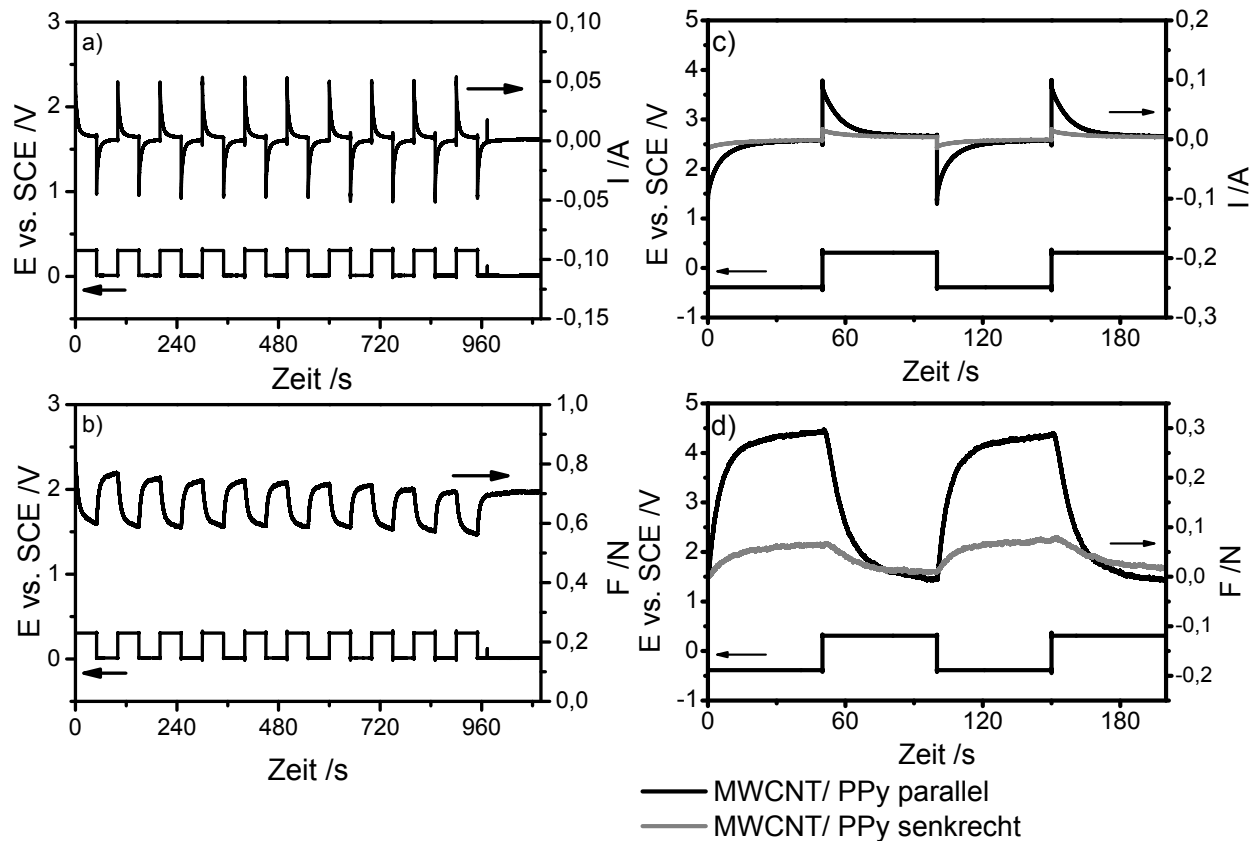


Abbildung 4-21: Aktuation horizontal gerichteter Buckypaper/ PPy Hybride in der Zugprüfmaschine, a) und b) Spannungs-, Strom- und Kraftverlauf über einen Zeitraum von 10 min, MWCNTs sind parallel zur Belastungsrichtung orientiert, angelegtes Potential zwischen 0 V und +0.3 V vs. SCE für eine Dauer von 50 s, c) und d) Vergleich von Spannungs-, Strom- und Kraftverlauf über einen Zeitraum von 3 min von parallel und senkrecht orientierten MWCNTs. Die angelegten Potentialschritte liegen zwischen -0.4 V und +0.3 V vs. SCE für eine Dauer von 50 s an.

Abbildung 4-21a zeigt den Strom- und Potentialverlauf, b den Kraft- und Potentialverlauf für eine Dauer von ca. 10 min für eine Buckypaper/ PPy Hybridprobe mit den MWCNTs parallel zur Zugbelastung. Das Potential variiert schrittweise zwischen 0V und +0,3V vs. SCE, die übertragene Kraft pro Potentialwechsel beträgt ca. 0,12 N, der Strom erreicht maximale Werte von $\pm 0,05$ A. In Abbildung 4-21c und d sind die jeweilige Potential-, Strom-, und Kraftverläufe für Hybridproben mit den MWCNTs parallel und senkrecht zur Belastungsrichtung im Vergleich aufgetragen. Das Potential wird zwischen -0,3 V und +0,4 V vs. SCE geschaltet. Sowohl die übertragene Kraft als auch die maximalen Ströme sind im Falle der parallelen Orientierung deutlich größer. So beträgt der Peakstrom $\pm 0,1$ A und die Kraft 0,3 N für die parallele Anordnung, für die senkrechte Orientierung konnten $\pm 0,02$ A und 0,06 N

gemessen werden. Erwähnt werden soll auch, dass sowohl die Kraft als auch der maximale Strom mit der Größe der Potentialdifferenz zunimmt (vergl. der parallelen MWCNT Orientierung in der Hybridprobe in Abbildung 4-21b und d).

4.3.2 Vertikal gerichtete MWCNT/ PPy Hybride im Dilatometer

Abbildung 4-22 zeigt den Strom- und Dehnungsverlauf über 50 Potentialwechsel für ein vertikal gerichtetes MWCNT/ PPy Hybrid; gemessen wurde senkrecht zur Orientierung der MWCNTs.

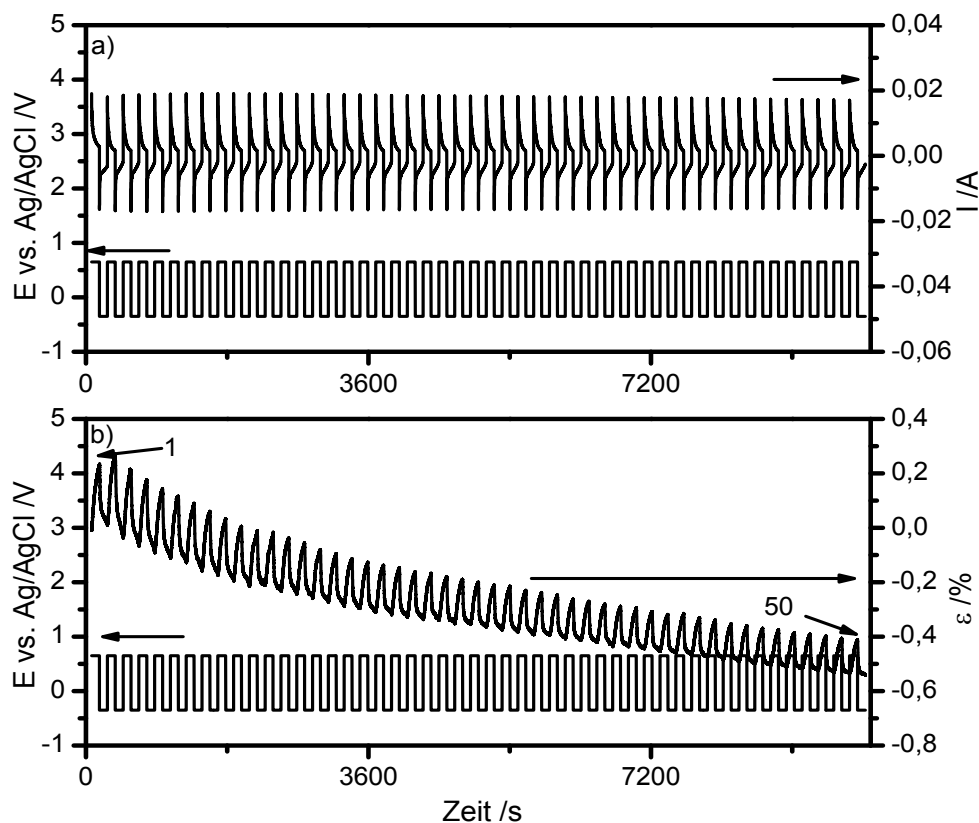


Abbildung 4-22: Aktuation vertikal gerichteter MWCNT/ PPy Hybrid in 0,5 M wässriger KCl Lösung, angelegte Potentialschritte (100 s Dauer) zwischen -0,35 und 0,65 V vs. Ag/AgCl, a) Stromverlauf und b) Dehnung senkrecht zur MWCNT Orientierung für 50 Potentialwechsel.

Der Stromverlauf weist, wie Abbildung 4-22a zeigt, einen kapazitiven Verlauf auf. Bei Anlegen einer positiven Spannung (+0,65 V vs. Ag/AgCl) langt sich die Probe, eine negative Spannung (-0,35 V vs. Ag/AgCl) führt zur Kontraktion (Abbildung 4-22b). Die Dehnungsamplitude verringert sich vom 3. bis zum 50. Potentialschritt von 0,23 % auf 0,18 %, zusätzlich kriecht die Probe während des Experimentes.

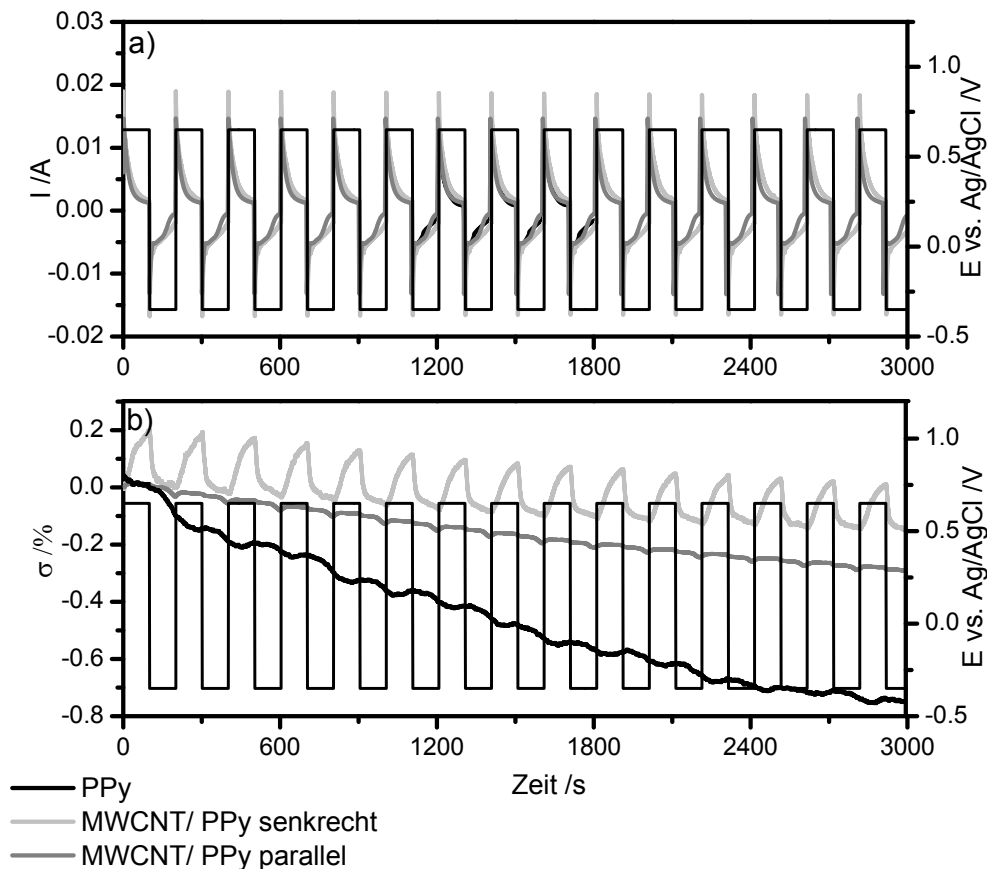


Abbildung 4-23: Aktuation vertikal gerichteter MWCNT/ PPy Hybride und Polypyrrol in 0,5 M wässriger KCl Lösung, angelegte Potentialschritte (100 s Dauer) zwischen -0,35 und 0,65 V vs. Ag/AgCl, a) Stromverlauf und b) Dehnungsantwort, die Orientierung der MWCNTs im MWCNT/ PPy Hybrid ist senkrecht (hellgrau) oder parallel (grau) zur Richtung der gemessenen Aktuation, reines Polypyrrol (schwarz) hat keine Vorzugsorientierung.

Der Vergleich der Aktuierung von senkrechter und paralleler Orientierung der MWCNTs im Hybrid und für reines Polypyrrol ist in Abbildung 4-23 aufgezeigt. Abbildung 4-23a zeigt den Stromverlauf, in Abbildung 4-23b ist die Dehnung aufgetragen. Wird die MWCNT/ PPy Hybridprobe mit der MWCNT Orientierung parallel zur Messrichtung eingespannt, verringert sich die Dehnungsamplitude um das 10fache von 0,2 % auf ca. 0,02 %. Die Dehnung des reinen Polypyrrols liegt bei ca. 0,04%. Bei genauer Betrachtung der Dehnungsverläufe fällt auf, dass das Dehnungsmaximum der reinen Polypyrrolprobe im Reduktionszyklus auftritt. Die Hybridisierung mit MWCNTs beeinflusst das Kriechverhalten positiv.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Beschreibung der Einzel-MWCNTs

Die Erkenntnisse aus den beschriebenen Experimenten werden zusammengefasst um eine schematische Darstellung eines charakteristischen MWCNTs, so wie es aus dem CVD Herstellungsprozess hervorgeht, abzubilden.

Aus den XRD und den SAXS Messungen können die geometrischen Abmessungen des Einzel MWCNTs bestimmt werden. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ergibt sich aus den XRD Daten für den Abstand zwischen zwei Kohlenstoffröhrchen eines MWCNTs ein Wert von 0.34 nm, die Anzahl an Kohlenstoffröhrchen lässt sich zu ca. 50 bestimmen, wobei die mittlere Wandstärke eines MWCNTs 17 nm beträgt. Der mittlere äußere Durchmesser eines MWCNTs, der aus den SAXS Messungen ermittelt wurde, ergibt sich zu 45 nm. Abbildung 5-1a zeigt eine verhältnisgetreue schematische Aufsicht auf die Schnittfläche einer MWCNT. Zur besseren Übersicht ist nur jedes 10 Kohlenstoffröhrchen eingezeichnet.

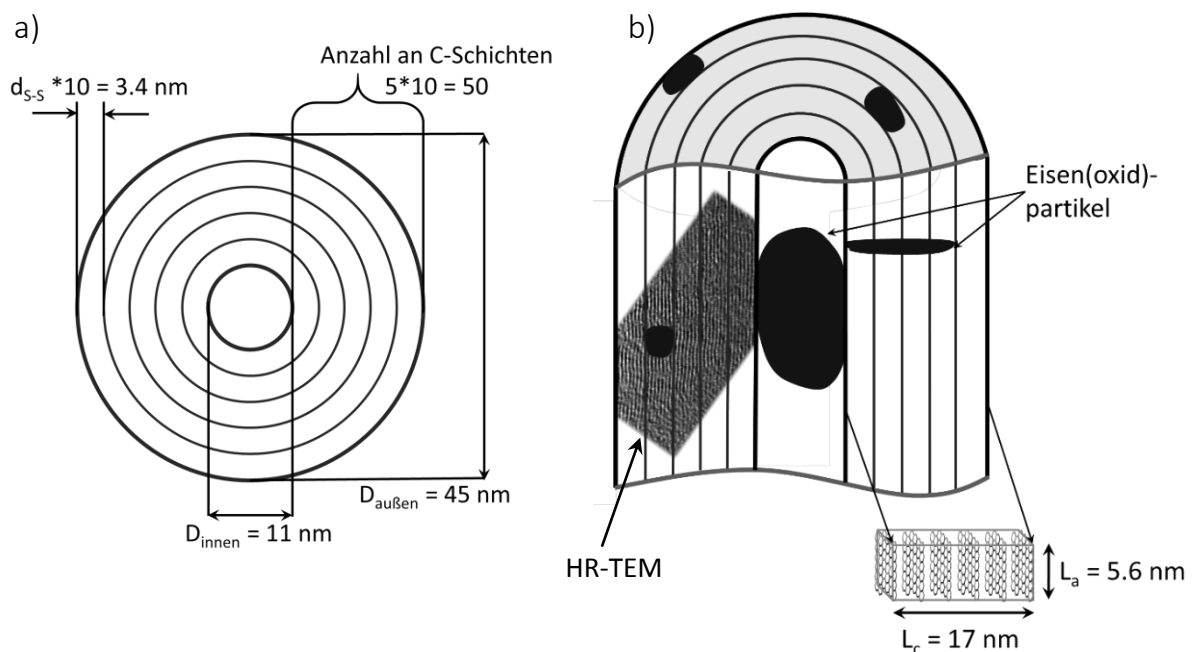


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung einer MWCNT a) Aufsicht auf einen Schnitt senkrecht zur MWCNT Hauptachse b) Längsschnitt durch ein MWCNT, die Größe der durchschnittlichen kristallinen Bereiche ($L_a \times L_a \times L_c$) ist verhältnisgetreu eingezeichnet, hinterlegt ist eine HR-TEM Aufnahme. Zur besseren Übersicht ist nur jede 10 Kohlenstofflage dargestellt.

Abbildung 5-1b zeigt dasselbe MWCNT im Querschnitt. Der kristalline Bereich setzt sich zusammen aus dreidimensionalen kristallinen Clustern mit der Dicke L_c und der Höhe und Tiefe L_a . Die Cluster werden voneinander durch symmetriebrechende Elemente getrennt, wie z.B. durch einen Strukturdefekt oder ein eingebettetes Eisen(oxid)partikel. Die Eisen(oxid)partikel sind zwischen den Kohlenstoffröhrchen (tendenziell kleiner) und im inneren Hohlraum des MWCNT eingelagert. Reales Aussehen und Verlauf der Kohlenstofflagen soll durch die hinterlegte HR-TEM Aufnahme angedeutet werden.

Der Gesamteisengehalt in einer repräsentativen Probe kann aus der TGA (s. Abbildung 4-5d) zu 4 % - 5 % abgeschätzt werden. Vorhergehende Untersuchungen [89] haben gezeigt, dass das Eisen an den Spitzen und den Enden der MWCNTs konzentriert ist. Der Masseverlust in Stickstoffatmosphäre von 5 wt.% ist vermutlich auf die Reduktion der Eisenoxidpartikel unter Bildung von gasförmigen CO bzw. CO₂ zurückzuführen. In der Literatur wird dieser Masseverlust häufig dem Verlust von amorphem Kohlenstoff zugeschrieben. Die Verdampfungstemperatur von Kohlenstoff liegt jedoch mit ca. 4000 K weit oberhalb des Messbereichs der TGA. Die mögliche Reduktion der Eisenoxide im Stickstoffzyklus ist in Abbildung 5-2 aufgezeigt, Eisen kann Oxidationsstufen von +I bis +III annehmen.

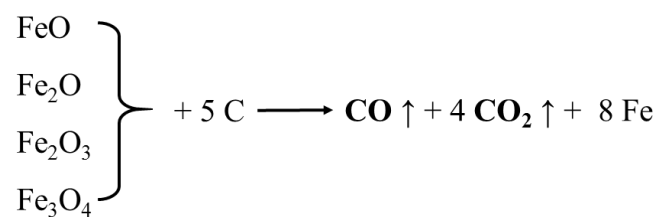


Abbildung 5-2: Reduktion verschiedener Eisenoxide unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid bzw. -dioxid im Stickstoffzyklus der TGA.

Die Anwesenheit von Eisenoxiden wird durch die XRD Daten, siehe Abbildung 4-5a, gestützt, welche einige typische Eisenoxidreflektionen enthalten (311, 400 und 422). Die starke Verbreiterung der Peaks beruht zum einen auf der gemischten Kristallstruktur bedingt durch die unterschiedlichen Oxidationszustände des Eisens und auf der geringen Größe der Partikel. Die EDX Analyse (s. Abbildung 4-5d) zeigt ebenfalls die Gegenwart von Sauerstoff.

Im Sauerstoffzyklus des TGA Experimentes erfährt das MWCNT Material zunächst einen Massezuwachs um 0,5 wt%. Dieser wird auf die zumindest teilweise Reoxidation der Eisenpartikel zu Eisenoxid zurückgeführt, die Restmasse von 4 wt% besteht aus rostrotem Eisenoxid. Die Umsetzung zu gasförmigen Produkten erfolgt in einer Stufe, d.h. die Struktur der MWCNT ist homogen. Die niedrige Oxidationstemperatur ($T_{50\%} = 479^\circ\text{C}$ vergl. $T_{50\%} \text{ HOPG} = 763^\circ\text{C}$) deutet nicht zwangsläufig auf eine geringe Graphitisierung der MWCNTs hin, da die Oxidationsreaktion durch die Eisenoxidpartikel katalysiert wird.

Die elektrische Pulverleitfähigkeit der zu Pellets verpressten MWCNTs übertrifft die von kommerziell erhältlichen MWCNTs um den Faktor 10 [109]. Das aus der Raman Analyse errechnete Intensitätsverhältnis von D zu G Peak ist geringer als 1, d.h. die MWCNTs weisen eine geringe Defektdichte auf. Der kristalline Anteil kann aus dem XRD Spektrum zu ca. 50 % bestimmt werden. Die strukturelle Qualität der Einzel MWCNT kann daher zusammenfassend als gut bezeichnet werden.

5.2 Welligkeit und Orientierung der MWCNTs im Verbund

5.2.1 Vertikal gerichtete Strukturen

5.2.1.1 MWCNT-Teppich

Die Analyse der SAXS Daten und der Welligkeiten (s. Abbildung 5-3 und 5-4) liefert einen guten Überblick über die Orientierung und Verteilung der MWCNTs für einen repräsentativen Ausschnitt. Abbildung 5-3a zeigt einen modellhaften vertikalen Schnitt durch einen MWCNT Teppich. Die Abmessungen entsprechen dem Bildausschnitt der SAXS Messung. Unter dem eingezeichneten Winkelbereich sind ca. 60 % aller MWCNT Segmente orientiert. Der Verlauf von zwei MWCNTs ist idealisiert als Sinuswelle dargestellt, das schwarze MWCNT hat eine Welligkeit von $w = 0,2$, das graue MWCNT weist eine Welligkeit von $w = 0,3$ auf. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, korreliert die Hermans Orientierungsparameter mit der Welligkeit, bei einer geringen Welligkeit besitzt f ein lokales Maximum.

Die Dichte des MWCNT Teppichs variiert zwischen $0,01 \text{ g/cm}^3$ und $0,04 \text{ g/cm}^3$, der MWCNT Volumenanteil V_f beträgt somit $0,4 \%$ bis $1,7 \%$. Nach Stein [110] kann die Koordinationszahl in gerichteten Nanodraht Arrays durch folgenden empirischen Zusammenhang beschrieben werden:

$$N = 2,511 \times V_f + 3,932 \quad (5-1)$$

mit N – Koordinationszahl

V_f – MWCNT Volumenanteil.

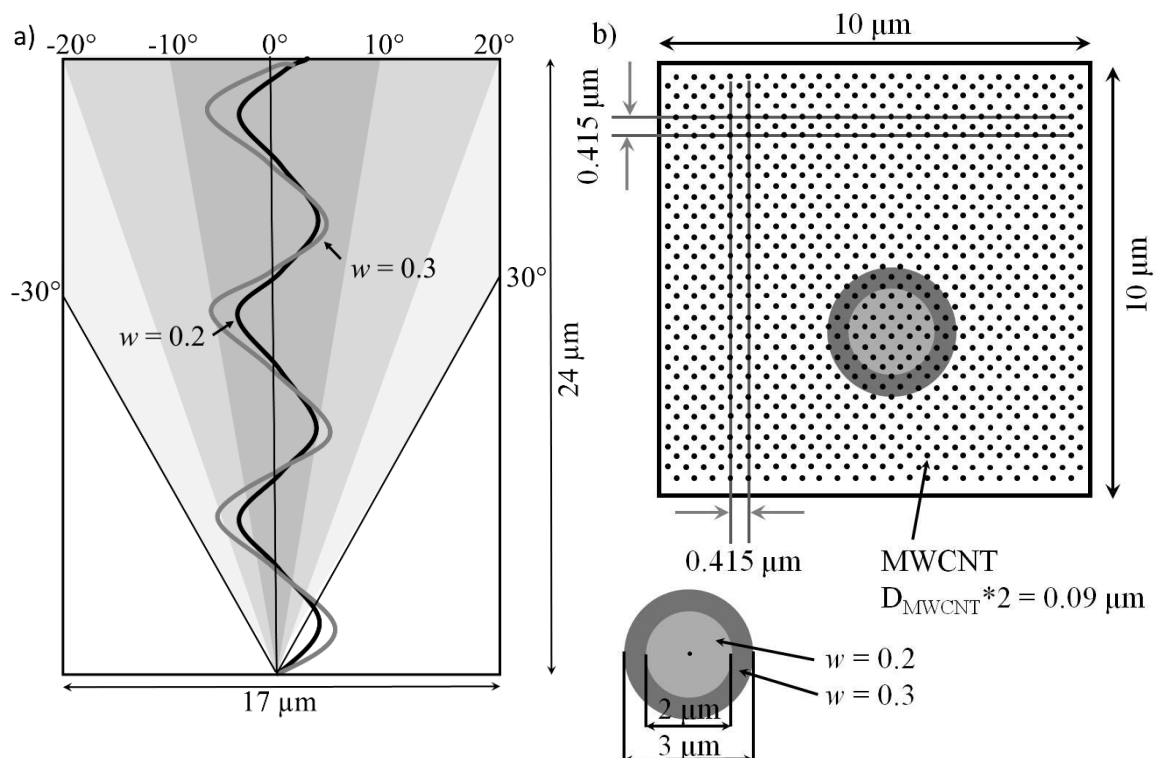


Abbildung 5-3 Modellhafte Darstellung a) des Winkelbereichs, unter dem für einen Hermans Orientierungsfaktor $f \sim 0.5$ ca. 60% aller MWCNT fehlorientiert sind, die Welligkeiten $w = 0.2$ und 0.3 sind verhältnismäßig genau eingezeichnet, b) Blick von oben auf eine $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Fläche; der mittlere MWCNT-MWCNT-Abstand beträgt $0.415 \mu\text{m}$, die Welligkeit $w = 0.2$ und 0.3 erhöht den effektiven MWCNT Durchmesser. Zur besseren Übersicht ist der MWCNT Durchmesser um den Faktor 2 vergrößert eingezeichnet.

Sie ergibt sich zu $N = 4$, d.h. jedes MWCNT ist im Durchschnitt von 4 quadratisch angeordneten Nachbarn umgeben. Schematisch ist dies in Abbildung 5-3b dargestellt. Für eine verbesserte Sichtbarkeit ist der Durchmesser der MWCNTs in dieser Abbildung mit dem Faktor 2 multipliziert. Aus der Anzahl von MWCNTs pro cm^2 kann der über den gesamten Teppich gemittelte MWCNT-MWCNT-Abstand mit $N = 4$

zu $0,415 \mu\text{m}$ (max. $0,58 \mu\text{m}$, min. $0,25 \mu\text{m}$) berechnet werden. Die Welligkeiten $w = 0,2$ bzw. $0,3$ sind als graue Kreisflächen mit dem Radius der Amplitude auf die Fläche projiziert und exemplarisch um ein MWCNT eingezeichnet. Der effektive Durchmesser des MWCNTs vergrößert sich hierdurch stark und es wird deutlich, dass die Welligkeit einen großen Einfluss auf die Anzahl möglicher MWCNT-MWCNT Kontaktpunkte hat, die maßgeblich die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. die elektrische und thermische Leitfähigkeit quer zur MWCNT Orientierung beeinflussen. Eine weitere Folge der Welligkeit ist, dass die im SEM bestimmte Teppichhöhe nicht der Einzel MWCNT Länge entspricht.

5.2.1.2 MWCNT/ PPy Hybride

An der relativen Orientierung der MWCNTs ändert sich während des Beschichtungsprozesses wenig. Dies kann quantitativ anhand der SAXS Experimente (s. Abbildung 4-12) gezeigt werden. Der Herman Orientierungsparameter und die Welligkeiten liegen innerhalb der experimentellen Schwankungen. Daher behält die für den MWCNT Teppich hergeleitete Struktur (Abbildung 5-3) auch für die MWCNT/ PPy Hybride ihre Gültigkeit. Lediglich der Durchmesser vergrößert sich um die PPy Beschichtungsdicke auf ca. $80 \text{ nm} - 90 \text{ nm}$, siehe Abbildung 4-13.

Abbildung 5-4 zeigt die lokal aufgelösten kumulativen Anteile aller MWCNTs, die in Winkelbereichen von $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$ und $\pm 30^\circ$ orientiert sind. Die Distanz zur Oberfläche ist auf die Gesamtprobendicke normiert (MWCNT: $700 \mu\text{m}$, MWCNT/ PPy $1500 \mu\text{m}$), so dass eine bessere Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Für die Orientierung der MWCNTs in den MWCNT/ PPy Hybridproben zeigt sich für eine normierte Distanz von $0,2$ ($\sim 300 \mu\text{m}$) ein lokales Minimum für alle Winkelbereiche, welches in der reinen MWCNT Probe ebenfalls bei ca. $0,2$ ($\sim 140 \mu\text{m}$) in geringerer Ausprägung vorhanden ist. Generell sind für beide Proben zwischen $15\% - 20\%$ alle MWCNT Segmente in einem Winkelbereich von $\pm 10^\circ$ orientiert. Für die Winkelbereiche $\pm 20^\circ$ und $\pm 30^\circ$ ergeben sich Unterschiede in dem Anteil der hierin orientierten MWCNTs von ca. $5\% - 10\%$. Da es sich um zwei unterschiedliche

MWCNT Teppiche aus zwei verschiedenen Syntheseprozessen handelt, können die Unterschiede in den Winkelanteilen nicht zwingend auf den Beschichtungsprozess zurückgeführt werden. Wahrscheinlich handelt es sich um Abweichungen in der Orientierungsgüte, die während des Wachstums des MWCNT Teppichs entstehen.

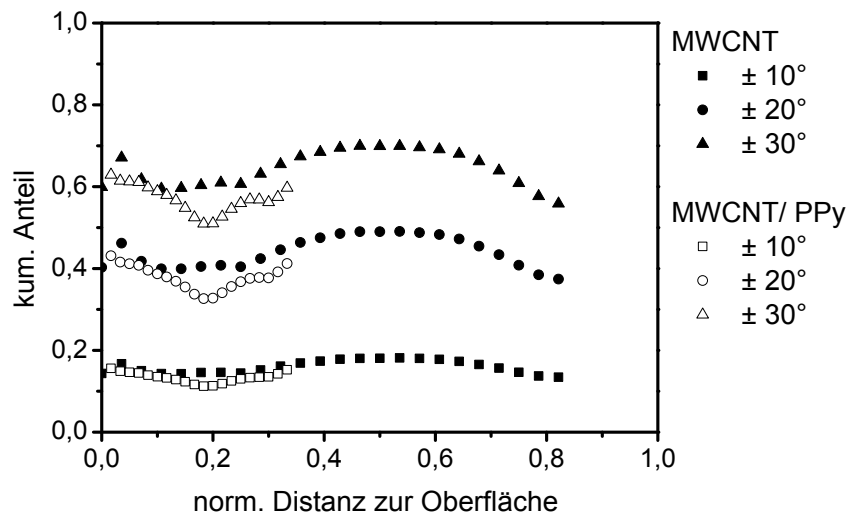


Abbildung 5-4: Kumulative Anteile aller MWCNT Segmente, die unter bestimmten Winkelbereichen in normierten Distanzen zur Teppichoberfläche orientiert sind.

5.2.2 Horizontal gerichtete Strukturen

5.2.2.1 Buckypaper

Die Orientierung der MWCNTs im Buckypaper kann nicht quantitativ beschrieben werden, da keine SAXS Experimente durchgeführt worden sind. Die SEM Aufnahmen (Abbildung 4-6) der Oberfläche zeigen eine gute horizontale Orientierung der MWCNTs, wie jedoch die MWCNTs innerhalb der Struktur gerichtet sind, lässt sich aus dem SEM-Bild der Querschnittsfläche nicht ableiten. Interpretationswürdige SEM-Bilder der Querschnittsflächen liefern jedoch die Buckypaper/ PPy Hybrid Proben, so dass eine qualitative Beschreibung der MWCNT Orientierung im Buckypaper über indirekte Messungen am Hybrid erfolgt. Es wird vorausgesetzt, dass die relative Orientierung der MWCNTs während des Beschichtungsprozesses unverändert bleibt. Dies konnte bereits am Beispiel der vertikal gerichteten MWCNTs gezeigt werden.

5.2.2.2 Buckypaper/ PPy Hybride

Nachdem das gesamte Buckypaper beschichtet worden ist, wird es mit einer Rasierklinge auf die für die Zugversuche benötigte Probengröße zerteilt. Die SEM Aufnahmen in Abbildung 5-5 zeigen eine Aufsicht auf die Bruchflächen von zwei Buckypaper/ Hybrid Proben nach den Zugversuchen. In Abbildung 5-5a sind die MWCNTs mit der Orientierung quer zur Bruchfläche gerichtet, in Abbildung 5-5b liegen die MWCNTs parallel zur Bruchfläche.

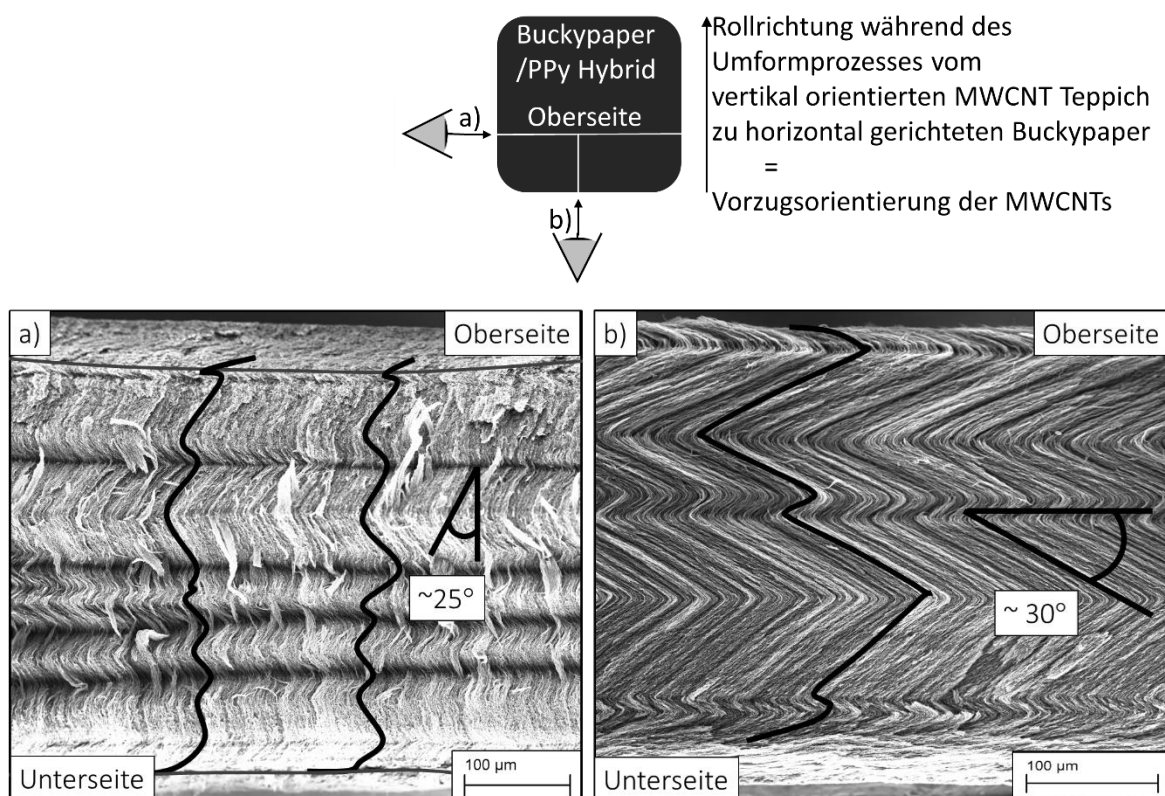


Abbildung 5-5: Blick auf die Bruchflächen eines Buckypapers/ PPy a) MWCNTs sind quer zur Bruchfläche orientiert, b) MWCNTs sind parallel zur Bruchfläche orientiert.

Aus beiden Abbildungen wird deutlich, dass es während des Kippens des CNT Walds vom vertikal orientierten MWCNT Teppich zum horizontal gerichteten Buckypaper zu einem Ausknicken der MWCNTs kommt. Der Knickwinkel kann aus den SEM Aufnahmen (s. Abbildung 5-5b) zu ca. $\pm 30^\circ$ zwischen Längsachse der MWCNTs und der Probenoberfläche abgeschätzt werden.

Die Vorstellung, dass durch das unter 3.1.1.1 beschriebene Umformen der vertikal gerichtete MWCNT Teppiche horizontal gerichtete Buckypaper entstehen, muss daher korrigiert werden. Wie die Analyse der SEM Aufnahmen in Abbildung 5-5 zeigt,

werden die Teppiche entlang der Teppichhöhe unter Ausknicken der MWCNTs verdichtet. Eine Vorzugsorientierung der MWCNTs, wie in Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19 gezeigt, ist aber dennoch vorhanden. Bei der weiteren Diskussion muss beachtet werden, dass der Winkel der Fehlorientierung für die senkrecht zur Bruchfläche der Buckypaper/ PPy Hybride orientierten MWCNTs ca. $20^\circ - 25^\circ$ beträgt, siehe Abbildung 4-18 und Abbildung 5-5a. Für die MWCNTs, die parallel zur Bruchfläche gerichtet sind, kann der Winkel zu $25^\circ - 30^\circ$ bestimmt werden, siehe Abbildung 4-19 und Abbildung 5-5b.

5.3 MWCNT – Polypyrrol Wechselwirkung

5.3.1 Grenzfläche zwischen MWCNT und Polypyrrol

Die Erzeugung reaktiver Radikalzwischenstufen in Gegenwart von CNTs ist ein gängiges Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung [111]. Da bei der Elektropolymerisation von Pyrrol ebenfalls Radikalzwischenstufen entstehen, soll mittels Raman-Spektroskopie die Möglichkeit der Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen MWCNT Oberfläche und Polypyrrolbeschichtung diskutiert werden. Die Raman Spektren der reinen MWCNTs, des reinen Polypyrrols sowie einer MWCNT/ PPy Hybrid Probe mit einer ca. 5 nm dicken Beschichtung sind in Abbildung 5-6 gezeigt.

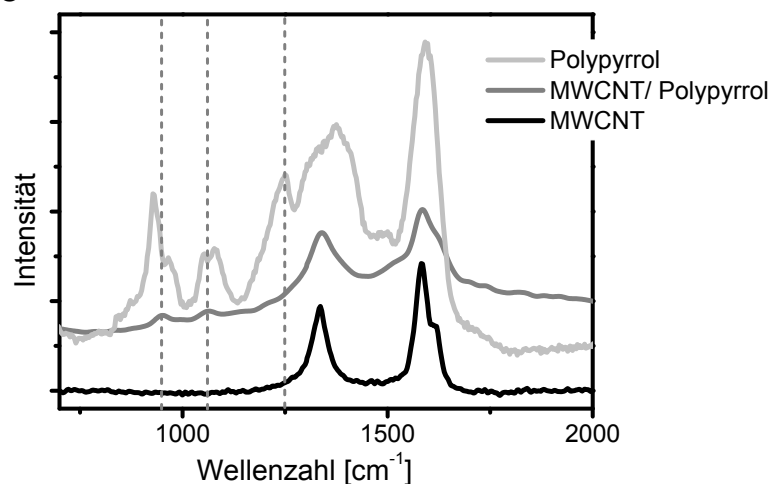


Abbildung 5-6: Raman Spektren von Polypyrrol, MWCNT/ PPy Hybrid und MWCNT. Die Spektren wurden zur Verbesserung der Darstellung um einen konstanten Wert auf der y-Achse verschoben. Die schwarze Linie zeigt das Spektrum der reinen MWCNTs, die mittelgraue das der MWCNT/ PPy Hybrid Struktur, die hellgraue Linie repräsentiert das reine Polypyrrol.

Die Ramanbanden des Polypyrrols sind stark von seinem Redoxzustand abhängig und tabellarisch aufgelistet:

Tabelle 5-1: Zuordnung der Ramanbanden von Polypyrrol nach [112].

| Wellenzahl in cm^{-1} | Bandenzuordnung |
|--------------------------------|--|
| 928 | Ring Deformation Dikation |
| 965 | Ring Deformation Radikal Kation |
| 1053 | Sym. C-H in-plane Biegeschwingung Radikal Kation |
| 1077 | Sym. C-H in-plane Biegeschwingung Dikation |
| 1249 | Antisym. C-H in-plane Biegeschwingung |
| 1375 | Antisym. C-C Streckschwingung |
| 1591 | C=C Streckschwingung |

Die Ramanbanden sind aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszustände die das Polypyrrol annehmen kann teilweise verbreitert.

Das Raman Spektrum der MWCNT/ PPy Hybride hat zwei zusätzliche Peaks bei 940 cm^{-1} und 1062 cm^{-1} , die der Polypyrrol-Beschichtung zugeordnet werden können, siehe Abbildung 5-6. Ein weiterer breiter Peak mit einem Maximum bei 1342 cm^{-1} entsteht durch die Überlagerung des MWCNT D-Bandes und der C-C Ring Streckschwingung des Polypyrrols. Die Überlagerung des MWCNT G-Bandes mit den C=C Streckschwingungen ergibt eine weitere Bande bei 1582 cm^{-1} . Die beiden Schultern der Bande können der C-N Ring Streckschwingung des Polypyrrols (auf der niederfrequenten Seite) und der D' Bande der MWCNT (hochfrequente Schulter) zugordnet werden. Die C-H Biegeschwingung des Polypyrrols bei ca. 1250 cm^{-1} ist im MWCNT/ Polypyrrol Hybrid komplett verschwunden. Dies könnte ein Hinweis auf eine kovalente Bindung zwischen den MWCNTs und der β -Position des Pyrrol Ringes sein. Eine eindeutigere Aussage ausgehend von MWCNTs als CNT Material ist schwierig, da nur die äußere Kohlenstofflage mit Polypyrrol bedeckt und möglicherweise kovalent funktionalisiert ist, das Raman Spektrum jedoch einen Mittelwert durch den gesamten Hybrid abbildet.

5.3.2 Konformation der Polypyrrol Kette

Als indirekter Hinweis auf eine geordnete Polypyrrol Struktur um die MWCNT herum dient der Vergleich der Morphologie von Polypyrrol und MWCNT/ PPy, siehe Abbildung 5-7. Die Morphologie von Polypyrrol wird in der Literatur häufig als „blumenkohlartig“ (engl.: cauliflower) beschrieben. Die Oberflächenrauheit ist groß; die Struktur setzt sich aus vielen Einzelröschen zusammen. Die Oberfläche des auf MWCNTs gewachsenen Polypyrrols ist im Gegensatz hierzu glatt. Dies lässt auf einen höheren Ordnungsgrad der Polymerketten im Polypyrrol schließen. Ähnlich wie bei anorganischen Kristallen führt eine regelmäßige Anordnung der Konstituenten eines Materials zu definierten geometrischen Formen mit einer geringen Oberflächenrauheit. Die MWCNTs könnten hierbei als Kristallisationskeim, durch die Wechselwirkung der π Orbitale der MWCNTs und der aromatischen Pyrrol-Einheiten, die Entstehung von kristallinen Bereichen befördern [113, 114]. Eine schematische Darstellung der möglichen Polypyrrol Konformationen ist ebenfalls in Abbildung 5-7 gezeigt; ohne MWCNTs liegt die Polymerkette als Knäuel vor, mit den MWCNTs in gestreckter Form auf der MWCNT Oberfläche.

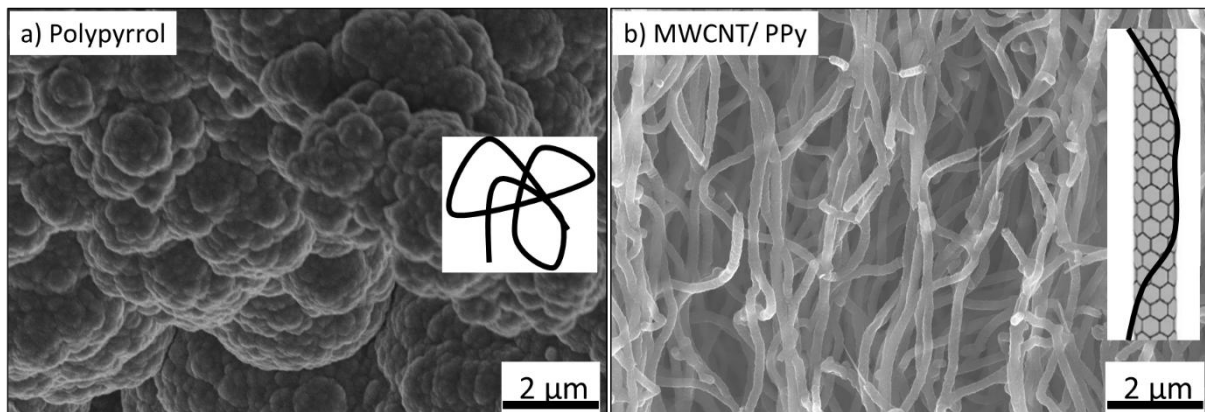


Abbildung 5-7: Vergleich der Morphologien von a) Polypyrrol und b) MWCNT/ PPy. Das Polypyrrol wurde unter gleichen Bedingungen wie bei den MWCNTs auf einer Glaskohlenstoffelektrode hergestellt. Die möglichen Konformationen der Polymerkette sind schematisch dargestellt.

5.4 Elektrochemische Eigenschaften MWCNT/ PPy Hybride

Ein häufig beschriebenes Problem beim Einsatz von Polypyrrol als aktives Material ist seine geringe Zyklenstabilität, die sowohl durch die geringe Leitfähigkeit des Polypyrrols im reduzierten Zustand als auch durch die Ablösung von der Elektrodenoberfläche bedingt ist [6, 115]. Die Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften mittels Zyklovoltametrie und Impedanzspektroskopie soll daher eine Einschätzung der Stabilität und Geschwindigkeit der MWCNT/ PPy Hybride als Elektrodenmaterial ermöglichen.

5.4.1 Zyklovoltametrie

Das Zyklovoltogramm in Abbildung 5-8a zeigt den 1. und der 40. Zyklus für eine MWCNT/ PPy Hybridprobe. Die generelle Form wurde bereits in Abschnitt 3.2.4.1 beschrieben und bleibt im betrachteten Messzeitraum nahezu unverändert; es kann sogar ein geringfügiger Anstieg der elektrischen Eigenschaften beobachtet werden. Die Polypyrrol Reduktion beginnt bei ca. $-0,03$ V vs. SCE, die Oxidation bei $+0,02$ V vs. SCE. In Abbildung 5-8b sind die pro Zyklus übertragenen Ladungen aufgetragen. Zu Beginn der Messung wird während der Reduktion betragsmäßig mehr Ladung übertragen als bei der Oxidation. Die bei der Oxidation übertragene Ladung steigt mit der Zyklenanzahl an, so dass zum Ende des betrachteten Zeitraumes die übertragene Ladung betragsgleich ist, d.h. die Redoxreaktion verläuft vollständig reversibel.

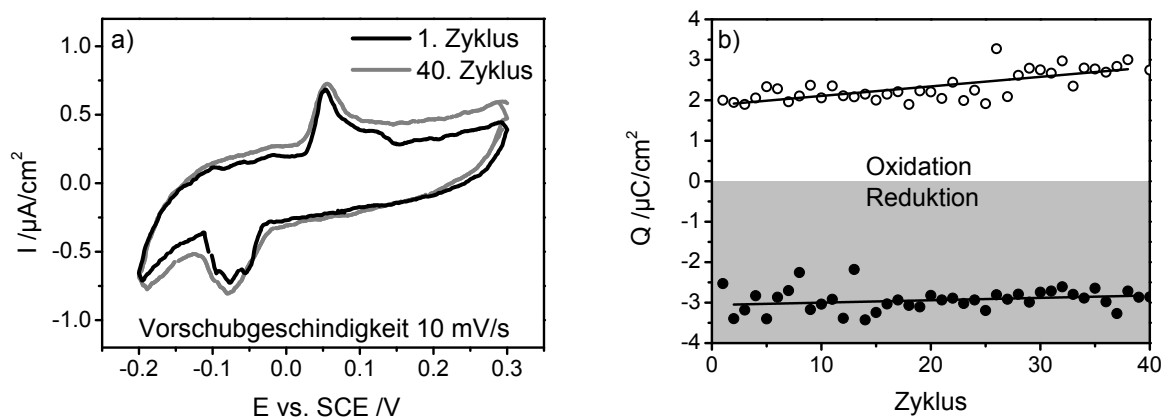


Abbildung 5-8: a) Zyklovoltogramm MWCNT/ PPy: 1. und 40. Umlauf in 0.5 M wässriger KCl Lösung, b) bei der Oxidation bzw. Reduktion übertragene Ladung für die ersten 40 Zyklen.

5.4.2 Impedanzspektroskopie

Abbildung 5-9 zeigt den vergrößerten Bereich des „Knies“ der Impedanzspektren von Polypyrrol und MWCNT/ PPy Hybriden (vergl. Auch Abbildung 4-11). Die im Spektrum eingetragene Frequenz, bei der der Gesamtwiderstand des Systems stark zunimmt, markiert den Übergangsbereich zwischen kapazitiven und resistiven Prozessen. Für die MWCNT/ PPy Hybride geschieht dies bei höheren Frequenzen (0,3 Hz für MWCNT/ PPy gegenüber zu 0,03 Hz für Polypyrrol), d.h. die Diffusionsvorgänge sind deutlich beschleunigt. Als direkte Konsequenz kann eine geringere Zeitverzögerung zwischen angelegter Spannung und der Dehnungsantwort der MWCNT/ PPy Hybride gegenüber den reinen Polypyrrol Proben (s. Abbildung 4-23) gemessen werden.

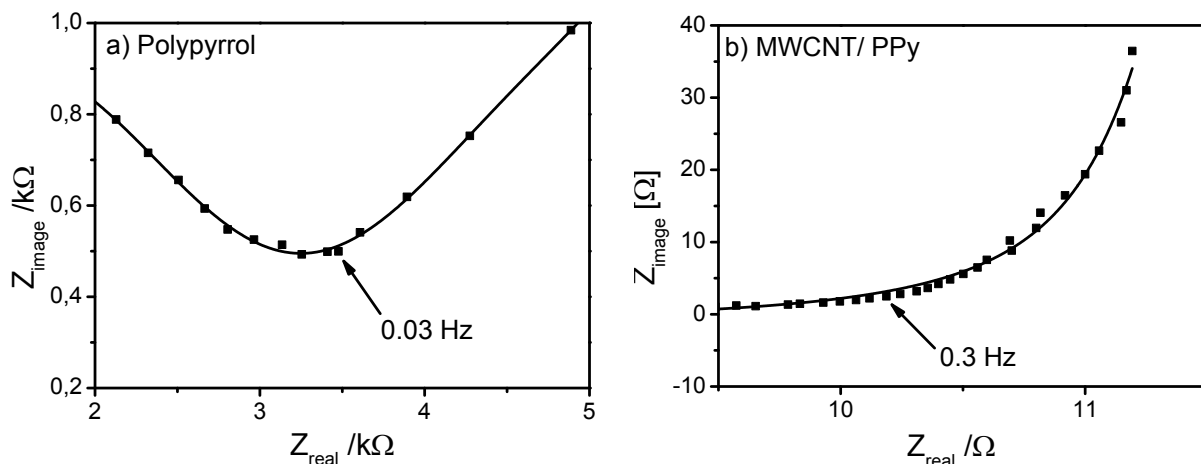


Abbildung 5-9: Ausschnitt aus dem Impedanzspektrum von a) Polypyrrol und b) MWCNT/ PPy Hybrid in 0,5 M wässriger KCl bei einem Potential von 0,4 V vs. SCE.

5.5 Mechanische Eigenschaften der MWCNT/ PPy Hybride

Bei den in dieser Arbeit gemessenen mechanischen Eigenschaften handelt es sich um Struktureigenschaften, die durch den inneren Aufbau der MWCNT Teppiche bzw. deren MWCNT/ PPy Hybride bestimmt werden. Die mechanischen Kennwerte der einzelnen Hybridkomponenten, MWCNT und Polypyrrol, können hieraus nicht bestimmt werden. Die beiden wichtigsten Faktoren, die den inneren Aufbau beschreiben, sind die Orientierung der MWCNTs (parallel oder senkrecht zur Belastungsrichtung und die Welligkeit) und die Vielzahl an Kontaktpunkten, bei denen

sich einzelne MWCNTs berühren. Eine Gegenüberstellung von SEM Bildern von reinen MWCNTs und Polypyrrol beschichteten MWCNTs (Abbildung 5-10), mit jeweils der gleichen Vergrößerung, zeigt die beschriebenen Faktoren. Die MWCNTs sind in allen Bildern vertikal, mit der bereits in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 diskutierten Fehlorientierung, ausgerichtet. Kontaktstellen zwischen den MWCNTs können vermutet werden, sind aber in der Ebene des Bildes nicht mit Sicherheit zu identifizieren (s. Abbildung 5-10c, schwarzer Kreis). Durch die Polypyrrol Beschichtung werden die MWCNTs an bereits vorhandenen Kontaktpunkte miteinander verbunden. Zusätzliche Verbindungspunkte entstehen, wenn vormals nur dicht benachbarte MWCNTs durch die Erhöhung des Durchmessers über die Polypyrrolbeschichtung zusammenwachsen (s. Abbildung 5-10b und d, schwarze Kreise).

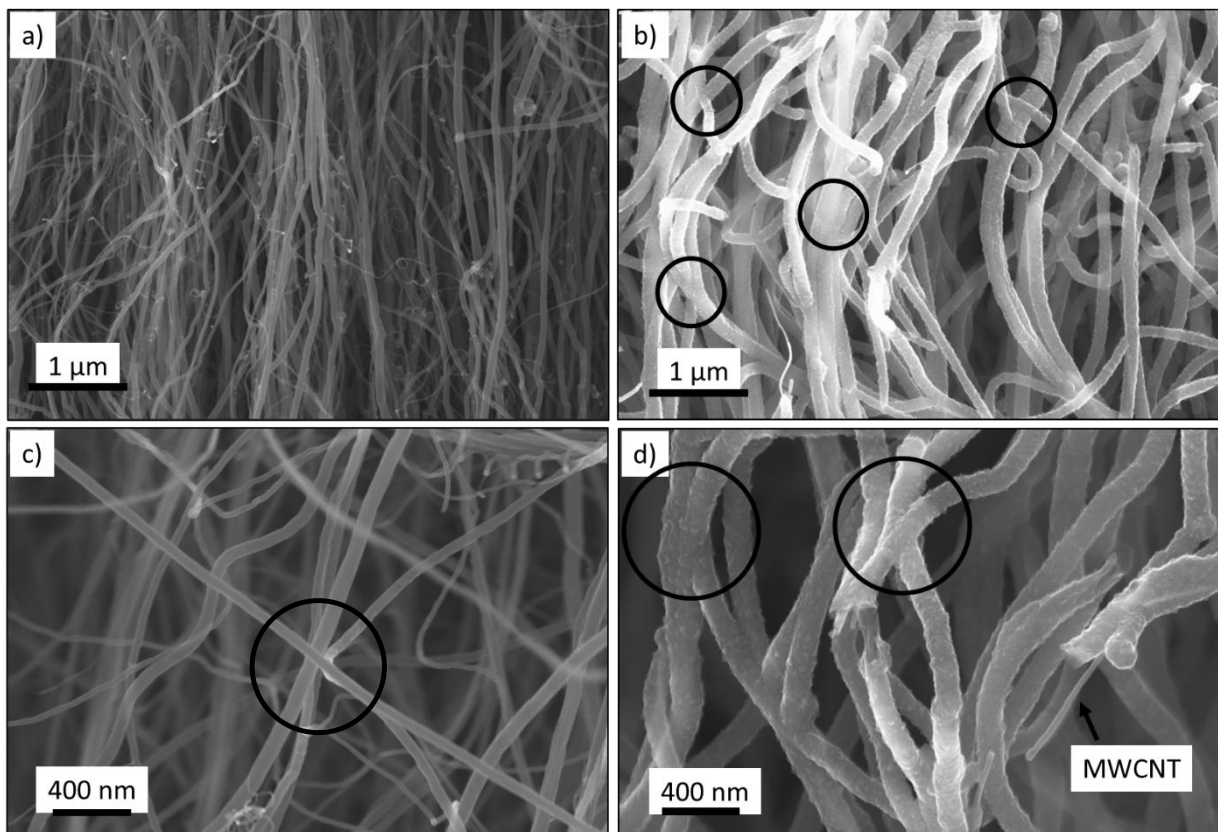


Abbildung 5-10: Gegenüberstellung beschichteter und unbeschichteter MWCNTs, a) und c) reine MWCNTs, b) und d) PPy beschichtete MWCNTs in verschiedener Vergrößerung. Mögliche Kontaktstellen sind durch einen schwarzen Kreis hervorgehoben.

5.5.1 Nanoindentation an vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybriden

Die Struktursteifigkeit unter Druckbelastung der MWCNT Teppiche ist hauptsächlich durch das Ausknicken, d.h. durch den Stabilitätsverlust der Einzel-MWCNTs, geprägt. Eine Schädigung der Einzel-MWCNTs ist nahezu auszuschließen [116]. Als mechanisches Ersatzschaltbild dient eine Parallelschaltung bistabiler Federn mit variierenden mechanischen Eigenschaften entlang der Struktur. Es kann hierbei unterschieden werden, ob die MWCNTs parallel oder senkrecht zur Belastungsrichtung getestet werden. Im unbelasteten Zustand sind die MWCNTs im Teppich bereits wellig und lose über Kontaktpunkte durch van-der-Waals Kräfte miteinander verbunden. Unter dem Einfluss einer geringen mechanischen Last reorientieren sich die MWCNTs zunächst und können bei Entlastung wieder in ihre Ausgangslage zurückkehren („Caterpillar-Effekt“). Die Kraft-Weg Kurve steigt in diesem Bereich linear an. Wird die kritische Ausknicklast erreicht, reagiert der MWCNT Teppich mit der Ausbildung eines regelmäßigen Wellenmusters durch das Ausknicken der MWCNTs, welches zumindest bei paralleler Belastung teilweise reversibel ist [105]. Die Ausknickereignisse können anhand der Unstetigkeiten der Kraft- und Steifigkeitsverläufe, dargestellt in Abbildung 4-14a und b, nachverfolgt werden.

Die Fläche, die vom Belastungs-/ Entlastungskurve in den Kraft-Weg Diagrammen eingeschlossen wird, ist proportional zur dissipierten Energie. Mögliche Ursachen für den beobachteten Energieverlust sind zum einen das „Atmen“ der MWCNT Struktur als zeitabhängiger Effekt (Pseudoplastizität). Unter Druckbelastung wird die enthaltene Luft verdrängt und kann aufgrund der porösen Struktur bei Entlastung nicht schnell genug wieder einströmen [117]. Während der Aufbringung der Druckbelastung findet zum anderen eine durch das Ausknicken verursachte Umorientierung der MWCNTs statt, die begleitet wird durch Aufbrechen und wieder Ausbilden von van-der-Waals Kräften [116], welches ebenfalls zu einem Energieverlust durch Reibung führt.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für die Drucksteifigkeit der reinen MWCNT Teppiche ($> 0,5$ MPa) sind nur teilweise vergleichbar mit den Literaturdaten (0,25 MPa bei Tong [118], 10 MPa – 20 MPa bei Maschmann [108]).

Der große mechanische Verstärkungseffekt der PPy Beschichtung ist zum einen bedingt durch eine veränderte Geometrie; durch die Ausbildung zusätzlicher Verbindungspunkte wird die freie Knicklänge reduziert, sowie der effektive Durchmesser und somit das Flächenträgheitsmoment der MWCNTs erhöht. Eine Überschlagsrechnung basieren auf der Eulergleichung (Gleichung 5.1) für einen zweifach gelenkig gelagerten Stab ergibt:

$$F_K = \frac{\pi^2 EI}{s^2} \quad (5.1)$$

mit

F_K – Knickkraft bzw. Eulerkraft in N

E – E-Modul MWCNT bzw. MWCNT/ PPy in MPa

$$E_{MWCNT/PPy} = E_{MWCNT} \cdot v_{MWCNT} + E_{PPy} \cdot v_{PPy} \quad (5.2)$$

Mit $E_{MWCNT} = 500000$ MPa, E-Modul MWCNT [12]

$v_{MWCNT} = 0,28$, Flächenanteil MWCNTs

$E_{PPy} = 100$ MPa, E-Modul Polypyrrol [119]

$v_{PPy} = 0,70$, Flächenanteil Polypyrrol

I – Flächenträgheitsmoment eines Kreisringes in mm^2

$$I = \frac{\pi}{4} \cdot (R^4 - r^4) \quad (5.3)$$

Mit R – äußerer Durchmesser

r – innerer Durchmesser

s – Knicklänge in mm

$$s = \beta \cdot L \quad (5.4)$$

Mit β – Knicklängenbeiwert, hier: $\beta = 1$

L – Stablänge

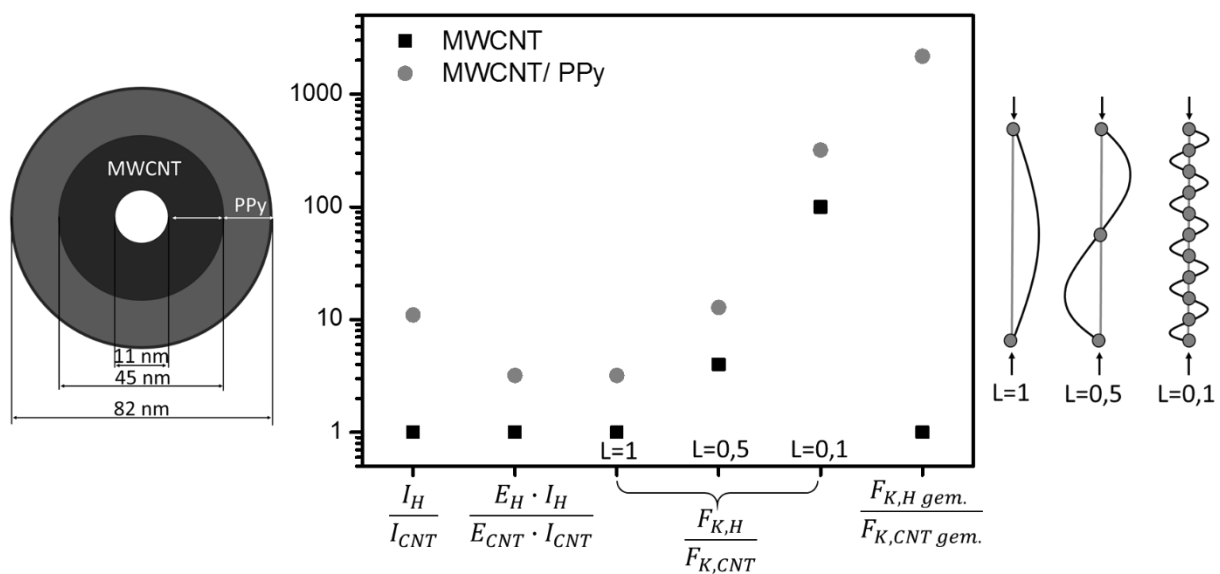


Abbildung 5-11: Geometrie-bedingte Zunahme der kritischen Knickkraft für die MWCNT/PPy Hybride, normiert auf die Knickkraft der MWCNTs, und aus den Messungen ermittelter Quotient.

Beide Faktoren führen zu einem erhöhten Widerstand gegen das Ausknicken (Euler-Knicken), wie in Abbildung 5-11 dargestellt. Der Quotient der Flächenträgheitsmomente von Hybrid und MWCNT (I_H/I_{CNT}) ergibt sich zu 11 (nach Gleichung 5.3). Hieraus und unter Berücksichtigung des E-Moduls für den MWCNT/PPy Hybrid, berechnet nach der Mischungsregel (s. Gleichung 5.2), ergibt sich aus den jeweiligen Produkten von E-Modul und Flächenträgheitsmoment ein Verhältnis Hybrid zu MWCNT von ca. 3:1. Die Abhängigkeit der relativen Knickkraft $F_{K,H}/F_{K,CNT}$ von der freien Knicklänge ist ebenfalls dargestellt; eine Verringerung von $L=1$ auf $L=0,1$ erhöht die Knickkraft der MWCNTs und des Hybrids um das 100fache. Die aus den Versuchen ermittelte kritische Knickkraft für die Hybride $F_{K,Hybrid,gem.}$ normiert auf die Knickkraft der MWCNT Teppiche $F_{K,CNT,gem.}$ liegt noch eine Größenordnung oberhalb des mit $L=0,1$ theoretisch berechneten Verhältnisses. Bei den gemessenen Werten für die Knickkraft ist zu beachten, dass die Hybride mit einem Flat Punch Indenter mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ getestet worden sind, der MWCNT Teppich jedoch mit einem $500 \mu\text{m}$ Flat Punch. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Verringerung der freien Knicklänge den größten Anteil an der Versteifung der Hybride hat.

Über die Kontaktpunkte kann die eingebrachte Last über ein größeres Probevolumen verteilt werden, d.h. die Prozesszone vergrößert sich. Qualitativ kann dies gut an den SEM Aufnahmen in Abbildung 4-16 nachvollzogen werden. Um die Indents der reinen MWCNT Proben (Abbildung 4-16a und b) kann kein einziger Riss entdeckt werden, die MWCNT/ PPy Hybrid Proben zeigen mit zunehmender Eindringtiefe des Indenters eine Vielzahl von Rissen im „mehr oder weniger“ weitem Abstand vom Indentereindruck (Abbildung 4-16c/d).

5.5.2 Zugprüfung an horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybriden

Die Zugsteifigkeit (s. Abbildung 4-17b) der Buckypaper/ PPy Hybride ist, wie schon für die Drucksteifigkeit gezeigt, richtungsabhängig. Sind die MWCNTs parallel zur Belastungsrichtung orientiert, verdoppelt sich die Zugfestigkeit gegenüber den Proben mit den MWCNTs senkrecht zur Belastungsrichtung. Die Festigkeitskennwerte sind $R_{11} = 250$ MPa und $R_{22} = 125$ MPa.

Die Zugsteifigkeiten S_α für orientierte Faserkomposite können in Abhängigkeit vom Winkel α , der den Winkel zwischen der Belastungsrichtung und der Faserorientierung beschreibt, mit den Gleichungen 5.5 – 5.8 berechnet werden [120]. Um die poröse Struktur der Hybride zu berücksichtigen wird die Steifigkeit mit dem Gesamtvolumenanteil an MWCNTs und Polypyrrol (4 % MWCNTs, 32 % Polypyrrol, 64 % Luft) multipliziert.

$$\frac{1}{S_\alpha} = \left(\frac{1}{S_{11}} \cdot \cos^4 \alpha - \left(\frac{2 \cdot \nu_{12}}{S_{11}} - \frac{1}{G_{12}} \right) \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha + \frac{1}{S_{22}} \cdot \sin^4 \alpha \right) \cdot 0.36 \quad (5.5)$$

mit

S_α – Zugsteifigkeit bei einem beliebigen Winkel α in MPa

S_{11} – Zugsteifigkeit in Faserrichtung in MPa

$$S_{11} = E_f \cdot \nu_f + E_m \cdot \nu_m \quad (5.6)$$

Mit $E_f = 500000$ MPa, E-Modul MWCNT [12]

$v_f = 0,04$, Volumenanteil MWCNTs

$E_m = 100$ MPa, E-Modul Polypyrrol [119]

$v_m = 0,32$, Volumenanteil Polypyrrol

α – Winkel zwischen MWCNT Orientierung und Belastungsrichtung

ν_{12} – Querkontraktionszahl, hier: 0,3 [121]

G_{12} – Schubmodul in MPa

$$G_{12} = \frac{S_{11}}{2(1-\nu_{12})} \quad (5.7)$$

S_{22} – Zugsteifigkeit bei $\alpha = 90^\circ$ in MPa

$$S_{22} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot v_f + E_f \cdot v_m} \quad (5.8)$$

Der E-Modul von Polypyrrol Filmen beträgt nach [119] je nach angelegtem Potential 40 MPa (red.)- 160 MPa (ox.). Der Volumenanteil der MWCNT und des Polypyrrols wurde aus den Dichten des Hybrids und den Konstituenten abgeschätzt.

Der Vergleich der experimentell bestimmten und der theoretisch hergeleiteten Steifigkeit in Abbildung 5-12 zeigt, dass die Zugsteifigkeit der Buckypaper/ PPy Hybride deutlich unterhalb der Erwartungswerte liegen. Für den MWCNT Winkel wird eine Fehler von $\pm 5^\circ$ geschätzt.

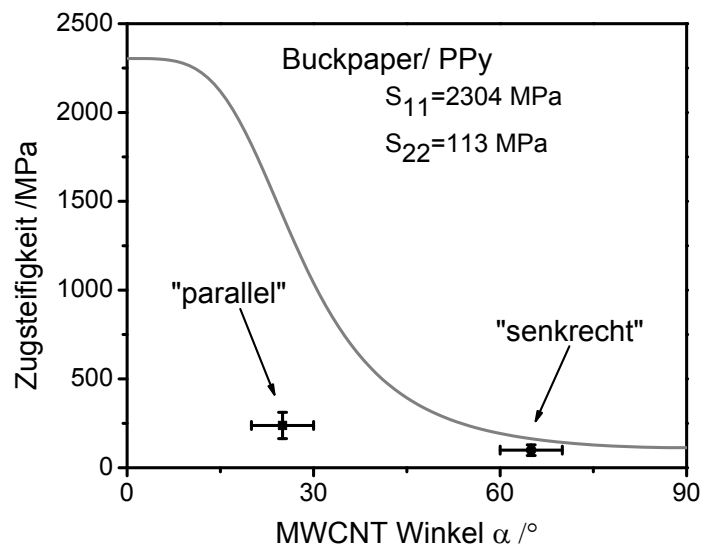


Abbildung 5-12: Theoretischer Verlauf der Zugsteifigkeit in Abhängigkeit vom MWCNT Winkel und gemessene Werte.

Insbesondere die Zugsteifigkeit für die nominell parallele Orientierung der MWCNTs im Hybrid unterschreitet den theoretischen Wert deutlich. Das Versagen scheint daher für beide Fälle – MWCNT Orientierung senkrecht oder parallel zur Belastungsrichtung – von der Polypyrrolschicht dominiert zu werden. Die MWCNTs im Buckypaper sind nicht nur wie in Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19 gezeigt in xy Ebene fehlorientiert, sondern zusätzlich um ca. 30° in die yz Ebene verkippt, siehe Abbildung 5-5b. In der Berechnung der theoretischen Steifigkeiten wird dieser Winkel jedoch nicht berücksichtigt, da von einer 2D Struktur ausgegangen wird. Ebenfalls unberücksichtigt bleibt die MWCNT Welligkeit. Bei einer Einspannlänge der Proben von 3 mm sind die MWCNTs nicht durchgängig. Die Zuglast wird über Verbindungspunkte (s. Abbildung 5-10) der Polypyrrol Schicht und nicht über einen flächigen Kontakt zum nächsten MWCNT übertragen. Wie bereits für die Bruchflächen der Buckypaper/ PPy Hybride beschrieben (s. Abbildung 4-20), versagt unter Zug aufgrund des viel geringeren E-Moduls die Polypyrrol Schicht. MWCNTs, die parallel zur Belastungsrichtung orientiert sind, werden teilweise aus der Beschichtung herausgezogen. Versagt der Hybrid an einem Verbindungspunkt, an dem viele MWCNTs über die Polypyrrolschicht zusammengeführt sind, kann ein Zugversagen einzelnen MWCNTs im „sword-in-sheath“ Mechanismus [12] beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 5-13 dargestellt; die MWCNTs sind wie bereits beschrieben aus der Polypyrrol Beschichtung herausgezogen und verjüngen sich stufenartig zum freien Ende hin.

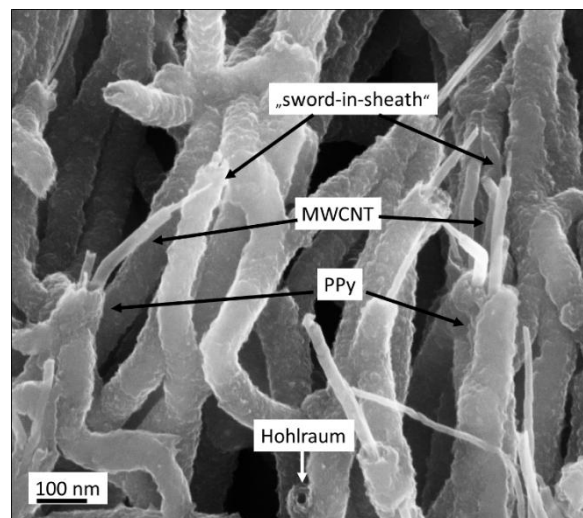


Abbildung 5-13: Hochvergrößerte Bruchfläche eines Buckypaper/ PPy Hybrids (parallel zur Belastung orientiert), MWCNTs versagen unter Zug nach einem „sword-in-sheath“ Mechanismus.

Das Einzel-MWCNT versagt hierbei im äußersten Röhrchen, die inneren Röhrchen gleiten beim Auseinanderziehen voneinander ab. Dieses Versagensmuster deutet auf eine gute Lastübertragung zwischen der Polypyrrol Schicht und dem MWCNT entweder über eine sehr gute Adhäsion oder eine kovalente Bindung zwischen Polypyrrol und MWCNT hin.

5.6 Elektromechanische Eigenschaften MWCNT/ PPy Hybride

5.6.1 Mechanismus der anisotropen Aktuation

a) in einem reinen Polypyrrol Film

Wie bereits unter Abschnitt 2.4 beschrieben, führt das Anlegen einer externen elektrischen Spannung zu einer Änderung der Polymer Ladungsdichte. Zur Wiederherstellung der Elektroneutralität diffundieren daher solvatisierte Anionen (hier: Cl⁻) in die Polypyrrol Schicht ein, so dass sich das Volumen vergrößert. Die solvatisierten Anionen lagern sich zwischen den Polymerketten ein und vergrößern den Abstand untereinander [122]. Die Aktuation von Polypyrrol Filmen senkrecht zur Filmoberfläche wird als out-of-plane, parallel zur Filmoberfläche als in-plane Richtung bezeichnet. Kann bei der out-of-plane Richtung eine größere Aktuation ermittelt werden als für die in-plane Richtung, wird von einer Richtungsabhängigkeit der Polypyrrol Aktuation gesprochen.

Unterschiede in der Dehnung für die beiden Aktuationsrichtungen wurde erstmals von der Gruppe von Smela et al. [123] beschrieben. Bei Experimenten im Rasterkraftmikroskop an dünnen Polypyrrol Filmen (0,2 μm – 3 μm) wurde für die out-of-plane Richtung eine Aktuationsdehnung von ca. 35 % gemessen, während sich der Film in-plane nur um ca. 2% dehnte. Als mögliche Ursachen wird angeführt, dass bei der Elektropolymerisation das Polypyrrol bereits in einer anisotropen Struktur gebildet wird. Alternativ ist das Polypyrrol zunächst isotrop. Da die Ausdehnung der Filme in die in-plane Richtung jedoch durch die Haftung auf der starren Substratunterlage beschränkt ist, lagern sich die Polymerketten während des ersten Redoxzyklus in eine anisotrope Struktur um.

Bei Pytel et al. [124] wurden sowohl die Richtungsunterschiede in der Aktuationsdehnung als auch in der übertragenen Spannung für mechanisch verstreckte Polypyrrol Filme untersucht und mittels Weitwinkelstreuung mit der Mikrostruktur korreliert. In dieser Studie ist die Ausgangsstruktur der Polypyrrol Filme isotrop. Durch das mechanische Verstrecken richten sich die Polymerketten teilweise parallel zur Lastrichtung aus, durch kristalline Bündel werden der E-Modul und die elektrische Leitfähigkeit in diese Richtung erhöht. Als weitere Folge der Verstreckung wird das freie Volumen in eine ellipsoide Form verzerrt, so dass die Diffusionsfähigkeit für kleine Moleküle parallel zur Richtung der aufgebrachten Last steigt und damit die Aktuation in dieser Richtung beschleunigt wird. Für die verstreckten Polypyrrol Filme ergibt sich daher eine größere aber langsamere Aktuationsdehnung und -kraft senkrecht zur Streckrichtung (out-of-plane).

b) Mechanismus der anisotropen Aktuation im MWCNT/ PPy Hybrid bzw. Buckypaper/ PPy Hybrid

Die anisotrope Aktuation der MWCNT bzw. Buckypaper/ PPy Hybride hat bei obiger Annahme vermutlich mehrere Ursachen; zum einen begrenzen die steifen MWCNTs die Dehnung parallel zur MWCNT Orientierung, zum anderen sind die Polypyrrolketten durch den Substrateffekt entlang der MWCNTs gerichtet. Das Polypyrrol dehnt sich daher stärker senkrecht (out-of-plane) zur MWCNT Orientierung. Über die Verbindungspunkte, die während der Polymerisation entstanden, wird die Dehnung bzw. die Kraft durch die makroskopische Hybrid Struktur übertragen.

In Abbildung 5-14 ist schematisch der Aktuationsmechanismus für Polypyrrol und MWCNT/ PPy Hybride aufgezeigt. Das Einbringen von positiven Ladungen führt zur Einlagerung von Anionen, die mit einer Solvathülle umgeben sind. Die Polymerketten des Polypyrrols haben keine Vorzugsorientierung (Abbildung 5-14a), das gesamte Volumen schwillt daher gleichmäßig. Bei Reduktion wandern die solvatisierten Anionen zurück in die Elektrolytlösung, das Volumen nimmt ab. Bei den MWCNT/ PPy Hybriden (Abbildung 5-14b) sind die Polypyrrolketten vorzugsweise entlang des

MWCNTs gerichtet. Die Aktuation ist daher deutlich größer senkrecht zu den MWCNTs (out-of-plane).

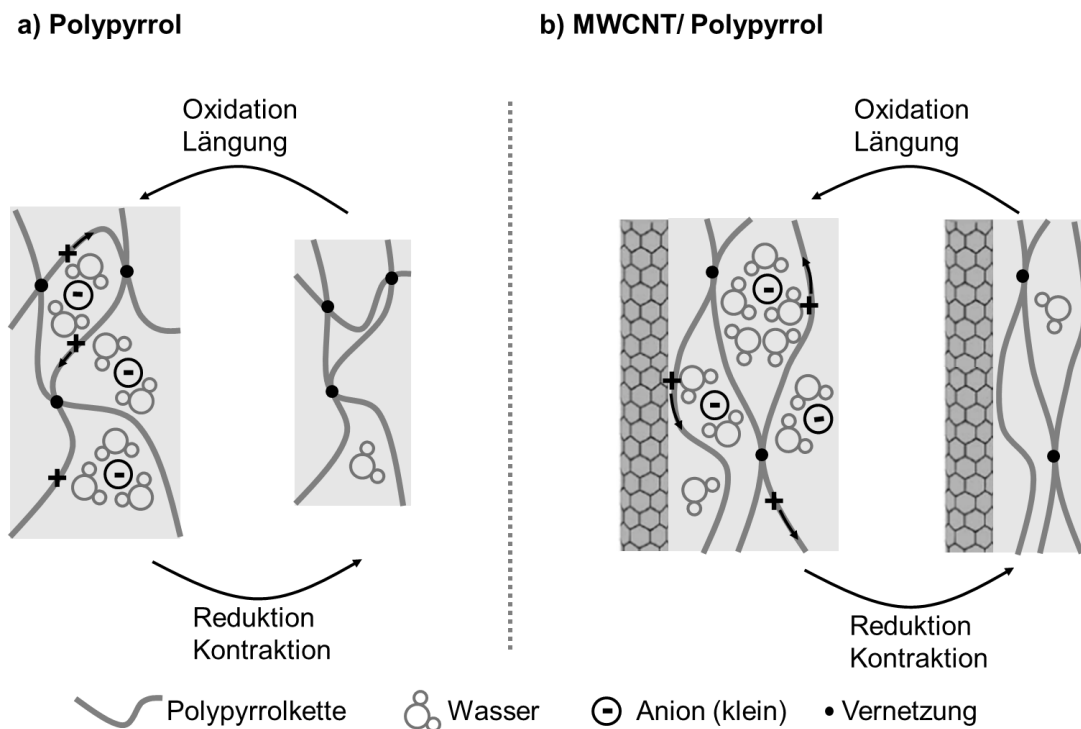


Abbildung 5-14: Bei Oxidation werden solvatisierte Anionen zwischen die Polymerketten eingelagert, bei Reduktion wieder ausgelagert. Aktuation von a) Polypyrrol führt zu einer Volumenänderung, Aktuation von b) MWCNT/ PPy Hybriden erzeugt vorrangig eine Änderung des Hybrid Durchmessers. (Die Polypyrrolschicht auf dem MWCNT ist nicht verhältnismäßig eingezeichnet, Durchmesser MWCNT ~45 nm, Dicke PPy-Beschichtung ~ 25 nm).

5.6.2 Horizontal gerichteter Buckypaper/ PPy Aktuator

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen wurden in einer Drei-Elektroden-Zelle gegen eine Kalomel (Standard-Calomel-Electrode SCE) Referenzelektrode mit einem Standardpotential von 0,24 V gegen die Normal Wasserstoff Elektrode (vs. NHE) durchgeführt. Per Definition beträgt das Standardpotential der NHE 0 V.

5.6.2.1 Aktuationskraft und –dehnung

Das bereits beschriebene Verhalten von Polypyrrol bei Anlegen eines äußeren Potentials, konnte auch experimentell an einer Probe nachgestellt werden. Abbildung 5-15a und b zeigt den Kraft- und Dehnungsverlauf für eine Buckypaper/ PPy Hybrid Probe, in der die MWCNTs vorzugsweise senkrecht zur Belastungsrichtung orientiert sind. Die Probe wurde mit einer konstanten Last vorgespannt. Für die Bestimmung der Kraft wurde die Dehnung während der Messung konstant gehalten. Die Dehnung wurde in einem kraftkontrollierten Versuch ermittelt. Wird die Probe oxidiert (grau hinterlegter Bereich), wird die eingebrachte Ladung durch solvatisierte Chloridionen aus der Elektrolytlösung ausgeglichen, welches zu einer Dehnung bzw. zu einem Kraftabfall führt. Bei Reduktion werden die Chloridionen wieder ausgelagert und der Hybrid kontrahiert unter Zunahme der Kraft (weiß hinterlegter Bereich).

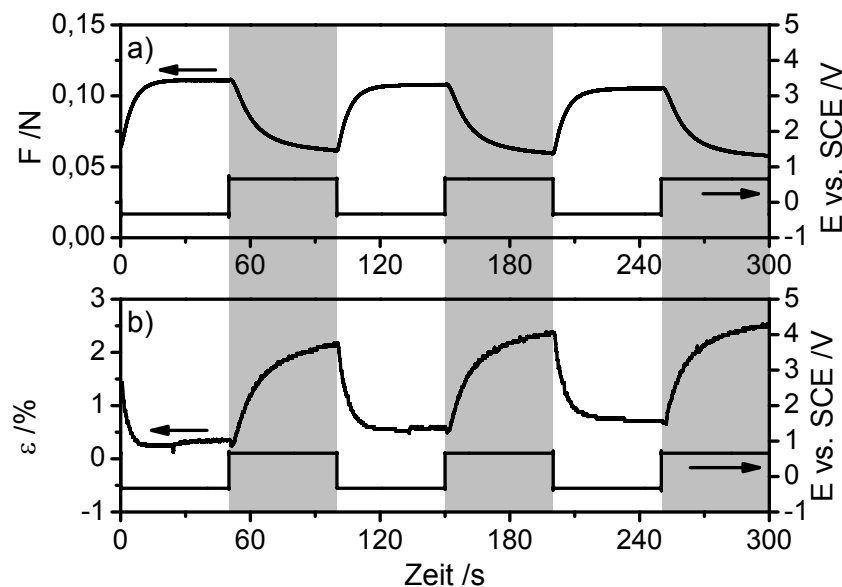


Abbildung 5-15: Bei Aktuation erzeugte a) Kraft und b) Dehnung für eine Buckypaper/ PPy Hybrid Probe mit der MWCNT Orientierung senkrecht zur Zugrichtung. Das Potential wurde zwischen -0,4 V und +0,3 V für 50 s geschaltet.

5.6.2.2 Ruhepotential und Arbeitsbereich

Am Ruhepotential durchläuft der Aktuator idealerweise ein Minimum in der übertragenen Kraft und Ladung. Die Potentialdifferenz zwischen Hybrid und Gegenelektrode (zweites Buckypaper bzw. Kohlenstoffgewebe) beträgt näherungsweise $E_{\text{OCP}} = 0 \text{ V}$. Der Buckypaper/ PPy Aktuator wird nun mit Potentialsprüngen von $E_{\text{min}} = 0 \text{ V}$ und $E_{\text{max}} = \pm 0.3 \text{ V}, \pm 0.5 \text{ V}, \pm 0.7 \text{ V}$ beaufschlagt. Die maximale Kraft sowie die Gesamtladung ist in Abbildung 5-16 gegen die Potentialdifferenz aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Kraft ein Minimum bei ca. $-0,35 \text{ V}$, während die Ladung ihr Minimum bei ca. $+0,45 \text{ V}$ durchläuft. Insbesondere bei Anregung mit negativen Spannungsdifferenzen werden zwar sehr große Ladungen übertragen, jedoch nur geringe Kräfte, d.h. die Effizienz, mit der der Aktuator Ladung in Dehnung respektive Kraft umwandelt, ist sehr gering. Die Bestimmung des Ruhepotentials wurde nur für den parallel orientierten Buckypaper/ PPy Hybrid vorgenommen und als auf die anderen Hybride übertragbar angenommen.

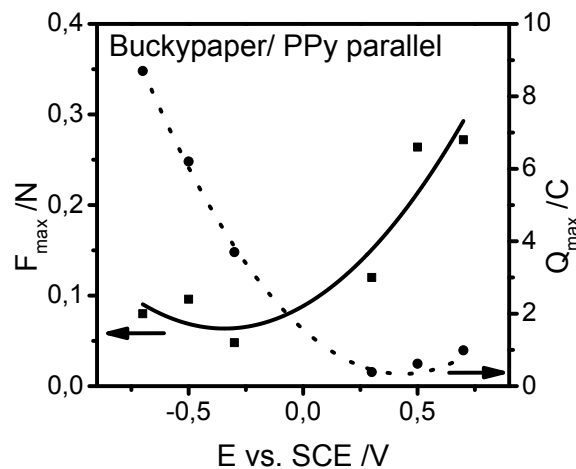


Abbildung 5-16: Bestimmung des Aktuator Ruhepotentials, Maximalkraft und Gesamtladung sind für jede Potentialdifferenz am jeweiligen Potentialmaximum eingezeichnet.

Das Verhalten für negative Potentialdifferenzen ist detaillierter in Abbildung 5-17 gezeigt. Die absolute Potentialdifferenz bleibt konstant bei $0,7 \text{ V}$ während das Potentialmaximum bzw. -minimum (E_{max} und E_{min}) variiert.

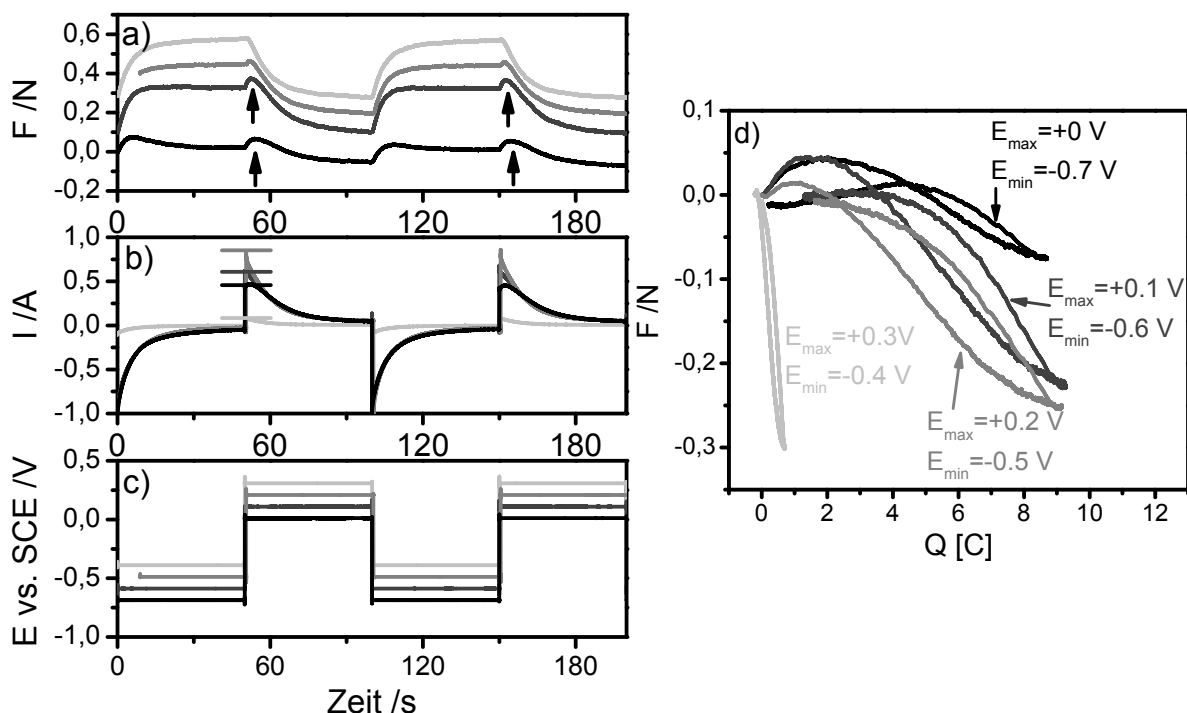


Abbildung 5-17: Aktuation eines Buckypaper/ PPy Hybrids (parallel) bei konstanter absoluter Potentialdifferenz, aber unterschiedlichem E_{\max} und E_{\min} a) Kraft, b) Strom c) Potential gegen die Zeit aufgetragen, d) Kraft gegen Ladung.

Es wird deutlich, dass, je negativer E_{\min} ist, die Kraft zu Beginn der Oxidation zunächst ansteigt und anschließend, wie eigentlich erwartet, abfällt (siehe Abbildung 5-17a, Pfeile). Ein Anstieg in der übertragenen Kraft ist gleichbedeutend mit einer Kontraktion des Hybrids. Dieses Verhalten könnte auf den sogenannten „salt-draining“ Effekt zurückzuführen sein [125]. Wird Polypyrrol nahezu vollständig reduziert, wandern die im Elektrolyten und somit auch im Polypyrrol enthaltenen solvatisierten Kalium- und Chloridionen aus und erzeugen so eine zusätzliche (zeitverzögerte) Kontraktion.

Das Maximum der Peakströme bei Oxidation (Abbildung 5-17b, mit waagerechten Strichen gekennzeichnet) unterscheidet sich ebenfalls signifikant. Aus der Integration der Strom-Zeit Kurven wird die übertragene Ladung als Maß für die Anzahl an Elektronen, die ursächlich für die Aktuationsantwort des Hybrids sind, bestimmt. In Abbildung 5-17d ist daher die Kraft gegen die Ladung aufgetragen. Zwei grundsätzlich verschiedene Kurvenverläufe können beschrieben werden. Bei $E_{\min} = -0.7 \text{ V}$, -0.6 V , -0.5 V wird sehr viel Ladung übertragen ($\sim 9 \text{ C}$), der Kraftverlauf weist eine große Hysterese auf, der Lade- bzw. Entladevorgang ist nicht vollständig

reversibel. Das Maximum des ersten Kraftanstiegs verschiebt sich zur geringeren E_{\min} . Bei $E_{\min} = -0,4 \text{ V}$ ist die übertragene Ladung geringer als 1C , die Kraft mit ca. $0,3 \text{ N}$ jedoch am größten. Der Kraftverlauf beschreibt ebenfalls eine Hysterese, deren Fläche aber vergleichsweise gering ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für $E_{\min} = -0.7 \text{ V}$, -0.6 V , -0.5 V ein großer Teil der Ladung nicht in die Aktuation umgesetzt wird. Mögliche Nebenreaktionen sind die Elektrolyse von Wasser. Diese tritt normalerweise erst bei Spannungen $> 1,2 \text{ V vs SCE}$ auf, möglicherweise kommt es aber aufgrund des Kontaktwiderstandes zu einer Spannungsüberhöhung direkt an der Kontaktierung. Die Kontaktierung erfolgt in der oberen Einspannung (s. Abbildung 3-7) und sollte daher nicht in den Elektrolyten eingetaucht sein. Da die Prüflänge jedoch nur 3mm betrug, ist nicht auszuschließen, dass durch den Kapillareffekt die Kontaktstelle durch den Elektrolyten benetzt wurde.

5.6.2.3 Vergleich von paralleler und senkrechter Aktuationskraft

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, wird bei der Aktuation der Buckypaper/PPy Hybrid Proben mit der MWCNT Orientierung nominell parallel zur Zugrichtung, bei gleicher Potentialanregung mehr Kraft übertragen als bei der senkrechten Anordnung, siehe Abbildung 4-21c und d. Gleichzeitig verringert sich die Höhe des Peakstromes, so dass pro Zyklus weniger Ladung übertragen wird. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5-18a für einen Redoxzyklus je Orientierung der MWCNTs dargestellt. Vor jeder Aktuationsmessung wurde der elektrische Widerstand für die bereits im Prüfstand eingespannten Proben gemessen. Die Ergebnisse in Abbildung 5-18b zeigen, dass der Widerstand für die senkrechte Orientierung ca. doppelt so hoch ist, wie für die parallele Anordnung, d.h. in derselben Zeitspanne wird weniger Ladung übertragen. Der Zusammenhang zwischen Kraft und Ladung wird als linear abhängig genähert. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden unterschieden sich signifikant. Pro Redoxzyklus wird für die senkrechte MWCNT Orientierung im Buckypaper/PPy Hybrid aufgrund des höheren elektrischen Widerstandes weniger Ladung übertragen, so dass auch die Aktuationskräfte geringer ausfallen. (Zur

besseren Übersicht sind die Werte für Buckypaper/ PPy senkrecht auf der y-Achse um einen konstanten Wert nach unten verschoben.)

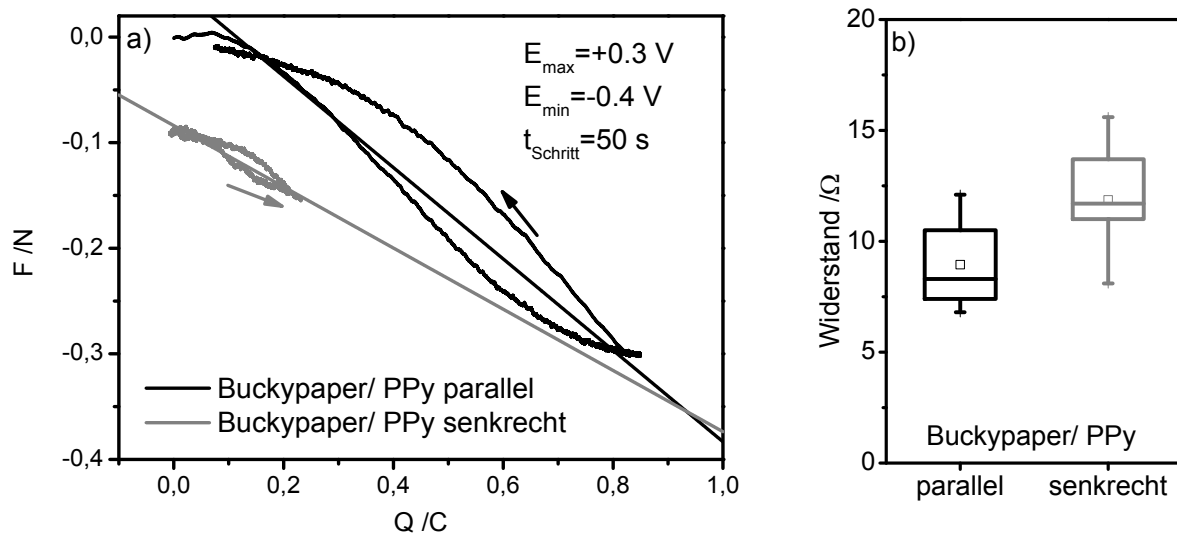


Abbildung 5-18: a) vollständiger Redoxzyklus für ein Buckypaper/ PPy Hybrid je MWCNT Orientierung, b) für beide Richtungen gemessenen elektrischen Widerstände sind in einem Boxplot aufgetragen (Boxplot: 50 % der Daten liegen in der Box, die horizontale Linie stellt den Median der Verteilung dar, die Whisker repräsentieren 5% - 95% der Daten, jede Box enthält 9 Werte), die Probegeometrien sind identisch.

5.6.3 Vertikal gerichteter MWCNT/ PPy Aktuator

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse wurden gegen eine Silber/ Silberchlorid (Ag/AgCl) Referenzelektrode bestimmt. Das Standardpotential beträgt 0,20 V vs. NHE und unterscheidet sich um 0,04 V von dem für die Buckypaper/PPy Aktuatoren verwendete Kalomelektrode. Der Arbeitsbereich für das Anregungspotential hat seine Extrema bei $E_{min} = -0,35 V$ und $E_{max} = +0,65 V$.

5.6.3.1 Vergleich der senkrechten und parallelen Aktuationsdehnung

Die Unterschiede in den absoluten Dehnungsamplituden der MWCNT/ PPy Hybride sind in Abbildung 5-19 gezeigt. Der zeitlicher Verlauf der übertragenen Ladung (Abbildung 5-19a und b) unterscheidet sich für Polypyrrol und die beiden Richtungen der MWCNT/ PPy Hybride jeweils nur um weniger als 0,05 C, der Unterschied zwischen MWCNT/ PPy senkrecht und parallel beträgt sogar nur 0,02 C. Gleichzeitig kann für den MWCNT/ PPy mit den MWCNT in paralleler Richtung fast keine Dehnung gemessen werden, die Dehnung des Polypyrrols ist stark zeitverzögert (vergl.

Abschnitt 5.4.2).

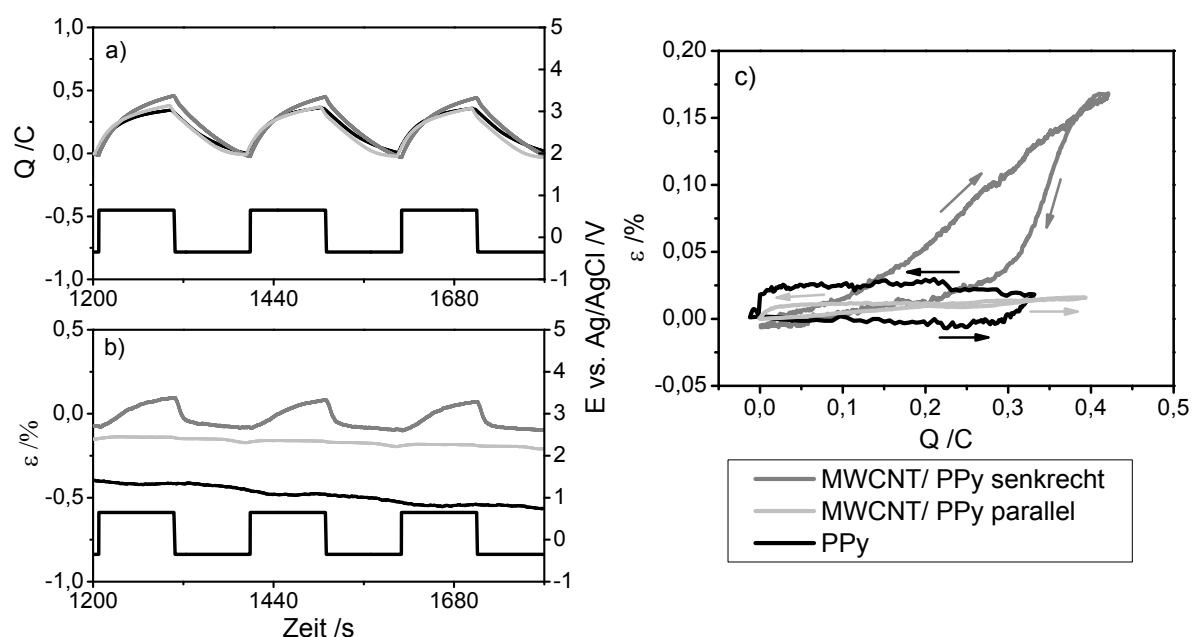


Abbildung 5-19: Aktuation von reinem Polypyrrol und vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybride, a) zeitlicher Verlauf der übertragenen Ladung, b) Zeitlicher Verlauf der Dehnung, c) Gegenseitige Abhängigkeit, die Polypyrroldehnung ist korrigiert um den Kriechanteil.

Die Auftragung der Dehnung über die übertragene Ladung in Abbildung 5-19c verdeutlicht diesen Zusammenhang: mit vergleichbarer Ladung können große Unterschiede in der Dehnung generiert werden. Es fällt auf, dass die Kontraktion des MWCNT/ PPy mit der senkrechten MWCNT Orientierung deutlich schneller und bei geringeren Ladungsunterschieden (Abbildung 5-19b und c) verläuft als die Expansion. Die Ursache hierfür ist unklar.

Es wird davon ausgegangen, dass die Dehnung der senkrecht orientierten MWCNT/PPy Hybride ausschließlich in der Polypyrrolschicht erzeugt wird. Ein möglicher Beitrag durch eine Durchmesserergrößerung der MWCNTs bedingt durch einen quantenchemischen Effekt kann aufgrund der geringen Ladungsdichte hierbei vernachlässigt werden. Die in paralleler Richtung gemessene Dehnung der MWCNT/PPy Hybride wird zurückgeführt auf die Welligkeit und Fehlorientierung des MWCNT Teppichs, die zu einer Streckung der MWCNT/PPy Struktur selbst führt.

Die absoluten Dehnungen mögen auf den ersten Blick gering erscheinen. Es gilt hierbei jedoch zu beachten, dass die Aktuation gegen eine konstante Kraft erfolgt. Die unter Zugbelastung zu erwartende Dehnung ist um ein vielfaches höher, wie in Abbildung 5-15 (~2,5 %) gezeigt. Des Weiteren bezieht sich die hier gezeigte Dehnung auf den makroskopischen Querschnitt der Probekörper. Dies beinhaltet neben dem Volumenanteil an aktiver Polypyrrolschicht auch den Volumenanteil an MWCNTs und den Anteil an Luft aufgrund der hohen Porosität. Eine Übersichtsrechnung basierend auf den unterschiedlichen Dichten und Volumennanteilen der Hybridkonstituenten ($\rho_{\text{MWCNT/PPy Hybrid}} = 0,25 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{MWCNT Teppich}} = 0,02 \text{ g/cm}^3$, $f_{\text{Vol,MWCNT}} = 1 \%$ (Abbildung 4-3b), $\rho_{\text{PPy}} = 1,54 \text{ g/cm}^3$) ergibt einen Polypyrrolvolumenanteil von ca. 15%. Die lokale Dehnung der Polypyrrolschicht im Hybrid mit den MWCNTs senkrecht zur Lastrichtung beträgt daher ca. 2%.

5.6.4 Orientierung der MWCNTs im Hybrid und anisotrope Aktuation

Um die Aktuationsantwort (Dehnung bzw. Kraft) mit der Orientierung der MWCNTs im Hybrid korrelieren zu können, werden die Messwerte nach Gleichung 6.9 und 6.10 in eine normierte Aktuation überführt.

$$\text{normierte Aktuation}_{\parallel} = \frac{\text{Aktuation}_{\parallel}}{\text{Aktuation}_{\parallel} + 2\text{Aktuation}_{\perp}} \quad (6.9)$$

$$\text{normierte Aktuation}_{\perp} = \frac{2\text{Aktuation}_{\perp}}{\text{Aktuation}_{\parallel} + 2\text{Aktuation}_{\perp}} \quad (6.10)$$

Die normierte Aktuaton liegt zwischen den dimensionslosen Werten 0 und 1. Dabei steht 0 für keine messbare Aktuaton in die betrachtete Richtung und 1 für eine maximale Aktuaton in senkrechter oder paralleler Richtung mit Bezug zur Orientierung der MWCNTs. Wenn die Aktuaton in alle Raumrichtungen gleich groß ist, erreicht sie den dimensionslosen Wert $\frac{1}{3}$. Für die horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride ergibt sich eine normierte Aktuationskraft, die über den Winkel zwischen MWCNT Orientierung und Prüfrichtung aufgetragen werden kann. Für die vertikal gerichteten MWCNT/ PPy kann der Hermans Orientierungsparameter in Bezug zur normierten Aktuationsdehnung gesetzt werden.

5.6.4.1 Horizontal gerichteter Buckypaper/ PPy Aktuator

Wird Gleichung 6.9 und 6.10 auf die gemessene Aktuatonkräfte der Buckypaper/ PPy Hybride angewandt, ergibt sich der in Abbildung 5-20 gezeigte Zusammenhang. Für ein Buckypaper Hybrid, in dem alle MWCNTs in 0° Richtung (i) liegen, beträgt die theoretisch hergeleitete Aktuationskraft 1, da in diese Richtung durch die hohe Steifigkeit der MWCNTs die größte Kraft übertragen werden kann. Ein möglicher Beitrag durch eine longitudinale Dehnung der MWCNTs aufgrund eines quantenchemisches Effektes bleibt bei dieser Betrachtung unberücksichtigt. Sind die MWCNTs in 45° Richtung (ii) orientiert, ist die Aktuationskraft in alle drei Raumrichtungen gleich; es ergibt sich für die normierte Kraft $\frac{1}{3}$. Liegen die MWCNTs in 90° Orientierung (iii) zur Prüfrichtung, ist zwar die Dehnung maximal, der Hybrid ist jedoch nachgiebig und daher nimmt die Kraft den normierten Wert 0 an.

Die experimentell bestimmten Kräfte, die bei der Aktuaton der Buckypaper/ PPy Hybride mit den nominell parallel und senkrecht orientierten MWCNTs übertragen werden, sind ebenfalls in Abbildung 5-20 eingetragen. Werden die normierten maximal gemessenen Kräfte verglichen, bestätigt sich der hergeleitete theoretische Zusammenhang zumindest tendenziell; für die nominell parallele MWCNT Orientierung (MWCNT Winkel ca. 25°) ist die normierte Kraft ca. doppelt so groß wie für die nominell senkrechten (MWCNT Winkel ca. 65°). Die gemessenen

Unterschiede in der Aktuationskraft sind jedoch geringer als für die jeweilige MWCNT Orientierung erwartet werden kann. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die aus den Bruchflächen der Hybrid Proben bestimmten Winkel nur teilweise die Orientierung der MWCNT im Buckypaper abbilden. Aus den Unterschieden in der normierten Aktuationskraft kann vielmehr ein Winkel von ca. $35^\circ - 40^\circ$ für die nominell parallele und $45^\circ - 50^\circ$ für die nominell senkrechte MWCNT Orientierung abgeschätzt werden.

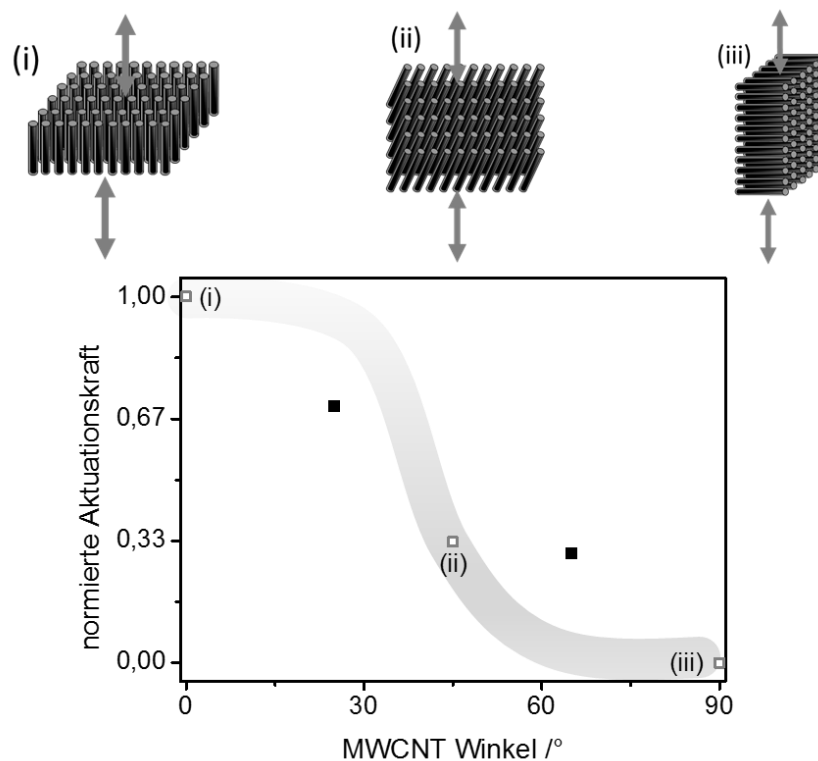


Abbildung 5-20: Normierte Aktuationskraft der Buckypaper/ PPy Hybride über den Winkel der MWCNT Orientierung.

5.6.4.2 Vertikal gerichteter MWCNT/ PPy Aktuator

Bei einem isotropen Material ohne Vorzugsorientierung ($f = 0$) wie bspw. bei einem nicht ausgerichteten beschichteten Buckypaper sollte die normierte Aktuationsdehnung $\frac{1}{3}$ für jede Raumrichtung betragen (s. Abbildung 5-21 (i)). Sind die MWCNTs perfekt vertikal ausgerichtet ($f = 1$), ergibt sich für die parallele Aktuationsdehnung theoretisch der Wert 0 (iii), für die senkrechte Dehnung der Wert 1

(iii). Ein Beitrag der MWCNTs durch eine longitudinale Dehnung bleibt auch hier unberücksichtigt.

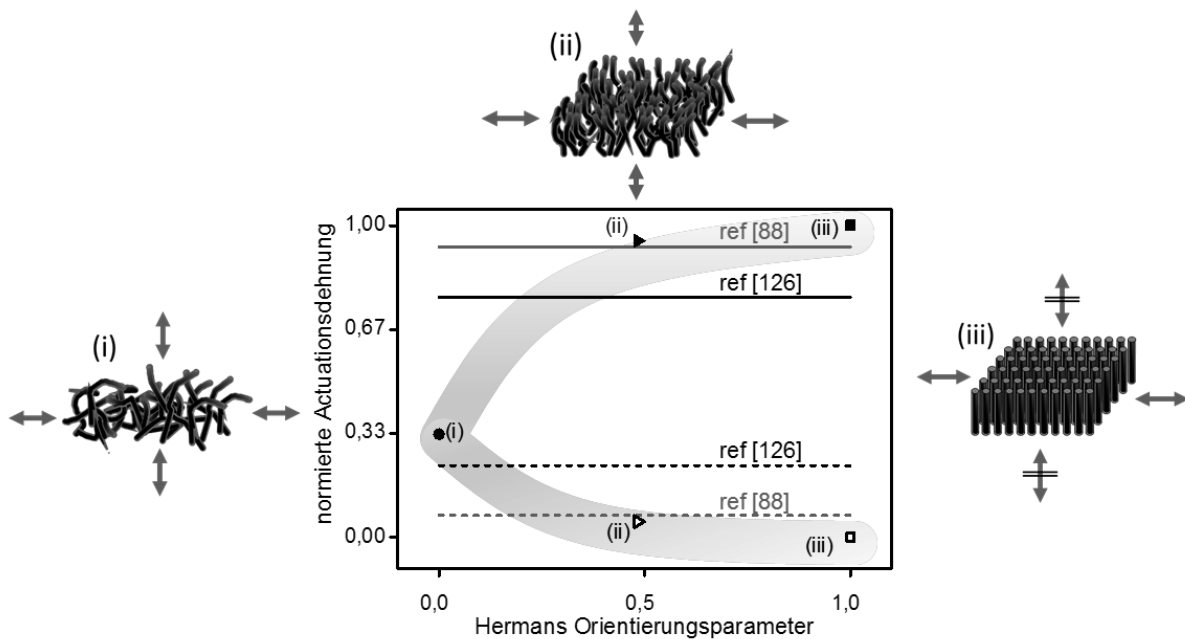


Abbildung 5-21: Normierte Aktuationsdehnung für vertikale MWCNT/ PPy Hybride über den Hermans Orientierungsparameter, gefüllte Symbole: normierte Dehnung senkrecht zur MWCNT Orientierung, offene Symbole: normierte Dehnung parallel zur MWCNT Orientierung.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für die Aktuationsdehnung der vertikalen MWCNT /PPy Hybride fügen sich gut in den theoretisch hergeleiteten Verlauf für die normierte Dehnung ein, siehe Abbildung 5-21(ii). Bei einem Hermans Orientierungsparameter von ca. 0,5 wurde die normierte Dehnung für die senkrecht zur MWCNT Orientierung zu 0,98 bestimmt, die normierte Dehnung für die parallele Richtung ergibt sich zu 0,02.

Zwei zusätzliche Literaturdaten ([88] und [126]) sind in Abbildung 5-21 eingefügt. Die hierin beschriebenen CNT Hybride weisen ebenfalls eine anisotrope Struktur und somit eine anisotrope Aktuation auf. Die Veröffentlichungen enthalten jedoch keine quantitative Beschreibung der Orientierungsgüte der CNTs, so dass für die graphische Darstellung in Abbildung 5-21 die normierten Aktuationsdehnungen unabhängig vom Hermans Orientierungsparameter in Linienform abgebildet sind.

In der Arbeit von Zheng et al. [88] werden hoch-gerichtete CNT Blätter (engl. sheets) verwendet, die in einer elektrochemischen Polymerisationsreaktion mit Polypyrrol beschichtet worden sind. Durch das abwechselnde Schichten von CNT sheets und Polypyrrol kann die Anzahl der CNT und Polypyrrol Lagen variiert werden. Sowohl die Aktuationsdehnung als auch übertragene -kraft werden unter Zugbelastung gemessen. Die normierte Aktuationsdehnung weist ein Verhältnis von 0,07 für parallel zu 0,93 für senkrecht auf. Es kann daher gefolgert werden, dass der Grad der CNT Orientierung vergleichbar mit dem der hier untersuchten Hybriden ist.

Bei Liu et al. [126] werden die gerichteten CNT zunächst uniaxial verdichteten und anschließend mit Nafion als bei Aktuation aktives Material infiltriert. Da diese Art der Herstellung mehrere mechanische Manipulationsschritte enthält, erscheint es nicht überraschend, dass die CNTs weniger gut gerichtet sind. Dies spiegelt sich in dem Verhältnis für die normierten Aktuationsdehnungen wider; sie betragen 0,23 für die parallele und 0,77 für die senkrechte Messung.

5.6.5 Fazit aus der Diskussion zur Aktuation der Hybride

Die Ergebnisse der Aktuationsuntersuchungen zeigen, dass im Vergleich zu den reinen Polypyrrol Filmen sich die MWCNT/ Polypyrrol Hybride mit der senkrechten Orientierung deutlich mehr dehnen. Die Dehnungsantwort wird durch die Hybridisierung mit den MWCNTs beschleunigt und die Dehnungsamplitude ist über mehrere Stunden annähernd stabil. Es kann also festgestellt werden, dass das Einbringen der MWCNTs zu einer Verbesserung der Aktuationseigenschaften des Polypyrrols geführt hat. Die bei der Herstellung der MWCNT Teppiche erzeugte nanoskopische Vorzugsorientierung der MWCNTs bleibt im Hybrid vorhanden, so dass die Hybride abhängig vom Winkel der MWCNT Orientierung zur Prüfrichtung Unterschiede in der Aktuationsdehnung und -kraft zeigen.

Diese Abhängigkeit ist graphisch in Abbildung 5-22 zusammengefasst. Sind die MWCNTs in 0° Richtung parallel zur Messrichtung orientiert, ist die Steifigkeit des Hybrids maximal. Die Dehnung ist minimal, die übertragbaren Kräfte aber maximal.

Bei 45° Orientierung der MWCNTs ist das Hybrid quasi-isotrop und die Dehnung bzw. Kraft ist in alle Raumrichtung gleich groß. Sind die MWCNT senkrecht (90°) zur Messrichtung orientiert, ist der Hybrid nachgiebig und die Dehnung wird maximal, während die übertragenen Kräfte minimal sind.

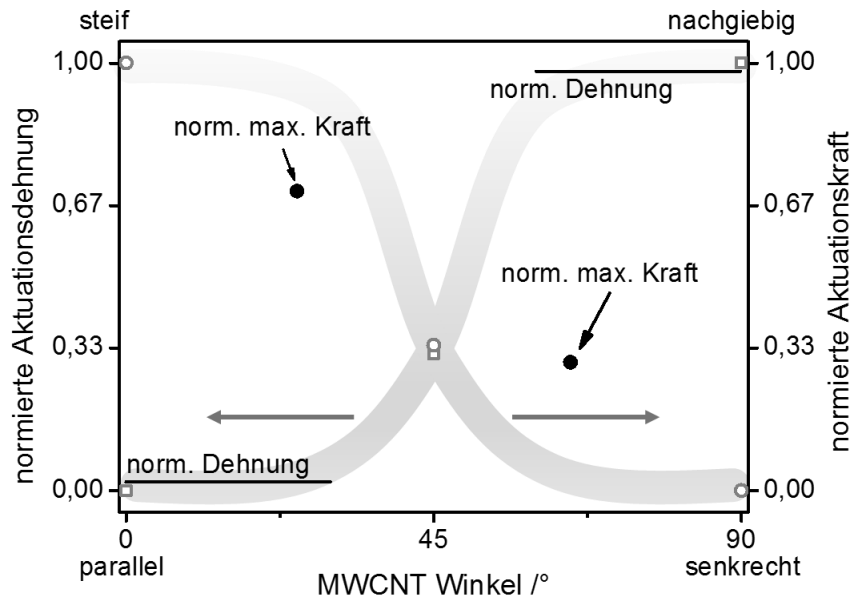


Abbildung 5-22: Normierte Aktuationsdehnung und -kraft gegenüber dem Winkel der MWCNT Orientierung zur Prüfrichtung; offene Symbole: theoretisch hergeleiteter Zusammenhang für die Aktuationskraft (offener Punkte) und Aktuationsdehnung (offene Quadrate), schwarze Punkte: normierte gemessene Aktuationskraft der Buckypaper/PPy Hybride, schwarze Linie: normierte gemessene Aktuationsdehnung der MWCNT/ PPy Hybride.

Für die vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybride bestätigt der große gefundene Richtungsunterschied bei der Aktuationsdehnung, dass die enthaltenen MWCNTs, wie schon im SAXS Experiment gezeigt, hochgradig orientiert sind. Die Ergebnisse sind Abbildung 5-22 in Form einer horizontalen Linie dargestellt um auszudrücken, dass es sich um einen Winkelbereich von 0-30° für die parallele bzw. 60-90° für die senkrechte Orientierung handelt, unter dem ca. 60% aller MWCNT Segmente orientiert sind (vergl. Abbildung 5-4). Die Dehnung erfolgt fast ausschließlich senkrecht zur MWCNT Orientierung, das Kriechen in diese Richtung ist deutlich reduziert.

Werden für die horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride die maximal übertragenen Kräfte normiert, ergibt sich ebenfalls eine deutliche Winkelabhängigkeit.

Die Unterschiede für die nominell parallele und senkrechte MWCNT Orientierung ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den MWCNT/ PPy Hybrid Proben. Auch die zu geringen Unterschiede in den Zugsteifigkeiten für die nominell parallele und senkrechte MWCNT Orientierung legen nahe, dass der Grad der MWCNT Orientierung allein durch die Analyse von SEM Bildern nicht vollständig abgebildet werden kann. Die Eigenschaften der Buckypaper/ PPy Hybride (elektr. Widerstand, Zugsteifigkeit, Aktuation) zeigen zwar, dass die Struktur nicht vollständig isotrop ist, für eine abschließende Beurteilung muss das Ausmaß der MWCNT Orientierung jedoch präziser erfasst werden, z.B. mittels SAXS, als das in dieser Arbeit der Fall war. Es lässt sich jedoch feststellen, dass der in dieser Arbeit angewandte Umformprozess von vertikal gerichteten MWCNT Teppichen zu horizontal gerichteten Buckypapern Verbesserungspotential besitzt.

Der in dieser Arbeit entwickelte und untersuchte MWCNT/ Polypyrrol bzw. Buckypaper/ Polypyrrol Hybrid stellt neben den schichtweise aufgebauten Bilayer oder Trilayer Biege-Aktuatoren eine weitere Designmöglichkeit dar, die es erlaubt, die bei Aktuation eintretende Volumenänderung von Polypyrrol in eine hauptsächlich lineare Bewegung umzusetzen. Der Vergleich der absoluten Aktuationsdehnungen und -kräfte zu vorigen Veröffentlichungen erscheint schwierig, da die meisten Polypyrrol Aktuatoren als Film [127, 128] und unter anderen Bedingungen getestet worden sind (unter Zugbelastung [2, 129], Dehnung als Biegebewegung [5, 126, 130], großer Ionen, ionische Flüssigkeiten,... [6, 88, 123]).

Bei der Aktuation von Polypyrrol Nanodrähten [3], die mit Dodecylbenzolsulfonat Anionen (DBS) dotiert sind, wird eine freie Dehnung entlang ihrer Längsachse von ca. 3% generiert, die Expansion in lateraler Richtung wurde nicht gemessen. Die Dimensionen der Nanodrähte werden durch die als Templat verwendete Aluminiumoxid Membran vorgegeben und betragen 200 nm im Durchmesser und max. 60 μm in der Länge. Ein unter ähnlichen Bedingungen hergestellter Polypyrrol (DBS) Film kann Dehnungen von bis zu 30 % erzeugen. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied in der Aktuationsdehnung ist, dass die Polypyrrol Nanodrähte nicht dieselbe Morphologie beibehalten wie die entsprechenden Filme. Bei der Filmherstellung beginnt die Nukleierung auf dem leitfähigen Substrat, anschließend

wächst der Polymerfilm unter Bildung einer säulenartigen Struktur senkrecht zur Substratoberfläche in die Dicke. Im Fall der Nanodrähte entsteht sowohl an der Unterseite der Membran als auch an den Innenwänden der Poren Polypyrrol, so dass das Wachstum aus verschiedenen Richtungen erfolgt. Ein ähnlicher Effekt tritt für die in dieser Arbeit beschriebenen MWCNT/ Polypyrrol Hybride bzw. Polypyrrol Filme auf. Die auf eine Glaskohlenstoffelektrode hergestellten Filme besitzen eine blumenkohlartige Struktur während die auf den MWCNT hergestellte Polypyrrolschicht eine vergleichsweise geringe Oberflächenrauheit aufweist. Inwiefern sich dies auf die Aktuationseigenschaften auswirkt, muss in weiteren Forschungen geklärt werden.

Ein möglicher Beitrag der MWCNTs zur Aktuation der Hybride bleibt in diesen Betrachtungen unberücksichtigt. Die Aktuation von makroskopischen CNT Strukturen resultiert aus einer Superposition von quanten-chemischen Effekten der einzelnen MWCNTs und der elektrostatischen Abstoßung zwischen einzelnen MWCNTs [73], wobei für CNT Strukturen mit geringer Steifigkeit, wie die in dieser Arbeit verwendeten, der Beitrag der elektrostatischen Abstoßung betragsmäßig überwiegt. Für einen nennenswerten Beitrag zur Aktuation der Hybride durch eine elektrostatische Abstoßung ist der Abstand zwischen den einzelnen MWCNTs zumindest für die vertikal gerichteten MWCNTs zu groß (vergl. Abbildung 5-1), so dass davon ausgegangen wird, dass die hier gemessenen Aktuationsdehnungen und –kräfte ausschließlich auf die Aktuation der Polypyrrol Komponente zurückzuführen ist.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung neuartiger nanostrukturierter MWCNT/ Polypyrrol Hybride und deren funktionale Eigenschaften in Bezug auf eine richtungsabhängige Aktuation.

Der erste Teil befasst sich mit der Beschreibung der vertikal gerichteten MWCNT Teppiche, die mittels CVD Verfahren hergestellt worden sind. Die strukturelle Qualität und die elementare Zusammensetzung der Einzel-MWCNT wurden untersucht und im SAXS Experiment der mittlere Durchmesser sowie der Grad der Orientierung und die Aufwuchsdichte quantifiziert. Durch elektronenmikroskopische Untersuchung wurde die Welligkeit der Einzel-MWCNTs semi-quantitativ erfasst und die Auswirkung derselben auf den effektiven Durchmesser der MWCNTs diskutiert. In einem Umformprozess wurden ein Teil der vertikal orientierten MWCNT Teppiche unter Verdichtung in sogenannte Buckypaper, in dem die MWCNT horizontal gerichtet sind, überführt. Der Winkel zwischen der Längsachse des Buckypaper Probekörpers und der MWCNT Orientierung wurde qualitativ durch SEM Analyse bestimmt.

In einer elektrochemischen Polymerisationsreaktion wurde jedes individuelle MWCNT des vertikal gerichteten MWCNT Teppichs bzw. der horizontal gerichteten Buckypaper mit einer wenige nm dicken Polypyrrol Schicht umhüllt. Die relative Orientierung der MWCNTs bleibt auch nach der Beschichtung mit Polypyrrol erhalten, so dass vertikal gerichtete MWCNT/ PPy Hybride bzw. horizontal gerichtete Buckypaper/ PPy Hybride erzeugt werden konnten. Das Polypyrrol profitiert von der Hybridisierung mit den MWCNTs dadurch, dass die gerichteten MWCNTs eine nanostrukturierte Oberfläche zur Verfügung stellen und eine sehr dünne (~20-30 nm) jedoch trotzdem mechanisch stabile Polypyrrol Schicht gebildet werden kann. Die Polypyrrol Beschichtung übernimmt im Hybrid zusätzlich zu seinen funktionalen Eigenschaften (Aktuation) eine Stützfunktion und stabilisiert durch die Ausbildung von Verbindungspunkten die relative Orientierung der MWCNTs, so dass der Hybrid bezüglich der MWCNT Teppiche eine große Steigerung und eine Richtungsabhängigkeit in den Zug- und Drucksteifigkeiten aufweist. Die MWCNTs dienen als eingebettete Elektroden und verbessern die elektrische und ionische

Leitfähigkeit der Polypyrrolschicht. Der Gewichtsanteil aller Konstituenten des Hybrids liegt in derselben Größenordnung.

Sowohl für die vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybride als auch für die horizontal gerichteten Buckypaper/ PPy Hybride konnte eine Richtungsabhängigkeit in der Aktuierung festgestellt werden. Die vertikal gerichteten MWCNT/ PPy Hybriden dehnten sich fast ausschließlich senkrecht zur MWCNT Orientierung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bedingt durch ihre hohe Steifigkeit die MWCNTs eine Dehnung längs ihrer Achse verhindern.

Für die horizontal orientierten Buckypaper/ PPy Hybride wurde die bei Aktuierung übertragenen Kräfte gemessen. Es ergibt sich ein umgekehrter Zusammenhang, parallel zur MWCNTs Orientierung konnten die höchsten Kräfte erzeugt werden. Die Ergebnisse der Aktuierung wurden normiert und mit den Ergebnissen der mechanischen Untersuchungen zusammengeführt, so dass ein vollständiges Bild der normierten Aktuierung über dem Winkel zwischen der MWCNT Orientierung und der Prüfrichtung entstanden ist.

7 Ausblick

Die Kombination von nanostrukturierten orientierten MWCNTs, die mit einer Nanometer dünnen Polypyrrolschicht bedeckt werden, eröffnet die Möglichkeit einen makroskopischen Aktuator mit fast ausschließlich linearer Dehnung und Kraft zu erhalten, der bei geringen Potentialdifferenzen (~ 1 V) unter physiologischen Bedingungen arbeiten kann. Die poröse Struktur und die dünnen Polypyrrol Schicht ermöglicht einen schnellen Ionentransport und sorgen somit für eine beschleunigte Aktuationsantwort. Die stabile Grenzschicht zwischen der MWCNT Elektrode und der Polypyrrol Schicht lassen eine lange Lebensdauer des Aktuators erwarten.

Die hier vorgestellten Hybride stellen sicher erst den Anfang einer möglichen Entwicklung zu anisotropen Polypyrrol-basierten Aktuatoren dar. Es wird erwarten, dass durch geeignete Anpassungen sowohl der Hybridstruktur als auch der Hybridzusammensetzung die erreichbare Aktuationsdehnungen und -kräfte ansteigen. So wird vermutlich die Wahl von räumlich größeren Ionen (z.B. NaDBS) und die Vergrößerung des Anregungsfensters, bspw. durch ionische Flüssigkeiten, die messbare Aktuation steigern. Die Optimierung der Hybridstruktur durch eine bessere Ausrichtung und einem höheren Gewichtsanteil der MWCNTs führt höchstwahrscheinlich zu größeren Steifigkeiten und somit zu einer Steigerung der übertragbaren Kräfte. Schlussendlich hat auch der Messmodus einen großen Einfluss auf die Aktuation; unter Zugbelastung können deutlich größere Dehnungen erwartet werden.

8 Literatur

- [1] Gandhi MR, Murray P, Spinks GM, Wallace GG. Mechanism of electromechanical actuation in polypyrrole. *Synthetic Metals* 1995;73(3):247–56.
- [2] Della Santa A, De Rossi D, Mazzoldi A. Performance and work capacity of a polypyrrole conducting polymer linear actuator. *Synthetic Metals* 1997;90(2):93–100.
- [3] Berdichevsky Y, Lo Y. Polypyrrole Nanowire Actuators. *Adv. Mater.* 2006;18(1):122–5.
- [4] Kim KJ, Tadokoro S. *Electroactive Polymers for Robotics Applications: Artificial Muscles and Sensors*. London: Springer; 2007.
- [5] Wu Y, Alici G, Spinks GM, Wallace GG. Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications. *Synthetic Metals* 2006;156(16–17):1017–22.
- [6] Smela E. Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications. *Adv. Mater.* 2003;15(6):481–94.
- [7] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials* 2008;7(11):845–54.
- [8] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991;354(6348):56–8.
- [9] Qin L, Zhao X, Hirahara K, Miyamoto Y, Ando Y, Iijima S. Materials science: The smallest carbon nanotube. *Nature* 2000;408(6808):50.
- [10] Sawada S, Hamada N. Energetics of carbon nano-tubes. *Solid State Communications* 1992;83(11):917–9.
- [11] He M, Dong J, Zhang K, Ding F, Jiang H, Loiseau A et al. Precise Determination of the Threshold Diameter for a Single-Walled Carbon Nanotube To Collapse. *ACS Nano* 2014;8(9):9657–63.
- [12] Yu M. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science* 2000;287(5453):637–40.
- [13] Bourlon B, Miko C, Forró L, Glattli D, Bachtold A. Determination of the Intershell Conductance in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2004;93(17):17680–6.
- [14] Charlier J. Defects in Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* 2002;35(12):1063–9.
- [15] Ruoff RS, Qian D, Liu WK. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes Rendus Physique* 2003;4(9):993–1008.
- [16] Sánchez-Portal D, Artacho E, Soler J, Rubio A, Ordejón P. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 1999;59(19):12678–88.
- [17] Chang C, Hsu I, Aykol M, Hung W, Chen C, Cronin SB. A new lower limit for the ultimate breaking strain of carbon nanotubes. *ACS Nano* 2010;4(9):5095–100.
- [18] Kaneto K, Tsuruta M, Sakai G, Cho WY, Ando Y. Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes. *Synthetic Metals* 1999;103(1-3):2543–6.
- [19] Ebbesen TW, Ajayan PM. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 1992;358(6383):220–2.
- [20] Guo T, Nikolaev P, Rinzler AG, Tomanek D, Colbert DT, Smalley RE. Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *J. Phys. Chem.* 1995;99(27):10694–7.
- [21] José-Yacamán M, Miki-Yoshida M, Rendón L, Santiesteban JG. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* 1993;62(6):657–9.
- [22] Zou GF, Luo HM, Baily S, Zhang YY, Haberkorn NF, Xiong J et al. Highly aligned carbon nanotube forests coated by superconducting NbC. *Nat Commun* 2011;2:428–32.

- [23] Nessim GD, Al-Obeidi A, Grisaru H, Polsen ES, Oliver CR, Zimrin T et al. Synthesis of tall carpets of vertically aligned carbon nanotubes by in situ generation of water vapor through preheating of added oxygen. *Carbon* 2012;50(11):4002–9.
- [24] Zhu L, Xu J, Xiu Y, Sun Y, Hess DW, Wong CP. Growth and electrical characterization of high-aspect-ratio carbon nanotube arrays. *Carbon* 2006;44(2):253–8.
- [25] Fisher FT, Bradshaw RD, Brinson LC. Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymers. *Appl. Phys. Lett.* 2002;80(24):4647–9.
- [26] Bedewy M, Meshot ER, Reinker MJ, Hart AJ. Population Growth Dynamics of Carbon Nanotubes. *ACS Nano* 2011;5(11):8974–8989.
- [27] Esconjauregui S, Fouquet M, Bayer BC, Ducati C, Smajda R, Hofmann S et al. Growth of ultrahigh density vertically aligned carbon nanotube forests for interconnects. *ACS Nano* 2010;4(12):7431–6.
- [28] Singh C, Shaffer MS, Windle AH. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method. *Carbon* 2003;41(2):359–68.
- [29] Jakubinek MB, White MA, Li G, Jayasinghe C, Cho W, Schulz MJ et al. Thermal and electrical conductivity of tall, vertically aligned carbon nanotube arrays. *Carbon* 2010;48(13):3947–52.
- [30] Yang DJ, Wang SG, Zhang Q, Sellin PJ, Chen G. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. *Physics Letters A* 2004;329(3):207–13.
- [31] Andrews R, Jacques D, Rao AM, Derbyshire F, Qian D, Fan X et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chemical Physics Letters* 1999;303(5–6):467–74.
- [32] Nessim GD. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. *Nanoscale* 2010;2(8):1306–23.
- [33] Koós AA, Dillon F, Obraztsova EA, Crossley A, Grobert N. Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2010;48(11):3033–41.
- [34] Jourdain V, Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon* 2013;58(0):2–39.
- [35] Kuwana K, Saito K. Modeling ferrocene reactions and iron nanoparticle formation: Application to 5CVD6 synthesis of carbon nanotubes. *Proceedings of the Combustion Institute* 2007;31(2):1857–64.
- [36] Meysami SS, Koós AA, Dillon F, Grobert N. Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: II. An analytical study. *Carbon* 2013;58(0):159–69.
- [37] Meysami SS, Dillon F, Koós AA, Aslam Z, Grobert N. Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: I. Mapping the reactor. *Carbon* 2013;58(0):151–8.
- [38] Hofmann S, Sharma R, Ducati C, Du G, Mattevi C, Cepek C et al. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. *Nano Letters* 2007;7(3):602–8.
- [39] Pinault M, Pichot V, Khodja H, Launois P, Reynaud C, Mayne-L’Hermite M. Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers. *Nano Letters* 2005;5(12):2394–8.
- [40] Pattinson SW, Prehn K, Kinloch IA, Eder D, Koziol KKK, Schulte K et al. The life and death of carbon nanotubes. *RSC Adv* 2012;2(7):2909–13.

- [41] Kunadian I, Andrews R, Qian D, Mengüç MP, (Keine Angabe). Growth kinetics of MWCNTs synthesized by a continuous-feed CVD method. *Carbon* 2009;47(2):384–95.
- [42] Bedewy M, Hart AJ. Mechanical coupling limits the density and quality of self-organized carbon nanotube growth. *Nanoscale* 2013;5(7):2928–37.
- [43] Hofmann S, Sharma R, Ducati C, Du G, Mattevi C, Cepek C et al. In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation. *Nano Letters* 2007;7(3):602–8.
- [44] Picher M, Anglaret E, Arenal R, Jourdain V. Self-deactivation of single-walled carbon nanotube growth studied by in situ Raman measurements. *Nano Letters* 2009;9(2):542–7.
- [45] Zhu L, Hess DW, Wong C. Monitoring carbon nanotube growth by formation of nanotube stacks and investigation of the diffusion-controlled kinetics. *The journal of physical chemistry. B* 2006;110(11):5445–9.
- [46] Vernitskaya TV, Efimov ON. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 1997;66(5):443–57.
- [47] Dall'olio A, Dascola G, Vacara V, Bocchi V. Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrrol electronique. *CR Acad. Sci. Paris* 1968;267:433–5.
- [48] Genies EM, Bidan G, Diaz AF. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1983;149(1–2):101–13.
- [49] Kanazawa KK, Diaz AF, Geiss RH, Gill WD, Kwak JF, Logan JA et al. 'Organic metals': polypyrrole, a stable synthetic 'metallic' polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979(19):854–5.
- [50] Satoh M, Kaneto K, Katsumi Yoshino K. Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films on conditions of electrochemical polymerization in an aqueous medium. *Synthetic Metals* 1986;14(4):289–96.
- [51] Sabouraud G, Sadki S, Brodie N. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* 2000;29(5):283–93.
- [52] Warren MR, Madden JD. A structural, electronic and electrochemical study of polypyrrole as a function of oxidation state. *Synthetic Metals* 2006;156(9–10):724–30.
- [53] Ersin Yurtsever, Okan Esentürk, H. Önder Pamuk, Mine Yurtsever. Structural studies of polypyrroles: II. A Monte Carlo growth approach to the branch formation. *Synthetic Metals* 1999;98(3):229–36.
- [54] Eder D. Carbon nanotube-inorganic hybrids. *Chemical reviews* 2010;110(3):1348–85.
- [55] Shearer CJ, Cherevan A, Eder D. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids. *Adv. Mater.* 2014;26(15):2295–318.
- [56] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials* 2008;7(11):845–54.
- [57] Brânzoi V, Pilan L, Brânzoi F. Nanocomposite films obtained by electrochemical codeposition of conducting polymers and carbon nanotubes. *Electroanalysis* 2009;21(3–5):557–62.
- [58] Chen JH, Huang ZP, Wang DZ, Yang SX, Li WZ, Wen JG et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole films over each of well-aligned carbon nanotubes. *Synthetic Metals* 2001;125(3):289–94.
- [59] Chen JH, Huang ZP, Wang DZ, Yang SX, Wen JG, Ren ZF. Electrochemical synthesis of polypyrrole/carbon nanotube nanoscale composites using well-aligned carbon nanotube arrays. *Appl Phys A* 2001;73(2):129–31.

- [60] Hughes M, Shaffer MS, Renouf AC, Singh C, Chen GZ, Fray DJ et al. Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole. *Adv. Mater.* 2002;14(5):382–5.
- [61] Zhang B, Xu Y, Zheng Y, Dai L, Zhang M, Yang J et al. A facile synthesis of polypyrrole/carbon nanotube composites with ultrathin, uniform and thickness-tunable polypyrrole shells. *Nanoscale research letters* 2011;6:431–40.
- [62] Peng C, Zhang S, Jewell D, Chen GZ. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science* 2008;18(7):777–88.
- [63] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, Lota K, Béguin F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources* 2006;153(2):413–8.
- [64] Wang J, Xu Y, Yan F, Zhu J. Template-free prepared micro/nanostructured polypyrrole with ultrafast charging/discharging rate and long cycle life. *Journal of Power Sources* 2011;196(4):2373–9.
- [65] Inoue F, Ando RA, Izumi CMS, Corio P. Spectroscopic Characterization of Carbon Nanotube-Polypyrrole Composites. *J. Phys. Chem. C* 2014;118(31):18240–8.
- [66] Baughman RH. Carbon Nanotube Actuators. *Science* 1999;284(5418):1340–4.
- [67] Hughes M, Spinks GM. Multiwalled Carbon Nanotube Actuators. *Adv. Mater.* 2005;17(4):443–6.
- [68] Suppiger D, Busato S, Ermanni P, Motta M, Windle A. Electromechanical actuation of macroscopic carbon nanotube structures: mats and aligned ribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009;11(25):5180–5.
- [69] Vohrer U, Kolaric I, Haque MH, Roth S, Detlaff-Weglikowska U. Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles. *Carbon* 2004;42(5-6):1159–64.
- [70] Fraysse J, Minett AI, Jaschinski O, Duesberg GS, Roth S. Carbon nanotubes acting like actuators. *Carbon Nanotubes: The Present State* 2002;40(10):1735–9.
- [71] Riemenschneider J, Opitz S, Sinapius M, Monner HP. Modeling of Carbon Nanotube Actuators: Part I -- Modeling and Electrical Properties. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 2008;20(2):245–50.
- [72] Riemenschneider J, Opitz S, Sinapius M, Monner HP. Modeling of Carbon Nanotube Actuators: Part II -- Mechanical Properties, Electro Mechanical Coupling and Validation of the Model. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 2008;20(3):253–63.
- [73] Suppiger D, Busato S, Ermanni P, Motta M, Windle A. Electromechanical actuation of macroscopic carbon nanotube structures: mats and aligned ribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009;11(25):5180–5.
- [74] Yun YH, Shanov V, Tu Y, Schulz MJ, Yarmolenko S, Neralla S et al. A Multi-Wall Carbon Nanotube Tower Electrochemical Actuator. *Nano Letters* 2006;6(4):689–93.
- [75] Geier S, Mahrholz T, Wierach P, Sinapius M. Carbon nanotube array actuators. *Smart Mater. Struct.* 2013;22(9):094003.
- [76] M.R. Gandhi, P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace. Mechanism of electromechanical actuation in polypyrrole. *Synthetic Metals* 1995;73(3):247–56.
- [77] Madden JD, Madden PG, Hunter IW. Polypyrrole actuators: modeling and performance. *Proc. SPIE* 2001;4329:72–83.
- [78] Bay L, West K, Sommer-Larsen P, Skaarup S, Benslimane M. A Conducting Polymer Artificial Muscle with 12 % Linear Strain. *Adv. Mater.* 2003;15(4):310–3.
- [79] A.S Hutchison, T.W Lewis, S.E Moulton, G.M Spinks, G.G Wallace. Development of polypyrrole-based electromechanical actuators. *Synthetic Metals* 2000;113(1–2):121–7.

- [80] Pytel RZ, Thomas EL, Hunter IW. In situ observation of dynamic elastic modulus in polypyrrole actuators. *Polymer* 2008;49(8):2008–13.
- [81] Spinks GM, Truong V. Work-per-cycle analysis for electromechanical actuators. *Sensors and Actuators A: Physical* 2005;119(2):455–61.
- [82] Spinks GM, Wallace GG, Carter CD, Zhou D, Fifield LS, Kincaid CR et al. In: SPIE's 8th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials: SPIE; 2001, p. 199–208.
- [83] Mukai K, Asaka K, Hata K, Oike H, Yamato K. Actuator of double layer film composed of carbon nanotubes and polypyrroles. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2012;161(1):1010–7.
- [84] Lee SH, Lee CK, Shin SR, Gu BK, Kim SI, Kang TM et al. Enhanced actuation of PPy/CNT hybrid fibers using porous structured DNA hydrogel. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2010;145(1):89–92.
- [85] Ismail YA, Martínez JG, Al Harrasi AS, Kim SJ, Otero TF. Sensing characteristics of a conducting polymer/hydrogel hybrid microfiber artificial muscle. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2011;160(1):1180–90.
- [86] Spinks GM, Xi B, Truong V, Wallace GG. Actuation behaviour of layered composites of polyaniline, carbon nanotubes and polypyrrole. *Synthetic Metals* 2005;151(1):85–91.
- [87] Biso M, Ansaldo A, Picardo E, Ricci D. Increasing the maximum strain and efficiency of bucky gel actuators by pyrrole oxidative polymerization on carbon nanotubes dispersed in an ionic liquid. *Carbon* 2012;50(12):4506–11.
- [88] Zheng W, Razal JM, Whitten PG, Ovalle-Robles R, Wallace GG, Baughman RH et al. Artificial muscles based on polypyrrole/carbon nanotube laminates. *Adv. Mater.* 2011;23(26):2966–70.
- [89] Prehn K. Synthese gerichteter CNTs zur Anwendung in Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen. Dissertation. Hamburg; 2009.
- [90] Singh C, Shaffer M, Kinloch I, Windle A. Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method. *Physica B: Condensed Matter* 2002;323(1-4):339–40.
- [91] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsá RR, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* 2001;39(4):507–14.
- [92] Geier S, Schnoor TIW, Riemenschneider J, Mahrholz T, Wierach P, Schulte K et al. In: SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring: SPIE; 2011, p. 797800.
- [93] Fisher F. Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites—I: Modulus predictions using effective nanotube properties. *Composites Science and Technology* 2003;63(11):1689–703.
- [94] Buffet A, Rothkirch A, Döhrmann R, Körstgens V, Abul Kashem MM, Perlich J et al. P03, the microfocus and nanofocus X-ray scattering (MiNaXS) beamline of the PETRA III storage ring: the microfocus endstation. *Journal of Synchrotron Radiation* 2012;19(4):647–53.
- [95] Wang BN, Bennett RD, Verploegen E, Hart AJ, Cohen RE. Quantitative Characterization of the Morphology of Multiwall Carbon Nanotube Films by Small-Angle X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. C* 2007;111(16):5859–65.
- [96] Vainio U, Schnoor TIW, Koyiloth Vayalil S, Schulte K, Müller M, Lilleodden ET. Orientation Distribution of Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* 2014;118(18):9507–13.

- [97] Chen GZ. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International* 2013;23(3):245–55.
- [98] Jin H, Parida S, Kramer D, Weissmüller J. Sign-inverted surface stress-charge response in nanoporous gold. *Surface Science* 2008;602(23):3588–94.
- [99] Oliver W, Pharr G. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 1992;7(06):1564–83.
- [100] Saito Y, Yoshikawa T, Bandow S, Tomita M, Hayashi T. Interlayer spacings in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 1993;48(3):1907–9.
- [101] Knight DS, White WB. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.* 1989;4(02):385–93.
- [102] Pattinson SW, Moiala Motta AM, Windle AH, Neocleus S, Eder D. Hierarchical Carbon Nanotube-Inorganic Hybrid Structures involving CNT Arrays and CNT Fibers. *Funct. Mater. Lett.* 2011;04(1):83–9.
- [103] Snook GA, Chen GZ, Fray DJ, Hughes M, Shaffer M. Studies of deposition of and charge storage in polypyrrole–chloride and polypyrrole–carbon nanotube composites with an electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2004;568:135–42.
- [104] Randles, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.* 1947;1:11–9.
- [105] Zbib AA, Mesarovic SD, Lilleodden ET, McClain D, Jiao F, Bahr DF. The coordinated buckling of carbon nanotube turfs under uniform compression. *Nanotechnology* 2008;19(17):175704.
- [106] Cao C, Reiner A, Chung C, Chang S, Kao I, Kukta RV et al. Buckling initiation and displacement dependence in compression of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Carbon* 2011;49(10):3190–9.
- [107] Hutchens SB, Needleman A, Greer JR. Analysis of uniaxial compression of vertically aligned carbon nanotubes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2011;59(10):2227–37.
- [108] Maschmann MR, Zhang Q, Du F, Dai L, Baur J. Length dependent foam-like mechanical response of axially indented vertically oriented carbon nanotube arrays. *Carbon* 2011;49(2):386–97.
- [109] Marinho B, Ghislandi M, Tkalya E, Koning CE, de With G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology* 2012;221(0):351–8.
- [110] Stein IY, Wardle BL. Coordination number model to quantify packing morphology of aligned nanowire arrays. *Physical chemistry chemical physics PCCP* 2013;15(11):4033–40.
- [111] Bahr JL, Yang J, Kosynkin DV, Bronikowski MJ, Smalley RE, Tour JM. Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(27):6536–42.
- [112] Furukawa Y, Tazawa S, Fujii Y, Harada I. Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-¹³C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states. *Synthetic Metals* 1988;24(4):329–41.

- [113] Razavi-Nouri M, Ghorbanzadeh-Ahangari M, Fereidoon A, Jahanshahi M. Effect of carbon nanotubes content on crystallization kinetics and morphology of polypropylene. *Polymer Testing* 2009;28(1):46–52.
- [114] Hungria AB, Juárez BH, Klinke C, Weller H, Midgley PA. 3-D characterization of CdSe nanoparticles attached to carbon nanotubes. *Nano Res.* 2008;1(1):89–97.
- [115] Brânzoi V, Pilan L, Brânzoi F, Anghel C. Modified Electrodes Type Doped Polypyrrole/Pure Titanium and their Electrochemical Characterization. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2006;447(1):319–40.
- [116] Raney JR, Fraternali F, Daraio C. Rate-independent dissipation and loading direction effects in compressed carbon nanotube arrays. *Nanotechnology* 2013;24(25):1–10.
- [117] Cao A, Dickrell PL, Sawyer WG, Ghasemi-Nejhad MN, Ajayan PM. Super-compressible foamlike carbon nanotube films. *Science* 2005;310(5752):1307–10.
- [118] Tong T, Zhao Y, Delzeit L, Kashani A, Meyyappan M, Majumdar A. Height independent compressive modulus of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Nano Letters* 2008;8(2):511–5.
- [119] Spinks GM, Zhou D, Liu L, Wallace GG. The amounts per cycle of polypyrrole electromechanical actuators. *Smart Mater. Struct.* 2003;12(3):468–72.
- [120] Schulte K, Fiedler B. *Structure and Properties of composite materials.* Hamburg: TUHH-Technologie-GmbH; 2003.
- [121] Ma YJ, Yao XF, Zheng QS, Yin YJ, Jiang DJ, Xu GH et al. Carbon nanotube films change Poisson's ratios from negative to positive. *Appl. Phys. Lett.* 2010;97(6):061909.
- [122] Yamaura M, Hagiwara T, Iwata K. Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole film by stretching: Counter ion effect. *Synthetic Metals* 1988;26(3):209–24.
- [123] Smela E, Gadegaard N. Volume Change in Polypyrrole Studied by Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* 2001;105(39):9395–405.
- [124] Pytel RZ, Thomas EL, Chen Y, Hunter IW. Anisotropic actuation of mechanically textured polypyrrole films. *Polymer* 2008;49(5):1338–49.
- [125] Hutchison A, Lewis T, Moulton S, Spinks G, Wallace G. Development of polypyrrole-based electromechanical actuators. *Synthetic Metals* 2000;113(1-2):121–7.
- [126] Liu S, Liu Y, Cebeci H, de Villoria, Roberto Guzmán, Lin J, Wardle BL et al. High Electromechanical Response of Ionic Polymer Actuators with Controlled-Morphology Aligned Carbon Nanotube/Nafion Nanocomposite Electrodes. *Advanced Functional Materials* 2010;20(19):3266–71.
- [127] Okuzaki H, Kuwabara T, Funasaka K, Saido T. Humidity-Sensitive Polypyrrole Films for Electro-Active Polymer Actuators. *Advanced Functional Materials* 2013;23(36):4400–7.
- [128] Martínez JG, Arias-Pardilla J, Otero TF. Simultaneous Smart Actuating-Sensing Devices Based on Conducting Polymers. In: *Smart Actuation and Sensing Systems - Recent Advances and Future Challenges*; 0012.
- [129] John D. Madden, Ryan A. Cush, Tanya S. Kanigan, Colin J. Brenan, Ian W. Hunter. Encapsulated polypyrrole actuators. *Synthetic Metals* 1999;105(1):61–4.
- [130] Temmer R, Maziz A, Plesse C, Aabloo A, Vidal F, Tamm T. In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT–PPy composites. *Smart Materials and Structures* 2013;22(10):104006.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Thea Irma Walda Schnoor
Geburtsdatum 28.09.1983
Zivilstand verheiratet, zwei Kinder

Ausbildung

1990 – 1994 Geschwister Scholl Grundschule in Barmstedt
1994 – 2003 Elsa-Brandström-Schule in Elmshorn, Abschluss: Abitur
Okt. 2003 – März 2009 Studium Chemie, Universität Hamburg
Vertiefungsrichtung: Technische und Makromolekulare Chemie (Dipl.-Chem.)
Diplomarbeit: Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation von Glycidylmethacrylat und Methylmethacrylat in Gegenwart funktionalisierter MWCNTs
April 2009 – Nov. 2015 Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH) im Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe als wissenschaftliche Mitarbeiterin
Jan. 2010 – März 2010 Forschungsaufenthalt an der University of Cambridge, UK, Department of Materials Science, damalige Leitung: Prof. Alan Windle, Thema: Elektropolymerisation von Polypyrrol
Juni 2011 – Feb. 2012 Babypause
Oktober 2012 Forschungsaufenthalt am Massachusetts Institute of Technology (MIT), Department of Aeronautics and Astronautics, Leitung: Prof. Brain Wardle, Thema: Proben- und Wissensaustausch von nanostrukturieren Kohlenstoff Nanotubes
März 2014- Dez. 2014 Babypause
Seit Dez. 2015 Research Engineer Saint-Gobain Diamantwerkzeuge, Norderstedt