

DISSERTATION

Graphen-Nano Komposite

vorgelegt von

M.Sc. Andreas Michael Wolk

Paderborn, 26.10.2018

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen und in Zitaten kenntlich gemachten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Paderborn, 26.10.2018

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Coatings, Materials & Polymers (CMP). Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt Professor Bremser, der mich während meiner Zeit wissenschaftlich geprägt und geformt hat. Ich bedanke mich für die genialen und zugleich dezenten Tipps.

Allen Mitarbeitern und zugehörigen des Arbeitskreises CMP danke ich für die angenehme kreative Atmosphäre, die Kollegialität und die stete Bereitschaft für spannende Diskussionen und Unterstützung.

Ein besonderer Dank gebührt meinen ehemaligen Mitbewohner Arne Rüdiger, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand und immer bereit war mir in jeder Lebenslage zu Helfen. Des Weiteren möchte ich mich bei meinem langjährigen Bürokollegen Arthur Oswald bedanken, mit dem ich stets auf hohem Niveau über wissenschaftliche Fragestellungen diskutieren konnte. Deniz Dogan möchte ich herzlich für die stetige Hilfsbereitschaft während und neben der Arbeit danken.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern und meiner Freundin Martha für die anhaltende und bedingungslose Unterstützung während meiner Studiums- und Promotionszeit.

Nichts beklagen, nichts erklären. (Sir Winston Churchill)

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung und Charakterisierung von Graphen-Nano Kompositen erforscht. Die Grundlage der Komposite bilden Epoxid-basierte Polymere, die bereits seit längerem für Komposite mit kohlenstoffbasierten Füllstoffen wie Carbonnanotubes (CNT) oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden und somit über eine gute Materialkompatibilität verfügen.

Die Dissertation wurde in die Teilziele Partikelherstellung, Kompositherstellung und Partikelmodifikation unterteilt.

Im Rahmen des Teilziels Partikelherstellung wurden verschiedene Arten von thermisch reduzierten Graphen Oxid (TRGO) hergestellt und charakterisiert. Dabei konnte mittels REM Analytik, XRD und XPS gezeigt werden, dass die Partikelmorphologie und chemische Zusammensetzung maßgeblich durch die Reduktion beeinflusst werden können. Die Kombination der Gefriertrocknung von Graphen Oxid Dispersionen und die anschließende Reduktion mit schnellen Heizraten (520 °C/min) führt zu einer extrem großen spezifischen Oberfläche von 655 m²/g.

Die verschiedenen Arten von Graphen Oxid und thermisch reduziertes Graphen Oxid (TRGO) wurden zur Herstellung von Graphen-Nano Kompositen auf der Basis von Epoxid-Amin Harzen verwendet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung des Graphen Oxids das Aushärteverhalten des Epoxid-Amin Harzes signifikant beeinflusst. Es konnte beobachtet werden, dass die verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten des Graphen Oxids bzw. des thermisch reduzierten Graphen Oxids die Glasübergangstemperatur und die Gelzeit von Epoxid-Amin Harzen senken. Darüber hinaus ergeben Graphen Oxid Komposite einen wesentlich flexibleren Werkstoff. Anhand von NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich das verwendete Polyamin an der Grenzfläche des Graphen Oxids anreichert. Aufgrund der Anreicherung resultiert eine höhere Netzwerkdichte an der Grenzfläche des Graphen Oxids, die mit einer flexibilisierenden Wirkung verbunden ist.

Im Kapitel Partikelmodifikation wurde die kovalente Funktionalisierung von Graphen Oxid mittels Dodecylamin untersucht. Die Funktionalisierung konnte sowohl durch NMR als auch durch AFM-IR Analytik bewiesen werden. Die hervorragende Löslichkeit gibt die Möglichkeit einer effizienten und schnellen Sprühapplikation, sodass die funktionalisierten Graphen Oxid Partikel auf Stahlbleche aufgetragen werden konnten. Die Eigenschaften der funktionalisierten Graphen Oxid Partikel konnte an den sprühapplizierten dünnen Filmen bestimmt werden. Makroskopische Reibungsversuche zeigen, dass dodecylaminfunktionalisierte Graphen Oxid-Quantenpunkte den Reibungskoeffizient von Stahl auf Stahl signifikant senken. Eine weitere Eigenschaft des funktionalisierten Graphen Oxids ist die korrosionsinhibierende Wirkung.

Es wurde die Bildung von Graphen Oxid Polymer Agglomerationsstrukturen untersucht. Die Kombination von Graphen Oxid Dispersionen und Polymerdispersion führt zu einem Aggregation gesteuertem Komposit. Die anschließende thermische Reduktion des erhaltenen Komposits führt zu einer porösen Graphen Struktur, die potential im Bereich der Membrantechnik aufweist.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XIV
1 Einleitung und Motivation	1
2 Zielsetzung und Vorgehensweise	3
3 Stand der Technik	5
3.1 Graphen	5
3.1.1 Graphen Oxid und Graphit Oxid	7
3.1.2 Thermisch reduziertes Graphen Oxid	11
3.1.3 Graphen-Analytik	12
3.2 Graphen Modifizierung	15
3.2.1 Graphen Modifizierung durch Adsorption	15
3.2.2 Graphen Modifizierung durch Grafting	16
3.2.3 Graphen Oxid Modifizierung durch Grafting	17
3.3 Graphen Komposite	19
3.4 Epoxidharze	21
3.5 Epoxidbasierte Graphen-Nanokomposite	23
4 Experimentalteil	25
4.1 Partikelherstellung	25
4.1.1 Graphen Oxid Synthese	25
4.1.2 Herstellung des gefriergetrockneten Graphen Oxids	26
4.1.3 Thermisch reduziertes Graphen Oxid mit langsamer Heizrate	26
4.1.4 Thermisch reduziertes Graphen Oxid mit schneller Heizrate	27
4.1.5 Bestimmung der Heizrate	27
4.2 Kompositherstellung	28
4.3 Graphen Oxid-Polymerdispersionen	29

4.4	Partikelmodifikation.....	30
4.4.1	Graphit-Maleinsäure Anhydrid Funktionalisierung	30
4.4.2	Adsorption von Graphen Oxid mit Dodecylamin	31
4.4.3	Grafting von Graphen Oxid mit Dodecylamin	31
5	Probenpräparation und Messverfahren	32
5.1	Scherzug Versuche.....	32
5.2	Tiefungsversuch	32
5.3	Rheologische Messverfahren	33
5.4	Thermische Analysen	34
5.5	Spektroskopische Analysen.....	35
5.6	Rasterelektronenmikroskopie	36
5.7	Rasterkraftmikroskopie	37
5.8	Physisorption	37
5.9	Röntgendiffraktometrie.....	37
5.10	XPS.....	38
5.11	Lichtstreuung	39
5.12	Meerwassertauchtest.....	39
5.13	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie	39
5.14	Peel-Off-Test	40
5.15	Reibungsmessungen	41
6	Auswertung	42
6.1	Partikelherstellung	42
6.1.1	Graphen Oxid Synthese	43
6.1.2	Graphen Oxid Trocknung	49
6.1.3	Einfluss Reduktionstemperatur	51
6.1.4	Einfluss Heizrate.....	58
6.1.5	Oberflächenfunktionalitätsdichte.....	67
6.1.6	Zusammenfassung Partikel Herstellung	68

6.2	Graphen-Nano Komposite	69
6.2.1	Untersuchung des Wirkungsmechanismus.....	69
6.2.2	Rheologie	72
6.2.3	Mechanische und thermische Eigenschaften	79
6.2.4	Zusammenfassung Kompositherstellung.....	85
6.3	Graphen Funktionalisierung.....	85
6.3.1	Diels-Alder	86
6.3.2	Friedel-Craft.....	90
6.3.3	Funktionalisierte Graphen Oxidpartikel	92
6.3.4	Eigenschaften der funktionalisierten Graphen Oxidpartikel	96
6.3.5	Zusammenfassung Graphen Funktionalisierung	101
6.4	Aggregationsgesteuerte Graphen Oxid-Nano Komposite	102
6.4.1	Graphen Oxid- Polymer Aggregate.....	102
6.4.2	Thermische Reduktion von aggregationsgesteuerten Graphen Oxid-Nano Komposite	105
6.4.3	Zusammenfassung aggregationsgesteuerte Graphen Oxid-Nano Komposite	107
7	Zusammenfassung	108
8	Ausblick.....	111
9	Publikationsliste	112
10	Literaturverzeichnis.....	113
	Anhang.....	121
A1	Partikelherstellung.....	122
A1.1	Wärmebildaufnahmen.....	122
A2	Komposite	123
A2.1	Umsatz.....	123
A2.2	TGA-Kurven des gewaschenen Komposits	123
A2.3	Gelzeit: Komposit-1%fdGO.....	124
A2.4	Original REM-Bilder	125

A3 Partikelfunktionalisierung	126
A3.1 TGA-Messungen.....	126
A3.2 UV-Messungen der Aufreinigung der Diels-Alder Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Graphen	127
A3.3 DLS-Messungen des Maleinsäureanhydrid funktionalisierten Graphens.....	127
A3.4 Rem-Bilder Graphen Dispersion	128

Abkürzungsverzeichnis

z. B.	zum Beispiel
bzw.	beziehungsweise
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. X-Ray powder diffraction)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray diffraction)
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. Nuclear magnetic Resonance)
IR	Infrarot
UV	Ultraviolett
REM	Rasterelektronenmikroskop
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic force microscopy)
DSC	Differenz Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
DLS	Dynamische Lichtstreuung
SLS	Statische Lichtstreuung
η	Viskosität
A	Amplitude
ν	Frequenz
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
GO	Graphit Oxid
fdGO	gefriergetrocknetes Graphen Oxid
LRGO	langsam reduziertes Graphen Oxid
TRGO	thermisch reduziertes Graphen Oxid
CRGO	chemisch reduziertes Graphen Oxid
TRfdGO	thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid
$F_{\text{Oberfläche}}$	Oberflächenfunktionalität
NMP	N-Methylpyrrolidon
DMF	Dimethylformamid
MSA	Maleinsäureanhydrid
ϵ_{max}	Dehnung bei maximaler Spannung
τ_{max}	Scherzugfestigkeit

$\sigma(\varepsilon_{\max})$	Standardabweichung der Dehnung bei maximaler Spannung
$\sigma(\tau_{\max})$	Standardabweichung der Scherzugfestigkeit

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Schematische Übersicht über null- (Fullerene), ein- (Carbon-Nanotubes), zwei- (Graphen)- und dreidimensionale (Graphit) Kohlenstoffallotrope.[3]	6
Abbildung 3-2: Übersicht über die unterschiedlichsten Graphen Herstellungsverfahren. 6	
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Gasphasenabscheidung von Graphen auf Ni [53].	7
Abbildung 3-4: Zusammenhang zwischen Graphit, Graphit Oxid, Graphen und Graphen Oxid	8
Abbildung 3-5: Das Model einer oxidierten Graphenmonolage, graue Kugeln: Kohlenstoffatome, rote Kugeln: Sauerstoffatome, weiße Kugeln: Wasserstoffatome. 1:Carboxyl-Gruppe, 2: Hydroxyl-Gruppe und 3: Epoxid-Gruppe [66]	10
Abbildung 3-6: Übersicht über Graphen Oxid Dispersionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und deren Langzeitstabilität [58].	11
Abbildung 3-7: a) AFM-Aufnahme von CVD-Graphen, abgeschieden auf Bornitrid [73]; b) TEM Aufnahme von Graphen [74]	12
Abbildung 3-8: Schematische Übersicht der XRD-Reflexe von Graphit [76]. ..	13
Abbildung 3-9: XRD-Spektren von Graphit, Graphit Oxid und Graphen [75].	13
Abbildung 3-10: Raman Spektrum von Graphit (oben) und Graphen (unten). Die typischen Banden sind die 2D, G und D-Bande [77].	14
Abbildung 3-11: Übersicht über direkt kovalente Graphen Funktionalisierung. Links: Diels-Alder [85]; Mitte: Friedel-Crafts Acylierung [86]; Rechts: Aromatische Substitution mit Diazonium Verbindungen [87].	17
Abbildung 3-12: Übersicht über die Modifikation von Graphen Oxid. Links Aktivierung mit Thyonylchlorid und anschließender Kopplung mit Alkoholen. Rechts: Aktivierung Oxalychlorid (rechts) und Kopplung mit Aminen [32,34,88]. Oben: Nukleophile Substitution mit Azidverbindungen [38]. Unten: Reaktion der Alkoholgruppe mit Isocyanaten [36,37].	18
Abbildung 3-13: Schematische Übersicht von ausgewählten Nukleophilen Reaktionen mit Oxiranen [100].	21
Abbildung 3-14: Technische Herstellung von Epoxidharzen aus Bisphenol A und Epichlorhydrin [102]	22

Abbildung 3-15: Härtingsreaktion von Epoxidharzen mit Aminen und Autokatalyse [103,104].....	23
Abbildung 3-16: Katalytische Wirkung von Graphen Oxid auf die Epoxid Amin Härtingsreaktion[107].....	24
Abbildung 4-1: Röhrenofen mit dazugehöriger Peripherie	26
Abbildung 4-2: Ofen für die Reduktion mit schneller Heizrate. Abmaße des Ofeninnenraums: 55 cm x 45cm	27
Abbildung 4-3: Dispergierwerkzeuge für die Kompositherstellung. Links: Dissolver; Rechts: ULTRA-TURRAX.....	28
Abbildung 5-1: Fotografie der Prüfmaschine 202 C für die Tiefungsversuche nach Erichsen nach DIN 20482.....	33
Abbildung 5-2: Schematische Übersicht über die XRD-Probenpräparation ...	38
Abbildung 5-3: Links: Foto des Peel-Off Versuchsaufbaus; Rechts: Schematische Darstellung des Einspannens der Probe und Scotch Tapes.....	40
Abbildung 5-4: Thwing-Albert FP-2210 für die Reibungstests. Teststrecke: 10 cm	41
Abbildung 6-1: Schematische Übersicht über die Herstellung von Graphit Oxid, gefriergetrocknetes Graphen Oxid, thermisch-reduziertes Graphen Oxid und thermisch-reduziertes-gefriergetrocknetes Graphen Oxid.....	43
Abbildung 6-2: Fotografie der Reaktionsapparatur. Links: Reaktionsmischung des Improved hummers Verfahren. Rechts: Reaktionsmischung nach Zugabe von Eis und Wasserstoffperoxid.....	44
Abbildung 6-3: Auftragung der relativen Ausbeute in Abhängigkeit der Oxidationszeit des Improved Hummers Verfahrens	45
Abbildung 6-4: Elementaranalyse der Graphen Oxide mit den Oxidationszeiten 6 h, 12 h, 24 h und 120 h. Schwarzer Balken Kohlenstoffanteil, roter Balken Sauerstoffanteil und blauer Balken Wasserstoffanteil.	46
Abbildung 6-5: XRD-Spektren der Graphen Oxide mit den Oxidationszeiten: 6 h (blau), 12 h (rot), 24 h (grün) und 120 h (violett)	47
Abbildung 6-6: Schematische Darstellung des Einflusses der Oxidationszeit auf die Partikelgröße von Graphen Oxid.	48
Abbildung 6-7: pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen der hergestellten Graphen Oxid Dispersion. Die Standartabweichung wird durch die grüne Fläche repräsentiert.	49

Abbildung 6-8: REM-Bilder von Graphen Oxid-Film (oben) und Gefriergetrockneten Graphen Oxid (unten).....	50
Abbildung 6-9: Vergleich zwischen der Messung von gefriergetrockneten Graphen Oxid mittels Röntgen Pulverdiffraktometrie (XRPD)(rot) und Röntgen Difraktometrie (XRD)(blau).....	51
Abbildung 6-10: Ergebnisse der Elementaranalyse von thermisch reduziertem Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 300 °C, 600 °C und 900 °C	52
Abbildung 6-11: REM Aufnahmen von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (oben links), und thermisch reduziertem Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 300 °C (oben rechts), 600 °C (unten links) und 900 °C (unten rechts).....	53
Abbildung 6-12: XRPD-Spektren der thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben mit einer Heizrate von 5°C/min und Reduktionstemperaturen von 0°C(blau), 300 °C(rot), 600 °C(grün), 900 °C (violett).	54
Abbildung 6-13: Ergebnisse der Physisorption der thermisch Reduzierten Graphen Oxid Proben mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 0 °C, 300 °C, 600 °C und 900 °C	55
Abbildung 6-14: Raman Spektren von thermisch reduzierten Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 0°C (violett), 300 °C (blau), 600 °C(blau), 900 °C (orange) und Graphit (rot)	56
Abbildung 6-15: Schematische Darstellung des Einflusses der Reduktionstemperatur auf gefriergetrockneten Graphen Oxid.	57
Abbildung 6-16: REM-Aufnahmen von thermisch reduzierten Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5°C und einer Reduktionstemperatur von 600 °C. Links: Ohne Gefriertrocknung; Rechts: Mit Gefriertrocknung	58
Abbildung 6-17: XPS-Spektren von thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO). a): C1s-Spektrum; b):O1s-Spektrum.	59
Abbildung 6-18: Elementaranalyse von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid.	61
Abbildung 6-19: Vergleich der spezifischen Oberfläche der Physisorptionsmessungen von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO).....	62

Abbildung 6-20: Vergleich von REM-Aufnahmen von Graphit Oxid (GO) (oben links), thermisch reduziertes Graphen Oxid (TRGO) (oben rechts), gefriergetrocknetes Graphen Oxid (fdGO) (unten links) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (fdGO) (unten rechts)	64
Abbildung 6-21: Raman-Spektren von Graphit (Inlay), thermisch reduziertem Graphen Oxid (blau), thermisch reduziertem gefriergetrockneten Graphen Oxid (rot), Graphen Oxid (grün) und gefriergetrocknetes Graphen Oxid (grau)	65
Abbildung 6-22: Schematische Übersicht über den Inhalt von Kapitel 6.2.	69
Abbildung 6-23: a) Salzbildung von Dodecylamin und Graphen Oxid, b) ^1H -NMR-Spektrum des gebildeten Salzes aus a) gemessen in Toluol d^6	71
Abbildung 6-24: Modifiziertes Modell von Wang et al [119] des Wechselwirkungsmechanismus von Epoxid, Amin und Graphen Oxid.	72
Abbildung 6-25: Übersicht über die Optimierungsmaßnahmen der Kompositherstellung. Oben links: Keine Vakuumtgasung; Oben rechts: Ergebnisse mit Vakuumtgasung; Unten links: Schlechte Oberflächenqualität der Dispergierergebnisse ohne Ultrathorax; Unten rechts: Gute Dispergieergebnisse mit ULTRA-THORRAX.	73
Abbildung 6-26: Vergleich der optischen Erscheinung der Komposite, Links: Gute Filmqualität des Komposits mit 1 % des Füllstoffes thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid; Sichtbare Partikel (Mitte) und Schlieren (Links) im Komposit gefüllt mit 0,5 % langsam reduzierten Graphen Oxid.....	74
Abbildung 6-27: Vergleich der Viskositäten der Epoxidharze gefüllt mit 0%, 0,25%, 0,5% und 1% gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) (gelb), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) (grün), thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphen Oxid (TRfdGO) (rot).....	75
Abbildung 6-28: Zeitsweep des Speicher- und Verlustmoduls gemessen mit konstanter Schwingung ($A: 1 \text{ \% f: } 10 \text{ s}^{-1}$) des reinen Epoxid-Amin-Systems (oben links), Epoxid-Amin-System gefüllt mit 0,5 m-% gefriergetrocknetem Graphen Oxid (Komposit-fdGO)(oben rechts), thermisch reduziertes Graphen Oxid (Komposit-TRGO)(unten links) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (Komposit-TRfdGO)(unten rechts), rote gestrichelte Linie ist der Schnittpunkt von G' und G''	77
Abbildung 6-29: Spezifische Oberflächenfunktionalität und Gelzeit eines Epoxid-Amin-Komposites, gefüllt mit 0,5 % gefriergetrocknetem Graphen Oxid (Komposit-fdGO), thermisch reduziertem Graphenoxid (Komposit-TRGO), thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphen Oxid (Komposit-fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (Komposit-TRGO), thermisch reduziertem	

gefriergetrocknetem Graphenoxid (Komposit-TRfdGO) und reine Epoxid-Amin-Matrix.	78
Abbildung 6-30: Vergleich der Glasübergangstemperaturen und Oberflächenfunktionalitätsdichte der Komposite gefüllt mit 0%, 0,25 m-%, 0,5 m-% und 1 m-% gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO) (rot), thermisch reduzierten Graphen Oxid (TRGO) (gelb), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) (grün).....	80
Abbildung 6-31: Ergebnisse der Erichsen-Tiefung von reinem Epoxid-Amin und den Kompositen: Epoxid-Amin gefüllt mit 0,5 % und 1,0 % des Füllstoffes TRfdGO, TRGO und fdGO.	81
Abbildung 6-32: Rissbildung von reinem Epoxid-Amin (oben) und Epoxid-Amin, gefüllt mit 0,5 m-% gefriergetrocknetem Graphen Oxid (unten) bei einer Verformung von 3 mm. Reines Epoxid-Amin: Rissbildung durch Sprödbbruch bei unterschiedlicher Vergrößerung (von links nach rechts: 30, 800 und 3000). Komposite: 0,5 m-% fdGO: Rissbildung durch spröde und plastische Verformung bei unterschiedlicher Vergrößerung (von links nach rechts: 65, 800 und 3000).	83
Abbildung 6-33: Maximale Scherzugfestigkeit (schwarz) und Dehnung bei Maximaler Spannung (blau) der Komposite die mit 0,5 % und 1,0 % gefriergetrockneten Graphen Oxid gefüllt sind.	84
Abbildung 6-34: Schematische Übersicht von Kapitel 6.3 Graphen und Graphen Oxid Modifikationen.....	86
Abbildung 6-35: XRD-Spektren von Graphit (blau) und Reaktionsprodukt aus Maleinsäure Anhydrid und Graphit (rot)	87
Abbildung 6-36: Thermogramm des Reaktionsproduktes von Maleinsäure Anhydrid und Graphit.	87
Abbildung 6-37: REM Aufnahmen des Reaktionsproduktes von Maleinsäure Anhydrid und Graphit. Die weißen Kreise markieren Nanographit.	88
Abbildung 6-38: Schematische Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten von Graphit und Maleinsäure Anhydrid.....	89
Abbildung 6-39: Thermogram vom Reaktionsprodukt aus Graphit und 4-Aminobenzoesäure	90
Abbildung 6-40: XRD-Spektren von Graphit (blau) und dem Reaktionsprodukt aus Graphit und 4-Aminobenzoesäure (rot).	91
Abbildung 6-41: Vergleich der NMR-Spektren des Reaktionsproduktes von 4-Aminobenzoesäure und Graphit und der Blindprobe	91

Abbildung 6-42: Schematische Darstellung der Konkurrenzreaktionen bei der Umsetzung von Graphit und Aminobenzoesäure.....	92
Abbildung 6-43: Reaktionsschema der kovalenten Graphen Oxid Funktionalisierung mit Dodecylamin.....	93
Abbildung 6-44: AFM-Höhenprofilbild (links) und eine dazugehörige Höhenmessung (rechts).....	93
Abbildung 6-45: Oben links: AFM-Höhenprofilbild; Oben rechts: AFM-IR Quotienten Bild der Signale von 1650cm^{-1} und 1720cm^{-1} ; Unten: IR-spektrum der ausgewählten Bereiche.....	94
Abbildung 6-46: Häufigkeitsverteilung der Partikeldurchmesser (links) und der Partikeldicke (rechts) der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel	95
Abbildung 6-47: ^1H -NMR Spektrum des mit Dodecylamin kovalent funktionalisierten Graphen Oxids	95
Abbildung 6-48: Zeitabhängige Streukurven der statischen Lichtstreuung der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel für 0 Tage (grüne Dreiecke), 1 Tag (blaue quadrate), 2 Tage (pinke Kreise) und 5 Tage (graue Kreuze)	96
Abbildung 6-49: REM-Aufnahmen von Stahlblechen beschichtet mit 0, 5, 10, 15 (von links nach rechts) und Sprühzyklen Dodecylamin-funktionalisiertem Graphen Oxid und deren Reibungskoeffizient.	98
Abbildung 6-50: Fotografie von Stahlproben die für 1 h in künstliches Meerwasser getaucht wurden. Rechts: unbehandelte Probe, links und mitte: Stahl mit 20 Sprühzyklen von dodecylaminfunktionalisiertem Graphen Oxid....	98
Abbildung 6-51: Schematischer Mechanismus der Korrosionsinhibierung für REM-Aufnahmen von Stahl mit 20 Sprühzyklen von dodecylaminfunktionalisiertem Graphen Oxid und unbehandeltem Stahl.	99
Abbildung 6-52: EIS-Messungen in künstlichen Meerwasser eines unbeschichteten Stahlblechs (blau) und eines Stahlblechs beschichtet mit 20 nm dicken Dodecylamin-Graphen Oxid Schicht (grün)	100
Abbildung 6-53: Zetapotential und dynamische Lichtstreuung von Perglutan K 523 als Funktion des pH-Wertes.....	102
Abbildung 6-54: Titration von Graphen Oxid mit Perglutan K523 und die resultierende Partikelgröße und Zetapotential.....	103
Abbildung 6-55: Graphen Oxid belegt mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Perglutan K532	104

Abbildung 6-56: a) REM-Bilder des Einbrennvorgangs und der Reduktion des Graphen Oxid-Pergluten Komposites. b) Schematische Abbildung der Vorgänge beim Einbrennen und Reduzieren des Graphen Oxid-Pergluten Komposites..106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Übersicht über die physikalischen Eigenschaften von Graphen	5
Tabelle 3-2: Übersicht über ausgewählte Eigenschaften von thermisch reduziertem Graphen Oxid	12
Tabelle 3-3: Übersicht über die Unterschiedlichen Herstellungsmethoden von Graphen-Nano Komposite für diverse Polymermatrices.	20
Tabelle 4-1: Übersicht über die eingesetzte Mengen an Graphen Oxid und dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid	29
Tabelle 5-1: Verwendete Messparameter der TGA für die Kompositproben, funktionalisierte Partikel und Graphen Oxid	34
Tabelle 5-2: Verwendetes Heizprogramm für die DSC-Messungen der hergestellten Komposite	35
Tabelle 5-3: Messparameter des verwendeten Rasterelektronenmikroskops	36
Tabelle 5-4: Übersicht über die probenformspezifischen Präparationen für das Rasterelektronenmikroskop	37
Tabelle 6-1: Übersicht über die relative Ausbeute der Graphit Oxid proben mit unterschiedlichen Oxidationszeiten.	44
Tabelle 6-2: pH-Werte des Zentrifugats der jeweiligen Waschschrte	45
Tabelle 6-3: Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoffanteil aus der Elementaranalyse der Graphit Oxide mit den Oxidationszeiten 6 h, 12 h, 24 h und 120 h.	46
Tabelle 6-4: Vergleich der Schichtenabstände und der Halbwertsbreite der Graphen Oxide mit unterschiedlichen Reaktionszeiten	48
Tabelle 6-5: Intensitäten der D und G Bande und deren Verhältnisse der Proben: Graphit, Graphen Oxid, thermisch reduziertes Graphen Oxid mit einer Heizrate 5°C und Reduktionstemperaturen von 300 °C, 600 °C, 900 °C	57
Tabelle 6-6: Ergebnisse für die Bestimmung der Heizrate der Reduktion mit einer Reduktionstemperatur von 600 °C und einer Verweilzeit von 1 min	59
Tabelle 6-7: Peakzuordnung der XPS-Spektren und Kohlenstoff-Sauerstoffverhältnis der Referenz (HOPG), gefriergetrocknetes Graphen Oxid (fdGO) und thermisch reduziertes Graphen Oxid (TRGO).	60

Tabelle 6-8: Detaillierte Übersicht über die Ergebnisse der Elementaranalyse von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO)	62
Tabelle 6-9: Intensitäten der D und G Bande und deren Verhältnisse der Proben: Graphit, Graphit Oxid (GO), gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO).....	66
Tabelle 6-10: Übersicht über den Kohlenstoffgehalt, spezifische Oberfläche und daraus resultierende Oberflächenfunktionalitätsdichte sowie die Heizrate und Reduktionstemperatur der unterschiedlichen thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben:	67
Tabelle 6-11: Viskositäten und absolute Oberfläche des Füllstoffs der Komposite gefüllt mit gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduzierten Graphen Oxid (TRGO), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO)	76
Tabelle 6-12: Kompositbezeichnung, Füllstoffart, Füllstoffanteil, Oberflächenfunktionalität und Gelzeit der hergestellten Komposite.	79
Tabelle 6-13: Kompositbezeichnung, Füllstoffart, Füllstoffanteil, Glasübergangstemperaturen und Oberflächenfunktionalitätsdichte der hergestellten Komposite.....	80
Tabelle 6-14: Kompositbezeichnung, Füllstoffart, Füllstoffanteil und maximale Deformation der Erichsen-Tiefung der hergestellten Komposite	82
Tabelle 6-15: Kompositbezeichnung, maximale Scherzugfestigkeit (τ_{\max}) und Dehnung bei maximaler Spannung (ε_{\max}) der Komposite die mit 0,5 % und 1,0 % gefriergetrocknetem Graphenoxid gefüllt sind.....	84
Tabelle 6-16: Ergebnisse der Peel-Off-Festigkeit in Abhängigkeit der Sprühzyklen von toluolischen Dodecylamin-Graphen Oxid Dispersionen.....	97

1 Einleitung und Motivation

Ein Forschungsziel der Materialwissenschaften ist die Herstellung von leichteren und zugleich effizienteren Werkstoffen. Graphen ist ein besonderer Werkstoff, der über hervorragende Eigenschaften verfügt. Das zweidimensionale Allotrop des Kohlenstoffs kann als Monolage der hexagonalen Kristallstruktur von Graphit angesehen werden. Eine einzelne Graphenschicht ist mit einer Höhe von 0,34 nm extrem dünn. Die besondere Struktur des Graphens führt dazu, dass das Material elektrisch leitend ist, eine geringe Flächendichte mit $7,57 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ [1] aufweist und über eine hohe mechanische Zugfestigkeit von ca. 125 GPa [2] verfügt. Zudem beträgt der E-Modul von Graphen 1 TPa [3] und transmittiert das Sonnenlicht bis zu 97 % [4]. Aufgrund des herausragenden Eigenschaftsprofils weisen graphenbasierte Polymerkomposite das Potential eines Hochleistungswerkstoffes auf. Denkbare Anwendungen für die Hochleistungskomposite sind unter anderem Leichtbau [5], funktionelle und langlebige Beschichtungen [5,6], Solarzellen [4] oder leitfähige Tinte [7].

Die Darstellung und der Nachweis der einzelnen Graphenschicht gelang erst im Jahre 2004 [8]. Für den Nachweis und die Charakterisierung von Graphen wurde K. Novoselov und A. Geim 2010 der Nobelpreis verliehen [9]. Durch das Abtragen einzelner Graphenschichten von einem Graphitblock mittels Scotch-Tape konnte Graphen erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden [8]. Mit dem Nachweis durch Novoselov und Geim wurde das Graphen-Jahrzehnt eingeleitet. Seit der Entdeckung sind die Veröffentlichungen und Patente zu dem Stichwort Graphen exponentiell angestiegen [10].

Der Fokus bei den Herstellungsverfahren von Graphen liegt auf der Optimierung der Ausbeute bei gleichbleibender Reinheit. Generell können die unterschiedlichen Verfahren dem Top-Down oder dem Bottom-up Prozess zugeteilt werden [11]. Beim Bottom-up Verfahren werden meist durch chemische Gasphasenabscheidungen Graphenschichten mit hoher Qualität auf Substraten erzeugt [12–14]. Bei dem Top-down Verfahren wird ausgehend von Graphit, Graphen hergestellt. Die beiden gängigsten Verfahren sind die ultraschallunterschützte Flüssigextraktion mit NMP [5,15], aromatischen Lösungsmitteln [16–18] oder wässrigen Tensidlösungen [15,19] und die chemische Exfolierung durch Oxidation und anschließender Reduktion.

Die Oxidation von Graphit zu Graphen Oxid wird durch die Einwirkung von starken Oxidationsmitteln erreicht. Die erste Synthesevorschrift für die Graphen Oxid Herstellung stammt von Brodie von 1859 [20]. Das Herstellungsverfahren wurde permanent weiter entwickelt, mit dem Ziel möglichst wenig gefährliche und umweltschädliche Chemikalien zu verwenden. Das Improved Hummers (2004) stellt das aktuellste Herstellungsverfahren [23] von hochoxidierten Graphen Oxid dar.

Die Reduktion von Graphen Oxid kann sowohl thermisch als auch chemisch durchgeführt werden. Die chemische Reduktion von Graphen Oxid wird in der Regel durch die Behandlung von wässrigen GO-Dispersionen mit starken Reduktionsmitteln wie Hydrazin oder Hydroxylamin durchgeführt [6,24,25]. Die Reduktionsmittel sind bedenkliche Chemikalien und müssen in langwierigen Dialyseverfahren abgetrennt werden.

Die thermische Reduktion erfolgt durch das schnelle Erhitzen von Graphit Oxid. In Folge der thermischen Einwirkung werden sauerstoffhaltigen Gruppen zersetzt. Die Abbauprodukte sind CO und CO₂. Durch ein sehr schnelles Erhitzen ist die Abbaureaktion schneller als die Diffusion der gasförmigen Produkte, wodurch ein hoher Druck in den Intergallerien entsteht, der die Graphit Oxid lagen auseinander reißt. Nach theoretischen Berechnungen von Mc Allister et al. beträgt der Minimaldruck, der für die Exfolierung notwendig ist, 2,5 MPa. Bereits bei einer Temperatur von 300 °C wird ein Druck von 40 MPa erreicht. Die thermische Reduktion wird in Schutzgasatmosphäre oder Vakuum durchgeführt. Unter beiden Bedingungen konnten bisher gute Ergebnisse erzielt werden [27,28].

Unter der Vielzahl der Graphenherstellungsmöglichkeiten weist die Graphen Oxid Route aufgrund der hohen Verfügbarkeit, für die technische Herstellung von Graphen als Füllstoff für Nanokomposite, das größte Potential auf [29]. Zudem erfolgt die Herstellung ohne Verwendung von Hilfschemikalien, wodurch unerwünschte Effekte im Komposit unterbunden werden [30,31]. Darüber hinaus bieten die eingeführten funktionellen Gruppen die Möglichkeit der Funktionalisierung, wodurch eine bessere Kompatibilität zu Polymermatrices erreicht werden kann.

In der Regel erfolgt die Funktionalisierung von Graphen Oxid an der Carboxylgruppe [32]. Die vorhandenen Synthesestrategien sind stark an Synthesevorschriften zur Herstellung von Carbonsäurederivaten angelehnt. Graphen Oxide werden üblicherweise in Form ihrer Ester- bzw. Amide funktionalisiert [33–35]. Die Funktionalisierung der Alkoholgruppen durch Isocyanate sind nicht verbreitet [36,37].

Für die Herstellung von Graphen-Polymer-Kompositen stellt sowohl die Kompatibilität zur Matrix, als auch das Dispergieren der Füllstoffe in die Polymermatrix eine essentielle Voraussetzung für die Kompositherstellung dar. Die Kompatibilität kann wie bereits erwähnt durch unterschiedliche Funktionalisierungen realisiert werden [5]. Für die Dispergierung von Graphen in polymeren Matrices wurde eine ganze Reihe an Dispergierstrategien entwickelt. Die gängigsten Dispergierstrategien sind das Schmelzblenden, das Lösungsblenden und die in-situ Polymerisation [38–41]. Die unterschiedlichen Dispergierstrategien wurden für eine ganze Reihe von unterschiedlichen Polymeren erfolgreich umgesetzt. Durch die Verwendung von Graphen konnten die mechanischen Eigenschaften der Komposite, bezogen auf die reine Polymermatrix, deutlich verbessert werden [39–47].

2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Im Rahmen der Dissertation sollen Graphen-Nano Komposite hergestellt und charakterisiert werden. Die Grundlage der Komposite bilden Epoxid-basierte Polymere, die bereits seit längerem für Komposite mit Kohlenstoffbasierten Füllstoffen wie Carbonnanotubes oder kohlenstofffasern eingesetzt werden und somit über eine gute Materialkompatibilität verfügen sollten. Dabei soll untersucht werden, wie die mechanischen Eigenschaften des Komposites durch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff beeinflusst werden.

Anhand der Aufgabenstellung leiten sich unterschiedlichste Problemstellungen ab. Um das Gesamtziel zu erreichen, wird die Dissertation in die Teilziele Partikelherstellung, Kompositherstellung und Partikelmodifikation, unterteilt. Im Folgenden werden die Teilziele näher erläutert.

Teilziel: Partikelherstellung

Zunächst sollen geeignete Exfolierungsmethoden gefunden werden, um Graphen bzw. Graphen Oxid herzustellen. Ferner werden dabei Einflussparameter auf die Partikeleigenschaften untersucht. Darüber hinaus werden unterschiedliche Analyse Methoden und Präparationen erarbeitet um sowohl die Exfolierungsgüte als auch unterschiedliche Einflussfaktoren auf die Grapheneigenschaften zu detektieren. Am Ende der Partikelherstellung soll ein Baukasten von Partikeln mit unterschiedlichen Eigenschaften vorliegen. Die hergestellten Partikel können dazu verwendet werden, um Graphen-Nano Komposite herzustellen und zu charakterisieren. Aufgrund der unterschiedlichen Partikeln kann ein Struktur-Wirkungsverhalten zwischen Partikeln und Kompositen erhalten werden.

Teilziel Kompositherstellung

Als Polymerpartner für Graphen und Graphen Oxid eignen sich Epoxid-Harze besonders gut. Epoxidharze sind dafür bekannt, dass diese eine hohe Verträglichkeit zu kohlenstoffbasierten Füllstoffen aufweisen. Neben der Kompatibilität zwischen Polymer und Graphen und einer guten Exfolierung des Graphens, ist die Dispergierung des Füllstoffes in die Polymermatrix eine essentielle Aufgabe für die Eigenschaften des Komposits. Um einen Zusammenhang zwischen der Struktur der Partikel und den Eigenschaften des Komposites zu untersuchen, wird zunächst ein standardisiertes Verfahren erarbeitet, mit denen Graphen Nano Komposite reproduzierbar hergestellt werden können. Im Laufe des Teilziels, werden die Eigenschaften der Graphennanokomposite charakterisiert und Einflüsse der Partikelmorphologie identifiziert.

Teilziel: Partikelmodifikation

Nachdem die Teilziele Partikel- und Kompositherstellung erfolgreich absolviert werden, wird das Teilziel Partikelmodifikation bearbeitet. Durch die Modifikation der Partikel entstehen neue Partikel mit neuen Eigenschaften.

Dazu werden zunächst unterschiedliche Modifikationsmöglichkeiten untersucht. Für die Modifizierung der Partikel besteht keine definierte Analytik. Daher werden unterschiedliche Messverfahren angewandt, um den Erfolg der Partikelmodifikation zu untersuchen. Die Eigenschaften der Partikel können nicht direkt mit herkömmlichen Messverfahren bestimmt werden, daher werden die Eigenschaften der Partikel in Form ihrer dünnen Filme untersucht.

Am Ende des Teilziels Partikelmodifikation können Potentiale für neue Anwendungen aufgedeckt werden. Gegebenenfalls können die modifizierten Graphen Oxid Partikel in Polymermatrices eingearbeitet werden und somit neue Komposite generiert werden.

3 Stand der Technik

In diesem Kapitel sind ausgewählte Grundlagen über die verwendeten Materialien Graphen und Graphen Oxid aufgeführt. Zudem wird der aktuelle Wissensstand zu Graphen-Kompositen auf der Basis von Epoxidharzen vorgestellt.

3.1 Graphen

Graphen ist das zweidimensionale Allotrop des Kohlenstoffs und kann als eine einzelne Monoschicht der dreidimensionale (3D) gestapelten Graphitstruktur betrachtet werden [48–50]. Durch Falten bzw. Rollen einzelner Graphen Fragmente können nulldimensionales (0D) Fullerene bzw. eindimensionale Carbon-Nanotubes erhalten werden [3].

Eine Graphenschicht weist eine bienenwarbenartige Struktur auf und besteht aus einem vollständig konjugierten π -System. Die p_z -Orbitale der sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatome stehen senkrecht zu der Schicht und bilden durch Überlappung einen Raum mit hoher Elektronendichte. [8,51]

Aufgrund der besonderen Struktur von Graphen weist das Material herausragende physikalische Eigenschaften auf. Die Eigenschaften von Graphen sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

Tabelle 3-1: Übersicht über die physikalischen Eigenschaften von Graphen

Eigenschaft	Wert	Quelle
Elektrisch Leitend	$2.6 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	[8,9]
Hoher E-Modul	1 TPa	[2]
Hohe Zugfestigkeit	125 GPa	[2]
Transparent	97 %	[4]
Wärmeleitfähigkeit	$5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	[51]
Geringe Dichte	$7,57 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2}$	[52]
Spezifische Oberfläche	$2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	[1]

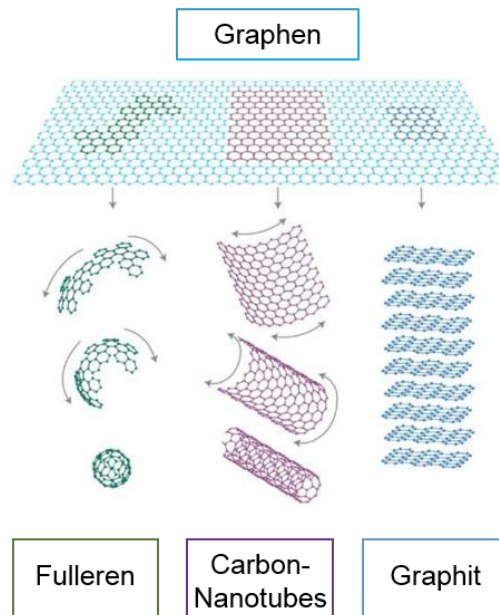


Abbildung 3-1: Schematische Übersicht über null- (Fullerene), ein- (Carbon-Nanotubes), zwei- (Graphen)- und dreidimensionale (Graphit) Kohlenstoffallotrope.[3]

Die Darstellung und Charakterisierung von perfektem Graphen wurde 2004 durch Novoselev und Geim realisiert. Nach der Methode von Novoselev und Geim wurden einzelne Graphenlagen mittels Scotch-Tape von einem hochreinen pyrolytischen Graphitblock entfernt und auf ein Substrat übertragen[8,48]. Die „Scotch“-Tape Methode ist technisch schwer umzusetzen, sodass unterschiedliche Verfahren angewandt werden um Graphen herzustellen. Generell werden die unterschiedlichen Verfahren in „Bottom up“ und „Top down“ unterteilt [11].

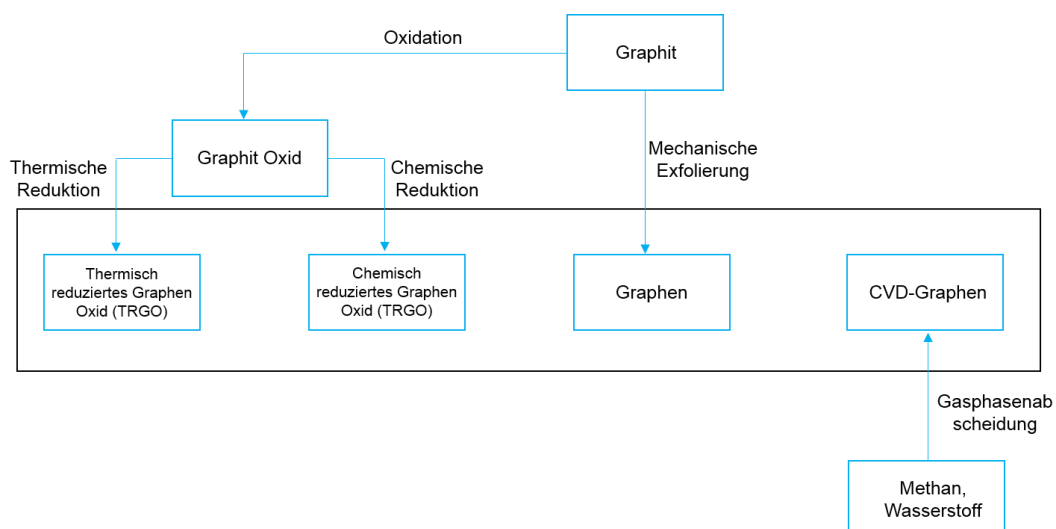


Abbildung 3-2: Übersicht über die unterschiedlichsten Graphen Herstellungsverfahren.

In Abbildung 3-2 sind die gängigsten Verfahren zur Graphen Herstellung aufgeführt. Beim „Bottom-up“ Verfahren werden aus einer kohlenstoffhaltigen Gasphase (z.B. Methan) Graphen direkt auf eine Metalloberfläche abgeschieden. Diese Methode eignet sich besonders gut für elektronische Anwendungen und ist die Kompositherstellung eher ungeeignet [53–55].

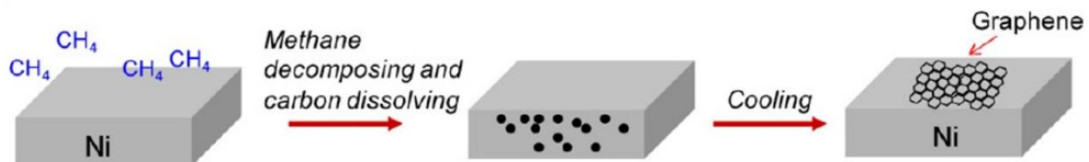


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Gasphasenabscheidung von Graphen auf Ni [53].

Die „Scotch-Tape“ Variante wird zu dem Herstellungsverfahren mechanischen Exfolierung zugeteilt. Weiter verbreitet ist die Flüssigextraktion bei der Graphen durch Ultraschallbehandlung von Graphit mit organischen Lösungsmitteln wie z.B. N-Methylpyrrolidon gewonnen wird [5,15–17]. Alternativ können wässrige Tensid-Lösungen eingesetzt werden. Es können sowohl ionische- als auch nicht-ionischen Tenside (z.B. Blockcopolymere) verwendet werden [19,56,57]. Für die Kompositherstellung ist die Verwendung von Tensiden eher unerwünscht, da diese zur Migration neigen, welches die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst [30,31].

Das für die Kompositherstellung geeignetste und gängigste Graphen-Herstellungsverfahren ist die Graphen-Oxid-Route. Durch Behandlung mit starken Oxidationsmitteln wird Graphit in das besser lösliche Graphen Oxid überführt [58]. Die Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen in den Flächen führt zu größeren Abständen zwischen den einzelnen Schichten.

Die durch die Oxidation eingeführten Gruppen werden durch schnelles Erhitzen (thermische) unter Inertgasatmosphäre oder durch die Einwirkung von starken Reduktionsmitteln wie z.B. Hydrazin in reduziertes Graphen Oxid überführt [24,26,59–63]. Abhängig von der Reduktionsart wird das erhaltene Produkt als chemisch (CRGO) oder thermisch (TRGO) reduziertes Graphen Oxid bezeichnet.

3.1.1 Graphen Oxid und Graphit Oxid

Graphen- bzw. Graphit Oxid bezeichnet die oxidierte Form des Graphens bzw. des Graphits. Es sind nichtstöchiometrische Verbindungen, deren Summenformel von dem Herstellungsverfahren abhängt. Bei Graphit Oxid sind die Kohlenstoffatome schichtenförmig angeordnet. Anderes als beim Graphit ist nur ca. $\frac{1}{4}$

der Kohlenstoffatome sp^2 hybridisiert. Aufgrund der Hybridisierung weist Graphitoxid einen deutlich höheren Schichtabstand (6\AA) als Graphit auf. Graphit Oxid weist unterschiedliche Sauerstofffunktionen auf. In der Fläche liegen Hydroxyl- und Epoxidgruppen vor. Am Rand und bei großen Defektstellen trägt Graphit Oxid Carboxylgruppen. Aufgrund des Verlustes des konjugierten Systems ist Graphitoxid nicht leitend.

Analog zu der Beziehung zwischen Graphen und Graphit existiert die gleiche Beziehung zwischen Graphen Oxid und Graphit Oxid. Eine einzelne Schicht von Graphitoxid wird als Graphen Oxid bezeichnet. Graphit Oxid kann durch die Oxidation von Graphit gewonnen werden. Die Reduktion von Graphit Oxid führt nicht zu Graphit, da durch in Folge der Oxidation und Reduktion Fehlstellen im Material erzeugt werden.

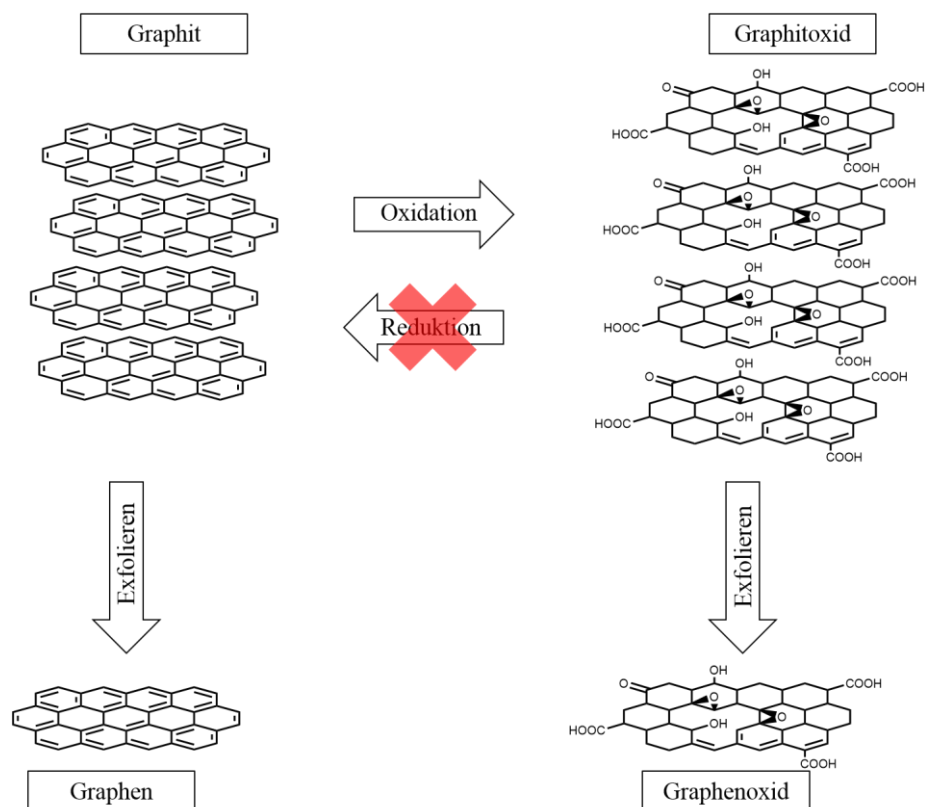


Abbildung 3-4: Zusammenhang zwischen Graphit, Graphit Oxid, Graphen und Graphen Oxid

Im Jahre 1859 wurde die Verbindung von Brodie zum ersten Mal synthetisiert [20]. Graphit wurde durch die Einwirkung des Oxidationsmittels Kaliumchlorat in rauchender Salpetersäure behandelt. 1898 wurde die Reaktion von Brodie durch

Staudemeier verbessert. Durch die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Chlorate zugab konnte höher oxidiertes Graphenoxid hergestellt werden [21].

Heutzutage ist die Hummers-Methode (1958) die meist genutzte Synthese [22]. Die Hummers Methode wird in konzentrierte Schwefelsäure durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden Kaliumpermanganat und Natriumnitrit verwendet, wodurch das Entstehen von explosionsgefährlichen Chloroxid verhindert wird. Der Nachteil dieser Synthesen ist der Austritt von giftigen Nitrose Gasen. Die Reaktion der Hummers Variante wurde, durch den Austausch von Natriumnitrat gegen konzentrierte Phosphorsäure, verbessert. Die verbesserte Hummers Synthese ist unter dem Namen „Improved Hummers“ Methode bekannt. Der Vorteil dieser Oxidationsmethode ist, dass während der Reaktion keine giftigen Gase entstehen [23].

Die unterschiedlichen Verfahren unterliegen einem sehr ähnlichen Mechanismus. Zunächst diffundiert Schwefelsäure in die Integallerien des Graphits. Dabei entstehen Interkallationsverbindungen in Form von Graphitsalzen (z.B. $C_{24}^+H_2SO_4^- \cdot 2 H_2SO_4$), die zur Aufweitung der Intergallerien führen. Durch die Aufweitung der Intergallerien kann das Oxidationsmittel eindringen und mit dem Graphit zu Graphit Oxid reagieren. Als Oxidationsmittel wirkt Dimanganheptaoxid das durch die Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht. Durch die anschließende Aufarbeitung mit Wasser werden die Intergallerien weiter gequollen [64,65].



Gleichung 3-1

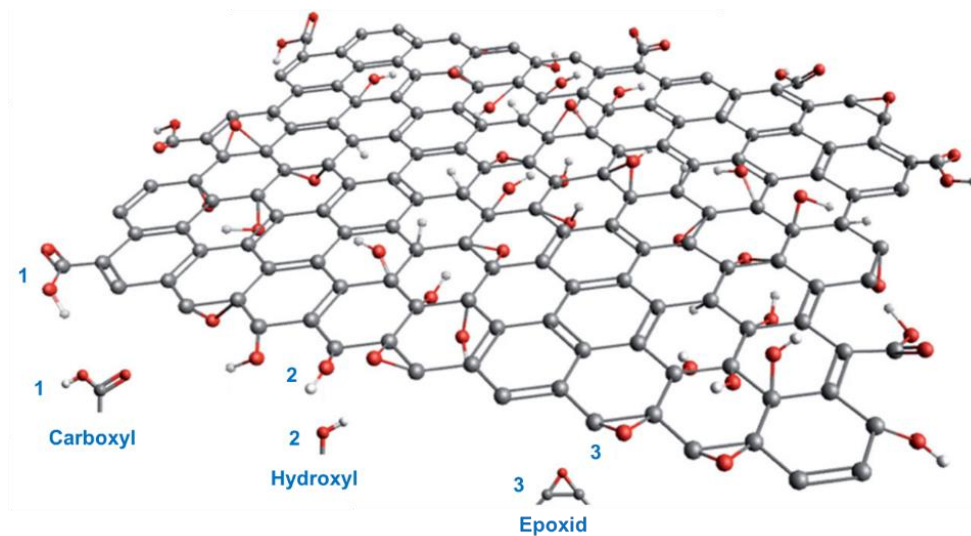


Abbildung 3-5: Das Model einer oxidierten Graphenmonolage, graue Kugeln: Kohlenstoffatome, rote Kugeln: Sauerstoffatome, weiße Kugeln: Wasserstoffatome. 1: Carboxyl-Gruppe, 2: Hydroxyl-Gruppe und 3: Epoxid-Gruppe [66]

Abbildung 3-5 zeigt eine Graphen Oxid Schicht. Durch die Oxidation wird das zweidimensionale konjugierte sp^2 -hybridisierte System des Graphens gestört und weist sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome auf. Die grauen Kugeln in der Abbildung stellen Kohlenstoffatome dar. Die roten Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome und die kleinen weißen Kugeln repräsentieren Wasserstoffatome [66].

Die Oxidation führt zu neuen Gruppen wie Carboxyl-, Hydroxyl- und Epoxid-Gruppen. Die neuen Gruppen steigern die Reaktivität und erhöhen die Schichtabstände des Graphen Oxids [64]. Die sauerstoffhaltigen Gruppen wirken als interner Emulgatoren und sorgen dafür, dass Graphen Oxid im Gegensatz zu Graphen ohne zusätzliche Hilfschemikalien in vielen Lösungsmitteln und insbesondere in Wasser dispergiert werden kann. In Abbildung 3-6 sind einige Lösungsmittel aufgeführt, in denen mit Graphen Oxid stabile Dispersionen hergestellt werden können [58].

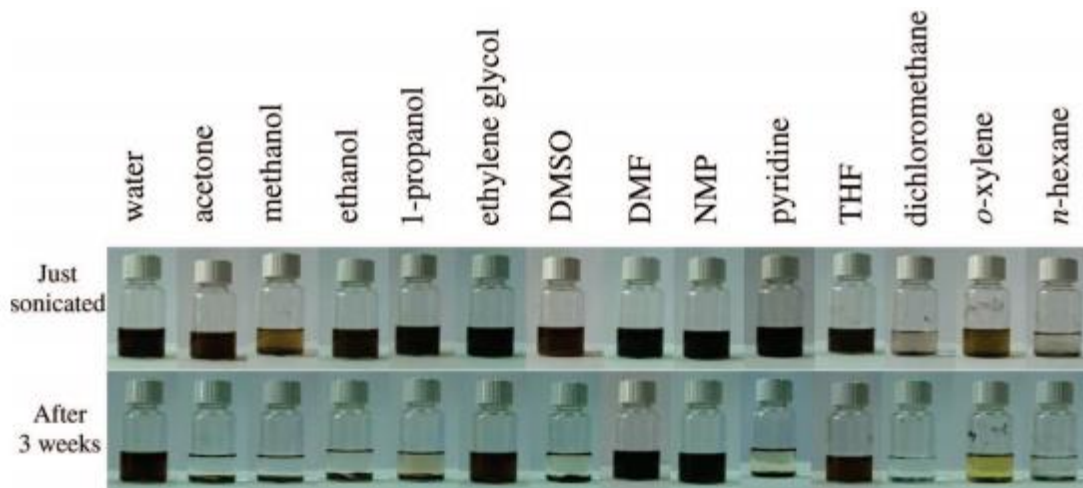


Abbildung 3-6: Übersicht über Graphen Oxid Dispersionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und deren Langzeitstabilität [58].

Graphen Oxid wird unter anderem als Trägermaterial für Katalysatoren, Ankergruppe für oxidierte Partikel in Lithium-Ionen-Batterien oder für Photokatalysatoren verwendet [67–69].

3.1.2 Thermisch reduziertes Graphen Oxid

Bei der Herstellung von thermisch reduziertem Graphen Oxid erfolgt die Reduktion durch rasches Erhitzen auf hohe Temperaturen. Die Reduktion erfolgt unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum [59–61,70]. In Folge des Abbaus der sauerstoffhaltigen Gruppen entstehen CO und CO₂. Die gasförmigen Produkte können den notwendigen Druck erzeugen, um die Graphenlagen zu exfolieren. Nach theoretischen Berechnungen muss mindestens ein Druck von 2,5 MPa erzeugt werden, um die Van-der-Waals Kräfte zwischen den Graphen bzw. Graphen Oxid schichten zu überwinden und in einen exfolierten Zustand zu überführen. Der notwendige Druck kann nur entstehen, wenn die Diffusion der gasförmigen Reduktionsprodukte CO und CO₂ langsamer ist als die Reduktion. Es wurde berechnet, dass bei einer Temperatur von 300 °C bereits 40 MPa erreicht werden. Um eine gute Ausbeute an Graphen zu erhalten werden üblicherweise Temperaturen oberhalb von 500 °C angesteuert, durch die C:O Verhältnisse von 8,9:1 erhalten werden [27,28]. Aufgrund der Oxidation und der Reduktion entstehen Defekte in Form von Löchern oder nicht reduzierten Gruppen, die dazu führen, dass die Eigenschaften des TRGO von dem „Scotch-Tape“ Graphen abweichen.

Tabelle 3-2: *Übersicht über ausgewählte Eigenschaften von thermisch reduziertem Graphen Oxid*

Eigenschaft	Wert	Quelle
Elektrisch Leitend	1000-2300 Sm ⁻¹	[61]
Spezifische Oberfläche	600-900 m ² g ⁻¹	[71]

3.1.3 Graphen-Analytik

Aufgrund der physikalischen Eigenschaften und den geometrischen Abmessungen von Graphen sind viele Standardmessverfahren für den Graphen-Nachweis ungeeignet. Neben bildgebenden Verfahren wie TEM und AFM sind Analyseverfahren, mit denen Kristallstrukturen und Orientierungen (z.B. XRD) gemessen werden können, etablierte Verfahren um Graphen zu charakterisieren [72–74].

Das Ausgangsmaterial Graphit weist eine periodische Struktur auf, die mit Röntgenstreuung detektiert werden kann. Neben den (100) und (110) Reflex, der durch die charakteristische bienenwabenartige Struktur innerhalb einer Schicht hervorgerufen wird, existiert der (002) Reflex, der den Schichtenabstand repräsentiert [48,75,76].

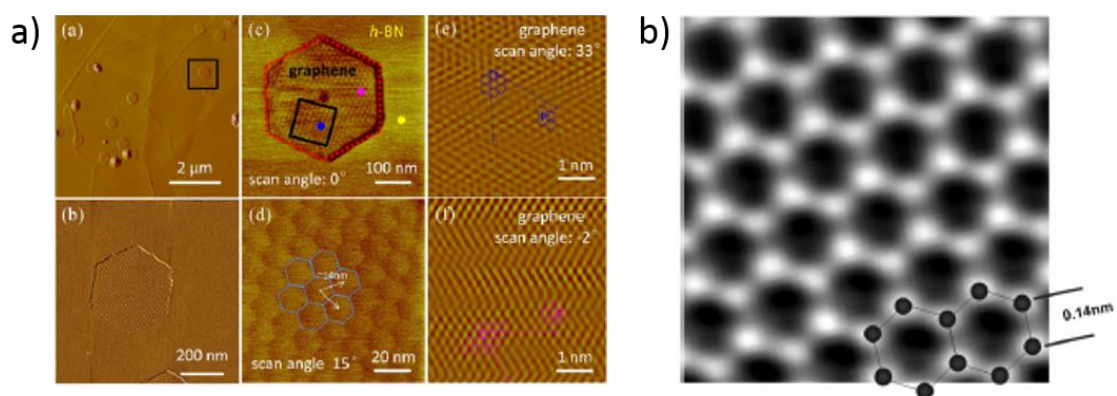


Abbildung 3-7: a) *AFM-Aufnahme von CVD-Graphen, abgeschieden auf Bor-nitrid [73]; b) TEM Aufnahme von Graphen [74]*

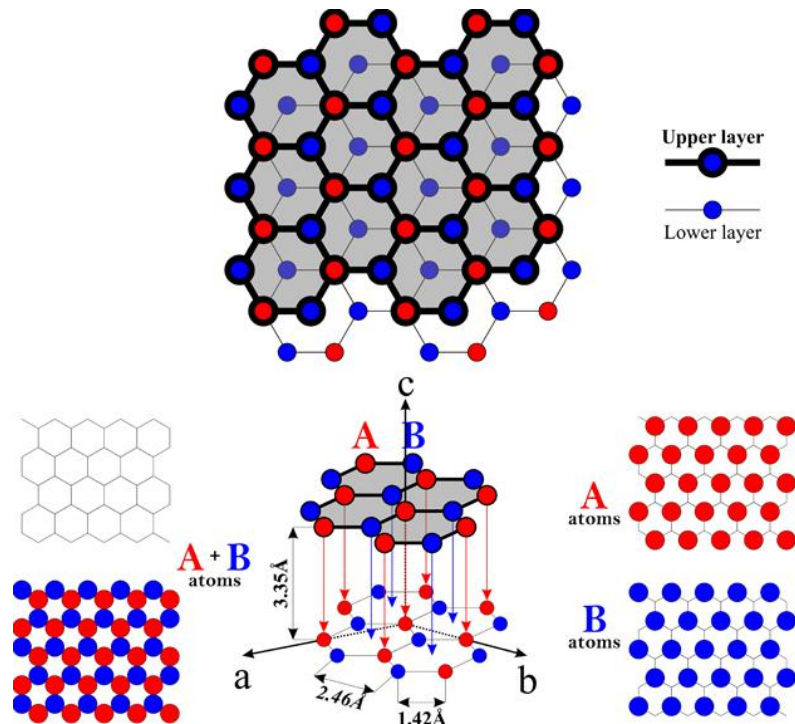


Abbildung 3-8: Schematische Übersicht der XRD-Reflexe von Graphit [76]

Während der Exfolierung von Graphen wird der (002) Reflex schwächer. Werden zwischen den Schichten Moleküle eingelagert oder die Flächen kovalent funktionalisiert, entsteht ein anderes Beugungsmuster und die Lage des Reflexes verschiebt sich [64,65].

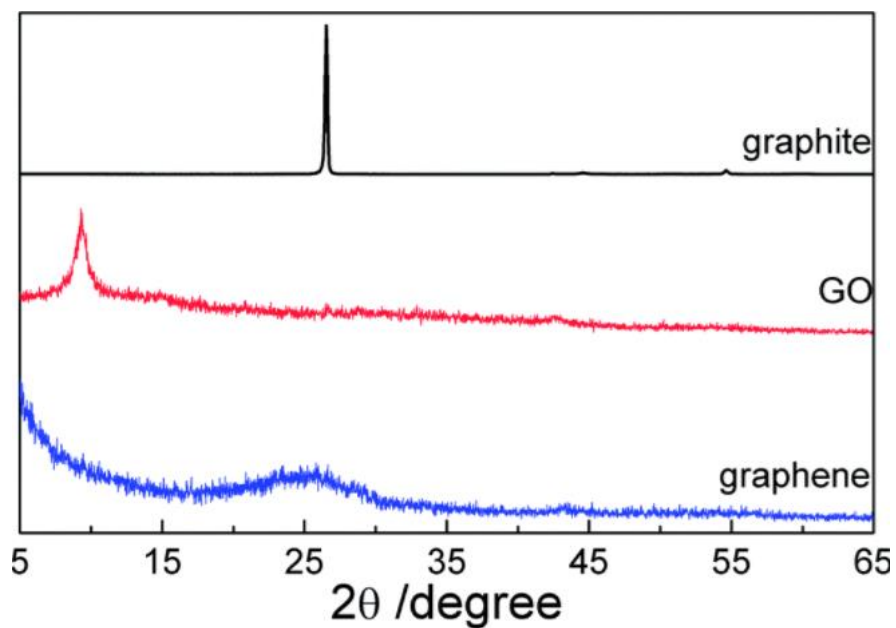


Abbildung 3-9: XRD-Spektren von Graphit, Graphit Oxid und Graphen [75].

Neben der XRD-Charakterisierung wird auch die Raman-Spektroskopie für die Charakterisierung von Graphen verwendet. Die hohe Sensitivität gegenüber kleiner geometrischer Unterschiede in Strukturen, ermöglicht unterschiedliche Graphene in Hinblick auf die Defektdichte zu vergleichen. Dazu wird das Intensitätsverhältnis zwischen dem Ringatmungsmodus und der sp^2 Schwingung gebildet. Für ideales und defektfreies Graphen, kann die Anzahl der Graphenschichten bestimmt werden. Für TRGO oder CRGO ist die Bestimmung nicht möglich [77,78]. Allerdings gibt die Raman-Spektroskopie ein Indiz über die Exfolierungsqualität.

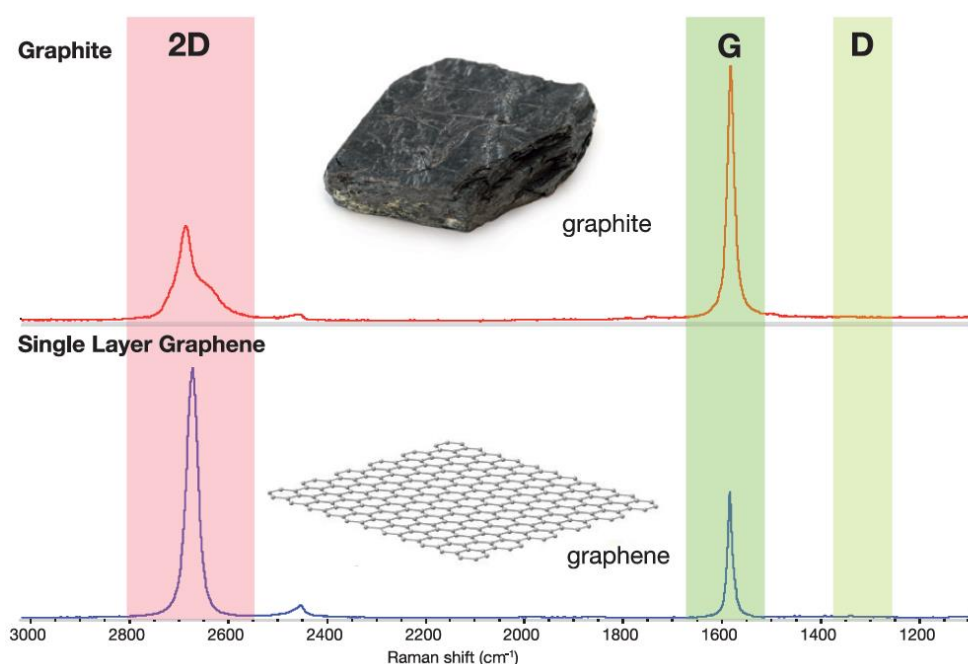


Abbildung 3-10:

Raman Spektrum von Graphit (oben) und Graphen (unten). Die typischen Banden sind die 2D, G und D-Bande [77]

Aufgrund der Abmessungen von Graphen, weist das Material eine große spezifische Oberfläche auf. Die Oberfläche von Graphen ergibt sich zu $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [1]. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche von Graphen können Messverfahren, die zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche verwendet werden, Aufschlüsse über die Exfolierungsqualität von Graphen geben [79,80]. Neben der Physisorption mit unterschiedlichen Gasen (z.B. N_2 , Kr), wird das Methylenblauverfahren verwendet um die spezifische Oberfläche zu ermitteln. Das Methylenblauverfahren wird in wässriger Lösung durchgeführt und ist stark von der eingesetzten Konzentration und dem pH-Wert abhängig [81,82].

Die Physisorption ist ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und basiert auf der Adsorption von Gasen an der Oberfläche. Der Bedeckungsgrad einer Oberfläche hängt von der Konzentration des Adsorptivs und der Temperatur ab und kann durch die Ermittlung der BET-Isothermen (Brunauer, Emmett und Teller) bestimmt werden. Durch die BET-Messung wird die Stoffmenge bestimmt, welche zur Ausbildung einer einzelnen Moleküllage auf der Festkörperoberfläche notwendig ist. Anhand des gemessenen Platzbedarfs der adsorbierten Moleküle kann die BET-Oberfläche berechnet werden. BET-Messungen von thermisch bzw. chemisch reduzierte Graphen Oxid Partikel ergeben Werte für die spezifische Oberflächen zwischen 300-3100 m²/g. Anhand des Werte-Intervalls ist zu erkennen, dass die Oberfläche stark von Prozessbedingungen bei Reduktion abhängt [1,79,80]. Die theoretische maximale Oberfläche von Graphen beträgt 2630 m²/g. Das Überschreiten des Wertes deutet darauf hin, dass durch die BET-Messungen Unebenheiten im Material berücksichtigt werden. Dennoch können die BET-Messungen ein erstes Indiez auf die Exfolierungsqualität liefern.

3.2 Graphen Modifizierung

Aufgrund der Struktur und chemischen Zusammensetzung ist die Verfügbarkeit von Graphen nur sehr gering. Eine Lösung um die Verfügbarkeit zu verbessern ist die Funktionalisierung von Graphen [32].

3.2.1 Graphen Modifizierung durch Adsorption

Die mechanischen Verfahren zur Herstellung von Graphen basieren darauf, die Graphenschichten in Graphit durch geeignete Krafteinleitung voneinander zu trennen. Durch die mechanische Exfolierung kann defektfreies Graphen gewonnen werden. Mechanische Methoden sind besonders erwünscht, wenn eine hohe Qualität erforderlich ist. Die gängigste Methode der mechanischen Exfolierung ist die Flüssigexfolierung, die darauf abzielt, durch Einwirkung von Ultraschall und geeigneten Lösungsmittel oder Tensidlösungen aus Graphit, Graphen in Lösung herzustellen.

Graphen ist ein hydrophobes Material und deshalb in Wasser oder polaren Lösungsmitteln, nicht ohne den Zusatz von Tensiden, löslich bzw. dispergierbar. Theoretische Berechnungen haben ergeben, dass organischen Lösungsmittel die eine Oberflächenspannung zwischen 40 und 50 mJ/m² [5,56] aufweisen sich gut für die Flüssigexfolierung eignen. Diese Werte entsprechen beispielsweise 1-Methyl-2-pyrrolidinon, γ -Butyrolacton und Benzylbenzoat. Neben der Wahl des geeigneten Lösungsmittels ist die Dauer der Ultraschallbehandlung ein entscheidender Faktor für die resultierenden Graphenkonzentrationen [15].

Im Rahmen intensiver Studien, konnte gezeigt werden, dass durch eine Ultraschallbehandlung von Graphit in N-Methylpyrrolidon nach 270 h die Konzentration gegen einen Wert von 1,2 mg/ml konvergiert. Durch Aufkonzentration der Dispersion kann die Maximal erreichte Konzentration von Graphen in N-Methylpyrrolidon 2,0 mg/ml erhöht werden [5,56].

In polaren Lösungsmittel oder Wasser wird die Anpassung der Grenzflächenenergie zwischen dem Lösungsmittel und Graphen durch die Verwendung von Dispergieradditiven realisiert. Übliche Dispergieradditive sind Tenside und Polymere mit niedrigem Molekulargewicht. Guardia et al. untersuchten die Stabilisierungsfähigkeiten mehrerer ionischer und nichtionischer Tenside. Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung des nichtionischen Tenside Tween 80 (Polyoxyethylen (20) -sorbitanmonooleat) und Pluronic® P123 (Triblockcopolymer) erreicht. Um optimale Ergebnisse zu erzielen werden die Tenside oberhalb ihrer kritischen Mizellenkonzentration eingesetzt [16,19,56,83].

3.2.2 Graphen Modifizierung durch Grafting

Neben dem Ziel der besseren Verfügbarkeit, können durch die Funktionalisierung die Kompatibilität zu anderen Materialien verbessert werden. Die Funktionalisierung ist häufig eine wichtige Voraussetzung für weitere Anwendungen. Es existieren unterschiedliche Strategien der Funktionalisierung. Im allgemeinen, kann die Funktionalisierung in *kovalent* und *nicht-kovalent* unterteilt werden [84].

Die Methoden, die für die kovalente Funktionalisierung (Grafting) entwickelt wurden, basieren häufig auf der Funktionalisierung von Carbon-Nanotubes. Die geringe Reaktivität von Graphen führt dazu, dass Funktionalisierungen unter sehr „aggressive“ Reaktionsbedingungen durchgeführt werden [84]. Eine Übersicht über ausgewählter kovalenter Graphen Funktionalisierungsmethoden befindet sich in Abbildung 3-11.

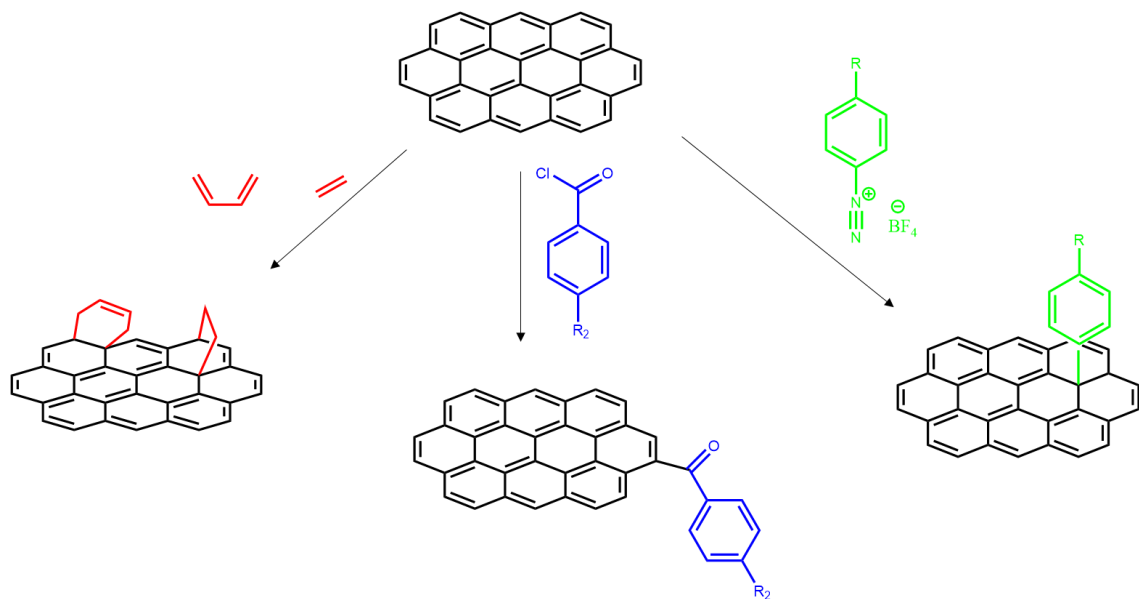


Abbildung 3-11: Übersicht über direkt kovalente Graphen Funktionalisierung. Links: Diels-Alder [85]; Mitte: Friedel-Crafts Acylierung [86]; Rechts: Aromatische Substitution mit Diazonium Verbindungen [87].

Die wichtigsten Funktionalisierungsmethoden sind Friedel-Crafts Acylierung, die Addition von Aryl-diazonium Salzen und die Diels-Alder Cycloaddition. Bei der Friedel-Crafts Acylierung werden Benzoederivate eingesetzt und addieren über eine elektrophile Substitution an das aromatische Graphensystem [85–87].

Unabhängig von der Funktionalisierung wird zunächst Graphitpulver durch Ultraschallbehandlung und einem geeigneten Lösungsmittel in Lösung überführt. Durch die Exfolierung wird das Graphen dem Reagenz zugänglich gemacht. Die so gewonnenen Produkte erreichen typische Funktionalisierungsgrade von 5 % und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von bis zu 10 mg/ml [32,84].

3.2.3 Graphen Oxid Modifizierung durch Grafting

Die in Graphen Oxid enthaltenen Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen ermöglichen eine Vielfalt an chemoselektiver Modifikationen. Durch die Modifikation kann die Kompatibilität zu einer polymeren Matrix erheblich gesteigert bzw. erst realisiert werden. Zudem bietet die Funktionalisierung die Möglichkeit der kovalenten Anbindung an die Polymermatrix. Des Weiteren entstehen häufig Partikel bzw. Partikelfilme, die neue Eigenschaften aufweisen [38].

Die Modifizierung der Carboxylgruppen erfolgt üblicherweise in zwei Schritten, der Aktivierung durch z.B. Thionylchlorid (SOCl_2) oder Phosgen (COCl_2) und der anschließenden Kopplung mit Alkoholen oder Aminen [33–35].

Die OH-Gruppen können durch die klassische Umsetzung mit Isocyanatderivaten funktionalisiert werden [36,37]. Die Epoxidgruppe kann in nukleophilen Reaktionen mit Azidionen geöffnet werden. In Abbildung 3-12 befindet sich eine Übersicht über die Modifizierung durch die Acylierung von Graphen Oxid [38].

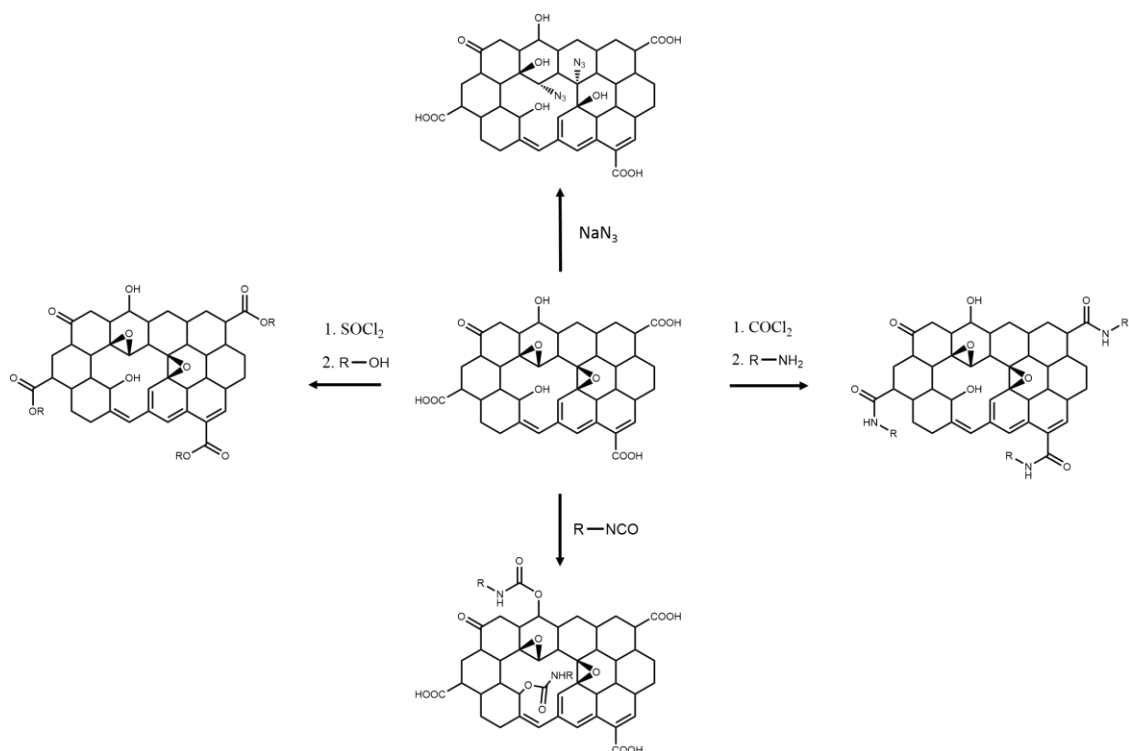


Abbildung 3-12: Übersicht über die Modifikation von Graphen Oxid. Links Aktivierung mit Thyonylchlorid und anschließender Kopplung mit Alkoholen. Rechts: Aktivierung Oxalylchlorid (rechts) und Kopplung mit Aminen [32,34,88]. Oben: Nukleophile Substitution mit Azidverbindungen [38]. Unten: Reaktion der Alkoholgruppe mit Isocyanaten [36,37].

3.3 Graphen Komposite

Die Kombination von Polymeren-Matrices mit organischen und anorganischen Verstärkungsstoffen führt zu Kompositen mit neuartigen strukturellen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Das Eigenschaftsprofil der Polymer Komposite ist sowohl durch die Wahl des Füllstoffes, als auch des Polymers sehr variabel und ermöglicht eine Anpassung an nahezu jedes Anforderungsprofil [38,89].

Im Allgemeinen sind Komposite Materialien, deren Eigenschaften durch die Wechselwirkungen der Komponenten an den Grenzflächen bestimmt werden. Eine Verkleinerung der Verstärkungsstoffe führt zu einer vergrößerten Grenzfläche, welches mit einer Verbesserung der Eigenschaften des Werkstoffs verbunden ist [89,90]. Die Kompatibilität zwischen Nanofüllstoffen und Polymermatrix stellt beim Compoundieren ein Problem dar. Nanopartikel weisen in organischen Medien eine hohe Grenzflächenenergie auf und neigen somit zur Agglomeration. Um die Agglomeration zu unterbinden und eine Verträglichkeit zur Polymermatrix zu realisieren, können die Nanopartikel durch Grafting oder Adsorption mit funktionellen Gruppen modifiziert werden. Neben der Verträglichkeit zur Matrix stellt das Dispergieren des Füllstoffes in die Polymere Matrix eine essentielle Voraussetzung für die Herstellung von Nanokompositen dar. Erst durch eine optimale Dispergierung können die herausragenden verstärkenden Eigenschaften der Nanopartikel abgerufen werden [89,91–94].

Gut erforschte Herstellungsverfahren mit denen hervorragende Dispergierungsergebnisse erzielt werden sind das Schmelzblenden, Lösungsblenden und die in-situ Polymerisation.

- Die *Schmelzcompoundierung* ist die meist genutzte Methode bei der Füllstoff und Polymer bei geeigneten Temperaturen mit Hilfe eines Werkzeuges gemischt werden [40,45].
- Im *Lösungsblend* Verfahren wird das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und der Füllstoff in die resultierende Lösung dispergiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Der Nachteil des Verfahrens ist ein hoher Lösemittelverbrauch [43,46].
- Bei der *in-situ Polymerisation* wird die Polymerisation in Gegenwart der verwendeten Füllstoffes durchgeführt. Das Verfahren setzt voraus, dass die verwendeten Monomere in die Intergallerien des Füllstoffes eindringen können. Die In-situ-Polymerisation eignet sich besonders gut für Graphen Oxid gefüllte Komposite. Durch die funktionellen Gruppen des Graphen Oxids können die Polymerketten kovalent an die Partikeloberfläche gebunden werden [41,47].

In Tabelle 3-3 ist eine Übersicht über die unterschiedlichen Herstellungsmethoden von Graphen-Nano Komposite für diverse Polymermatrices aufgeführt.

Tabelle 3-3: Übersicht über die Unterschiedlichen Herstellungsmethoden von Graphen-Nano Komposite für diverse Polymermatrices.

Polymer	Füllstoff	Methode	Konzentration	E-Modul-Steigerung	Quelle
[-]	[-]	[-]	[vol-%]	[%]	[-]
PVA	GO	Solvent	0,5/2,5	62/128	[59],[95]
PCL	GO	Solvent	0,46/2,4	50/108	[97],[90]
PMMA	TRGO	Solvent	0,5	80	[39]
SAN	TRGO	Solvent	2,3	34	[38]
Epoxy	TRGO	In Situ	0,05	31	[98]
PEN	TRGO	Melt	2,4	57	[99]
PC	TRGO	Melt	1,3	25	[45]

3.4 Epoxidharze

Nach IUPAC werden Epoxide als Oxirane bezeichnet und erscheinen als ein Dreiring, der eine Etherfunktion beinhaltet. Aufgrund der Ringspannung und dem Polaritätsunterschied zwischen Kohlen- und Sauerstoff sind Epoxide sehr gut zugänglich für nukleophile Angriffe. In Abbildung 3-13 sind die Reaktionsprodukte von Reaktionen von Epoxiden mit unterschiedlichen Nukleophilen aufgeführt.

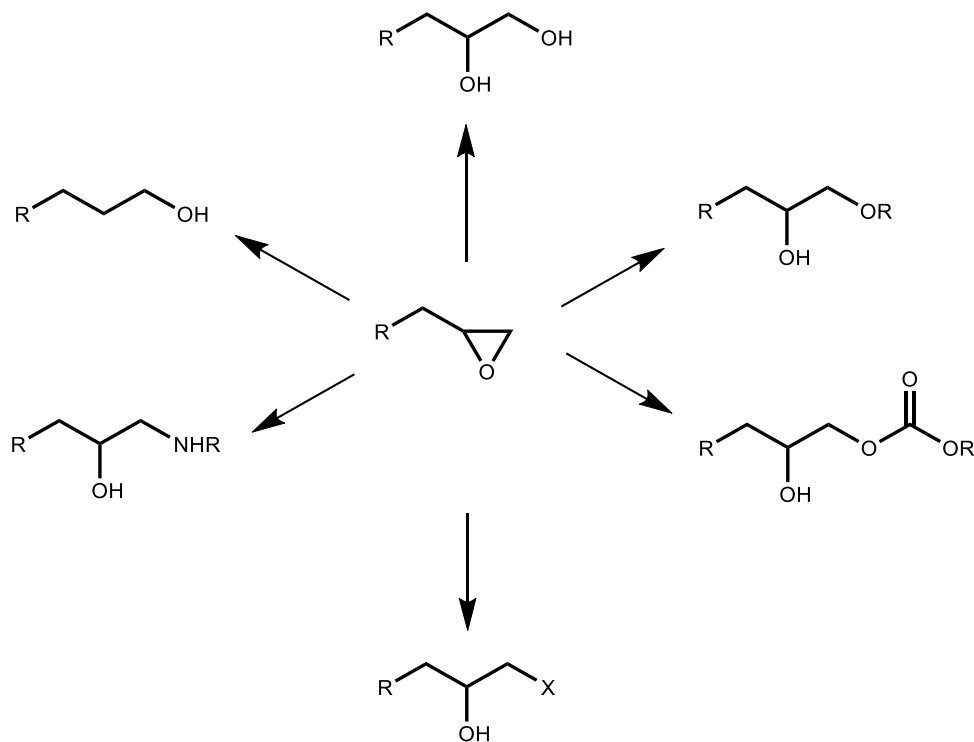


Abbildung 3-13: Schematische Übersicht von ausgewählten Nukleophilen Reaktionen mit Oxiranen [100].

Im Labormaßstab werden Epoxide meistens durch die Oxidation von Olefinen mit Percarbonsäuren (Prischelajew-Epoxidierung [101]) hergestellt. Für die Herstellung von Epoxidharzen im technischen Maßstab werden Bisphenol A und Epichlorhydrin verwendet. Die Herstellung ist analog zur BADGE Herstellung und ist in Abbildung 3-14 aufgeführt [102].

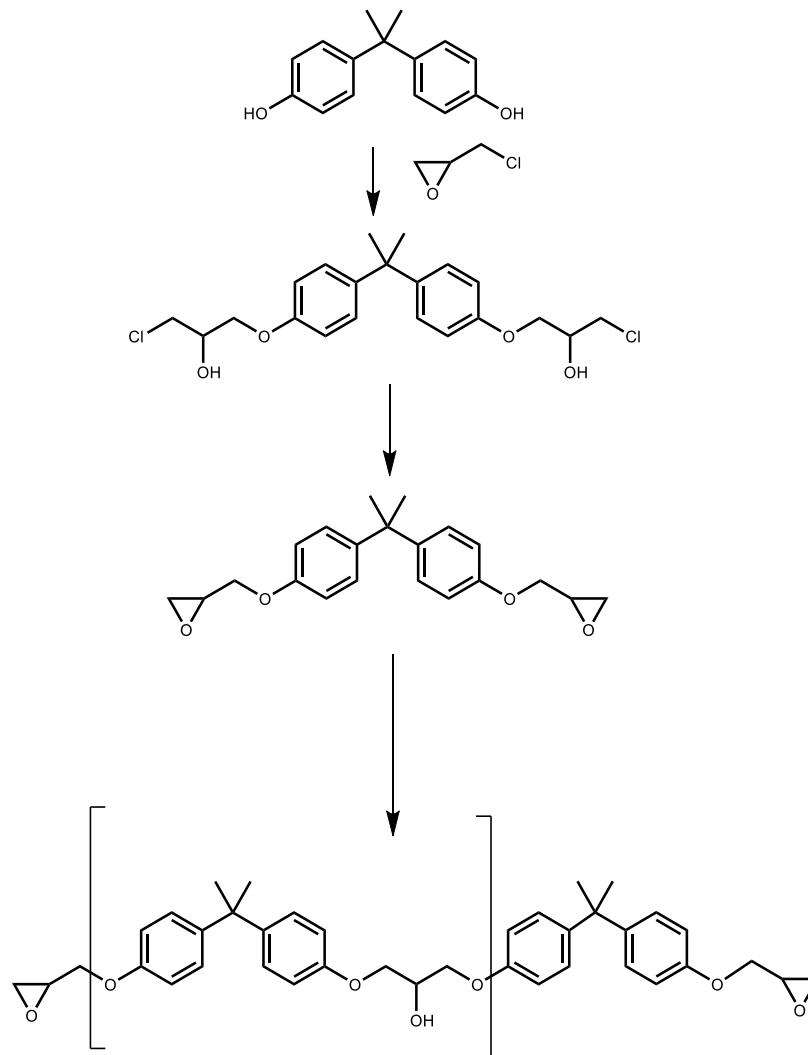


Abbildung 3-14: Technische Herstellung von Epoxidharzen aus Bisphenol A und Epichlorhydrin [102]

Die Härtung der Epoxidharze wird durch das Umsetzen mit polyfunktionelle Verbindungen realisiert. Durch die Reaktion wird ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet. Für die Härtung werden meistens Amine, Anhydride, Thiole, Isocyanate oder Phenole verwendet. Für die meisten Anwendungen werden Amine verwendet. Die Epoxidharze können mit Ammoniak oder niedermolekularen primären Aminen gehärtet werden. Auf Grund der besseren Dosierbarkeit werden für technische Anwendungen Polyaminaddukte mit hohen Molmassen eingesetzt. In Abbildung 3-15 ist die Reaktion von Epoxiden mit Aminen gezeigt. Es erfolgt der Nukleophile Angriff des Amins am Oxiranring. Durch die Reaktion mit einem primären Amin entsteht ein sekundäres Amin. Im Rückgrat des Epoxids wird eine Hydroxylgruppe erzeugt. Die Entstehung der Hydroxylgruppe katalysiert die Reaktion indem sie an den Sauerstoff der Epoxidgruppe koordiniert und einen Angriff eines weiteren Amins erleichtert. Die Härtungsreaktion mit primären

Aminen ist etwa doppelt so schnell wie die mit sekundären Aminen. Tertiäre Amine reagieren nicht mit Epoxiden, werden aber als Katalysatoren eingesetzt. [100,103]

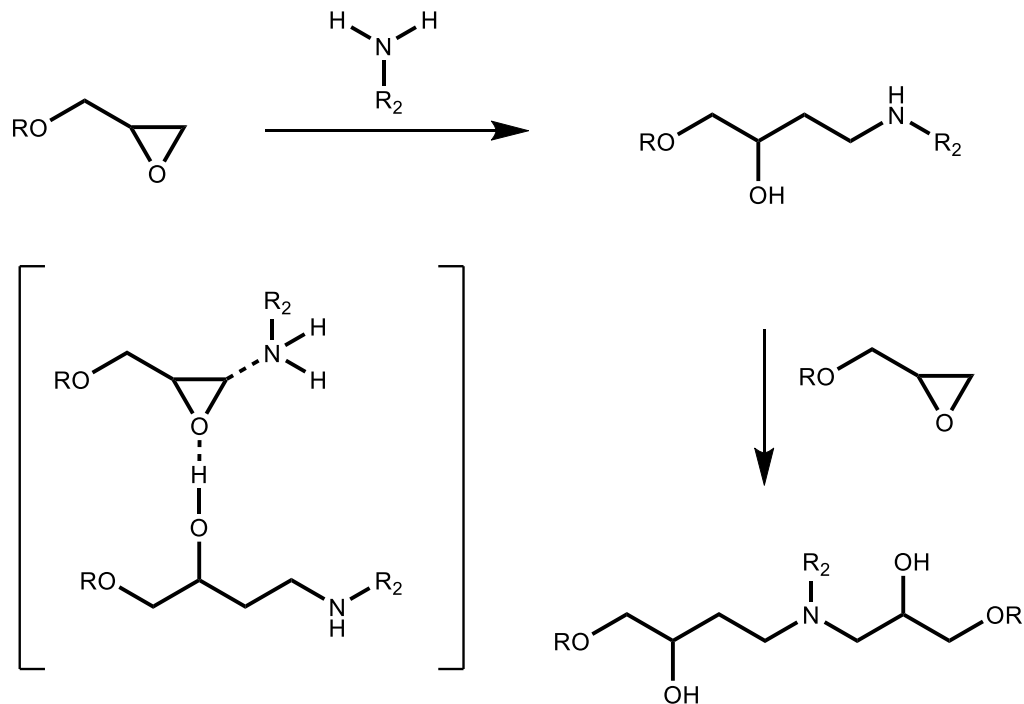


Abbildung 3-15: Härtingsreaktion von Epoxidharzen mit Aminen und Autokatalyse [103,104]

Epoxid-Amin Harze zeichnen sich durch eine hohe Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Chemikalien aus. Sie verfügen über guten mechanischen Eigenschaften und eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit vielen anderen Materialien. Aufgrund des hervorragenden Eigenschaftsprofils werden Epoxidmatrices z.B. für hochwertige faserverstärkte Verbundstoffe, Klebstoffe oder Beschichtungen verwendet.

3.5 Epoxidbasierte Graphen-Nanokomposite

Epoxidharze weisen in unverdünnter Form eine hohe Viskosität auf. Die Herstellung von epoxidbasierten Graphen-Nano Kompositen kann als eine Kombination aus Meltblending und in-situ Polymerisation aufgefasst werden [42]. Die Dispergierung des Graphenfüllstoffes erfolgt in der Regel in dem hochviskosen Epoxidharz bei Raumtemperatur. Die anschließende Härtung des Epoxidharzsystems kann als in-situ Polymerisation aufgefasst werden [105].

Für die Härtung der Epoxidharze können diverse Verbindungen und Katalysatoren verwendet werden. Die Epoxid-Härter Systeme können als multifunktionelle Verbindungen aufgefasst werden. Neben der Multifunktionalität der Epoxid-Härtungssysteme stellen die Füllstoffe Graphen Oxid und thermisch reduziertes Graphen Oxid ebenfalls multifunktionelle Partikel dar. Am Graphen Oxid befinden sich sowohl Carboxyl- als auch Hydroxylgruppen, die mit dem Epoxid-Amin-Härtungssystem in Wechselwirkung treten können [105,106].

In der Literatur wird eine katalytische Wirkung des Graphen Oxids auf das Epoxid-Härtungssystemen diskutiert. Im Folgenden wird die *katalytische* des Graphen Oxids auf das Epoxid-Amin vorgestellt.

Die katalytische Wirkung der Graphen Oxids beruht auf der Polarisierung der Epoxygruppe durch die Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppe des Graphen Oxids. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken wird der Angriff durch das Amin erleichtert. Dabei durchlaufen das Graphen Oxid und das Epoxy-Amin einen trimolekularen Übergangskomplex. Das resultierende sekundäre Amin könnte weiter mit dem verbleibenden Epoxid in einer ähnlichen Weise reagieren. Zudem wird vorgeschlagen, dass zu Ende der Härtungsreaktion eine Etherbindung zwischen sekundärem Alkohol und der Carboxylgruppe des Graphen Oxids ausgebildet wird [107].

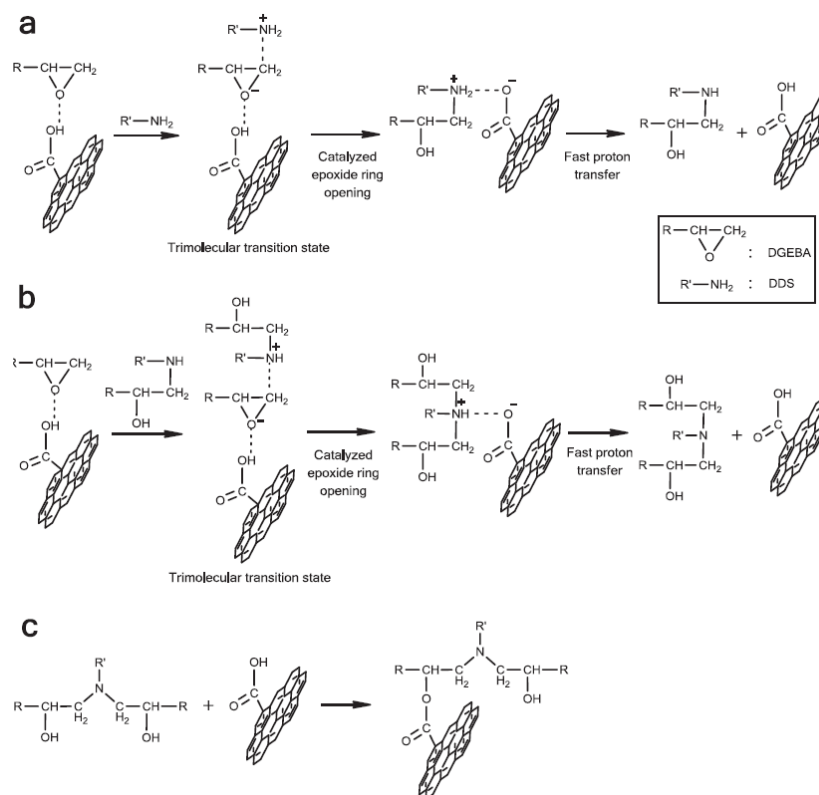


Abbildung 3-16: Katalytische Wirkung von Graphen Oxid auf die Epoxid Amin Härtungsreaktion[107].

4 Experimentaltteil

Zur besseren Übersicht ist der Experimentaltteil in die Unterkapitel, Partikelherstellung, Kompositherstellung und Partikelmodifikation unterteilt.

4.1 Partikelherstellung

Die Partikelherstellung umfasst die Graphen Oxid Synthese, die Herstellung des gefriergetrockneten Graphen Oxids und die thermische Reduktion von Graphen Oxid mit langsamer und schneller Heizrate.

4.1.1 Graphen Oxid Synthese

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden Graphit-Flakes natural, -10 mesh, 99,9 % metal basis (3.0 g) mit Kaliumpermanganat (18.0 g) gemörsert und in einem 500 ml Dreihalskolben gegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wurden tropfenweise eine frisch angesetzte Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure (360 ml) und konzentrierter Phosphorsäure (40 ml) zugegeben. Nachdem ein Temperaturanstieg zu beobachten war, wurde die Reaktionsmischung auf 50 °C erwärmt und unter Rückfluss für 6 h (GO 6), 12 h (GO 12), 24 h (GO 24) und 120 h (GO 120) gerührt.

Die auf Raumtemperatur abgekühlte violette Lösung wurde anschließend in 400 ml Eis überführt und mit 30 %-iger H_2O_2 (10 ml) übergossen. Dabei verfärbte sich die Lösung von einer braunen zu einer klaren Lösung mit gelben Partikeln. Für die Trennung des unreaktierten Graphits wurde das Gemisch mit zwei unterschiedlichen Metallsieben gesiebt (Maschenweite 0,56 mm und 0,21 mm) und mit einem Glasfilterfritte (P0) filtriert. Das erhaltene Filtrat wurde für 15 min bei 6000 rpm zentrifugiert und der Überstand abgetrennt. Der feste Rückstand wurde mit Wasser (200 ml), 30 %-iger HCl (200 ml) und Ethanol (200 ml) gewaschen und nach jedem Reinigungsschritt wurde die jeweilige Dispersion für 15 min bei 6000 rpm zentrifugiert. Der Waschvorgang wurde erneut wiederholt und mit Wasser (200 ml), 30 %iger HCl (200 ml) und zusätzlich mit entionisiertem Wasser (200 ml) gereinigt. Danach wurde das Graphen Oxid 5 mal abwechselnd mit Ethanol (400 ml) und Wasser (400 ml) gewaschen. Nach jedem Reinigungsschritt wurde die Probe 1 h bei 6000 rpm zentrifugiert und der Überstand abgetrennt. Die gewaschene Probe wurde mit Ether (500 ml) koaguliert und anschließend unter Hochvakuum getrocknet [23].

4.1.2 Herstellung des gefriergetrockneten Graphen Oxids.

In einem 40 ml Rollrandschnappdeckelglas werden 100 mg gemörstertes Graphen Oxid eingewogen und anschließend mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Schnappdeckelgläschen werden mit Parafilm verschlossen um eine Kontamination zu verhindern. Das befüllte Schnappdeckelglas wird für 24 h im Ultraschallbad bei 75 % Leistung und 25 °C dispergiert. Anschließend wird die resultierende Dispersion für 1 h bei 4500 U/min von nicht dispergierten Graphen Oxid Rückständen befreit. Die resultierende Dispersion wird unter Rotation mit flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend unter vermindertem Druck bei -60 °C getrocknet. Es wird ein brauner-schaumartiger Feststoff erhalten. Dieser wird unter Stickstoffatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

4.1.3 Thermisch reduziertes Graphen Oxid mit langsamer Heizrate

Es wurde ca. 50 mg Gefriergetrocknetes Graphen Oxid in ein Keramikschißchen eingewogen und mit einem weiteren Keramikschißchen abgedeckt. Die abgedeckte Probe wurde in einem Röhrenofen eingeführt und für 2 h mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden das gefriergetrocknete Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C bei Temperaturen von 300 °C, 450 °C, 600 °C, 750 °C und 900 °C für eine Stunde reduziert.

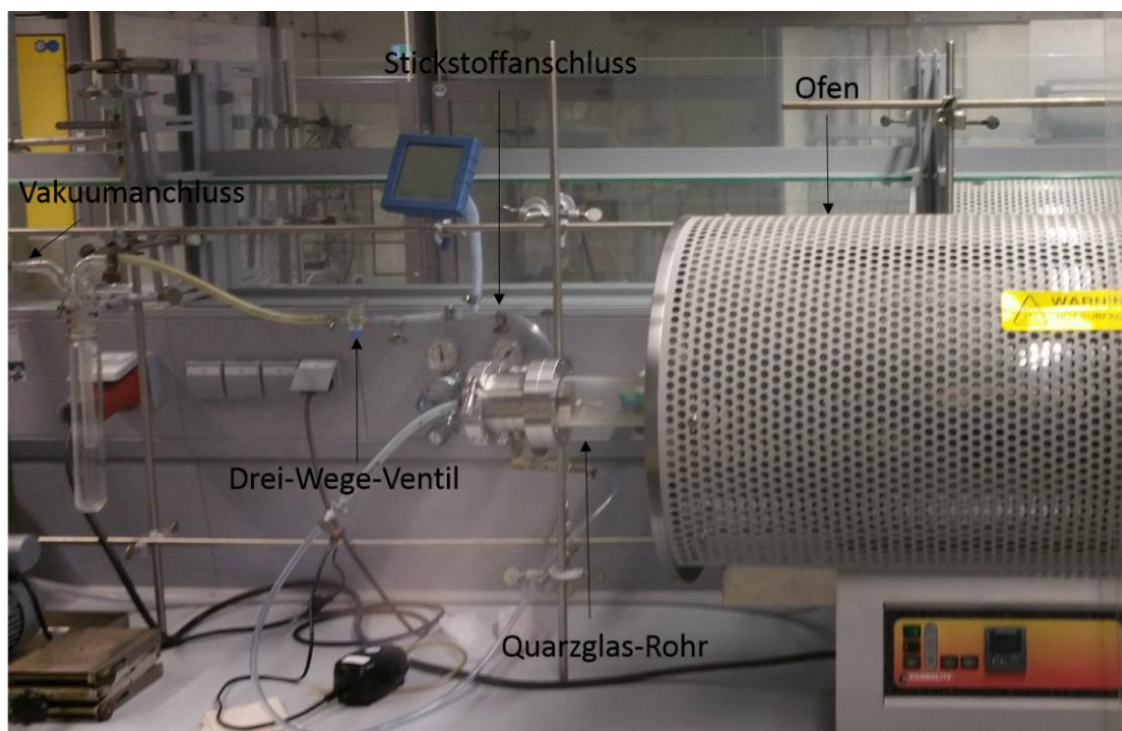


Abbildung 4-1: Röhrenofen mit dazugehöriger Peripherie

4.1.4 Thermisch reduziertes Graphen Oxid mit schneller Heizrate

Für die schnelle Reduktion wurden Graphit Oxid und gefriergetrocknetes Graphen Oxid eingesetzt. Dazu wurden 100 mg des zu reduzierenden Stoffes in einen 100 ml Standkolben für 30 min mittels Stickstoff gespült. Anschließend wurden die gespülten Kolben für 1 min in einem 600 °C heißen Ofen platziert. Es wird ein schwarzer Feststoff erhalten, der unter Stickstoffatmosphäre im Kühlschrank gelagert wird.

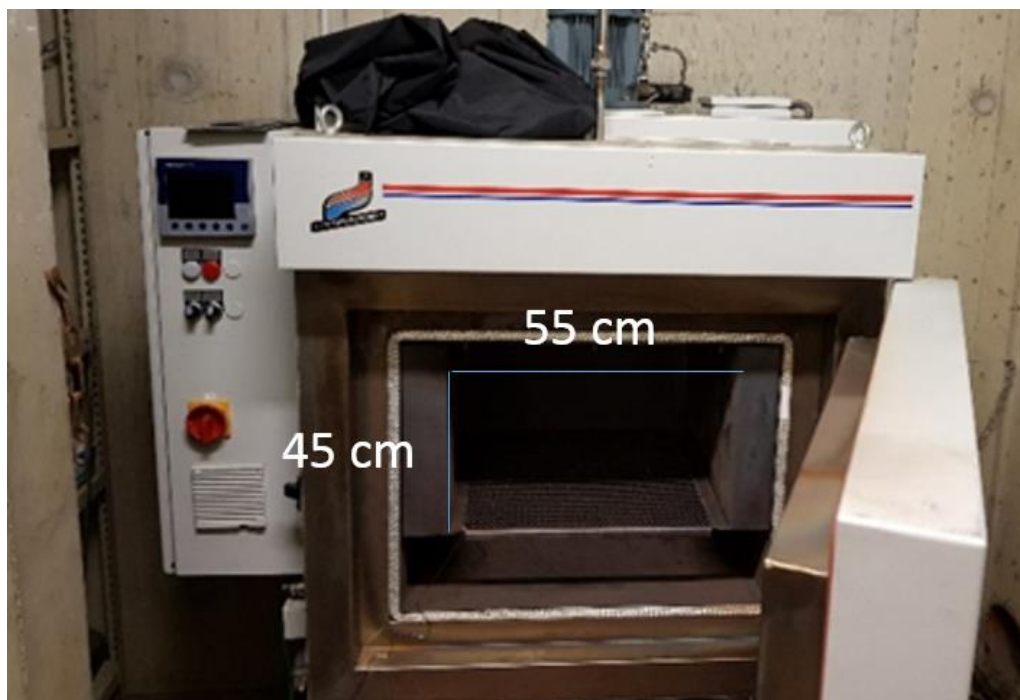


Abbildung 4-2: Ofen für die Reduktion mit schneller Heizrate. Abmaße des Ofeninnenraums: 55 cm x 45cm

4.1.5 Bestimmung der Heizrate

Die Heizrate wurde mit einer Wärmebildkamera ermittelt. Für die Aufnahme mit der Wärmebildkamera wurde ein 100 ml Kolben mit einer nicht reflektierenden Wasserglas-Graphit Beschichtung überzogen. Dazu wurde Wasserglas solange mit Sand und Graphit vermischt, bis ein nicht reflektierender und deckender Überzug auf den Kolben hergestellt werden konnte. Der Beschichtete Kolben wurde bei 600 °C für 10 min eingebrannt.

4.2 Kompositherstellung

Für die Kompositherstellung wurden 12 g Epoxidharz Beckopox EP140 des Herstellers Allnex in einem PE-Becher vorgelegt und zunächst für 1 min bei 3000 rpm im Dissolver vorgeschert. Anschließend wird portionsweise die jeweilige Menge des Füllstoffs (Graphen Oxid/thermisch reduziertes Graphen Oxid) für 5 min bei 3000 rpm pro Portion eindispersiert. Nach einer Ruhezeit von 10 min wurde das gefüllte Epoxidharz zweimal mittels ULTRA-TURRAX (Stufe 2) nachdispersiert. Zwischen der ULTRA-TURRAX Dispersierung wurden jeweils 10 min gewartet.



Abbildung 4-3: Dispersierwerkzeuge für die Kompositherstellung. Links: Dissolver; Rechts: ULTRA-TURRAX

Vor der Zugabe des Amins wurde das Epoxid auf Raumtemperatur gekühlt. Zu der Epoxidharz-Füllstoff Mischung werden 6 g Amin gegeben. Für 2 min im Dissolver bei 3000 rpm vermischt. Die Resultierende Mischung wurde für 5 min bei 15 mbar entgast.

4.3 Graphen Oxid-Polymerdispersionen

Die Herstellung der Graphen Oxid-Polymerdispersionen wurde durch a) Kombination von Polymer- und Graphen Oxid Dispersionen durchgeführt. Zudem wurden unterschiedliche Graphendispersionen während der b) radikalischen Polymerisation von Styrol eingesetzt.

a) Kombination mit Polymerdispersion

Zu einer 3 %-igen Perglutindispersion (Acrylat-Styrol-Copolymer) wurden in 2 ml Schritten, eine Graphen Oxid Dispersion (0,4 m-%) titriert. Bei jeder Zugabe wurden das resultierende Zetapotential und die Teilchengröße mit einem Malvern Zetasizer bestimmt.

b) Zusatz während radikalischer Polymerisation

Für die radikalische Polymerisation wurde folgende Basisrezeptur verwendet.

In einem 250-ml Dreihalskolben wurden in 100 g Wasser unter starken rühren 7,7 g Styrol und 1,16 g [(2-(Methacryloyloxy)Ethyl) Trimethylammonium Chlorid] hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 30 min mit Stickstoff gespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf 70 °C erwärmt. Durch Zugabe von 3 ml einer 15 %-igen AIBA Lösung wurde die radikalische Polymerisation gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde die resultierende Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurden Zusätze an dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid und Graphen Ooxid getestet. Es wurden unterschiedliche Mengen an dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid wurde im Styrol gelöst. Für die Versuche mit Graphen Oxid, wurde anstelle von 100 g Wasser, 100 g Graphen Oxid Dispersion mit unterschiedlichen Graphen Oxid Konzentrationen verwendet. In Tabelle 4-1 ist eine Übersicht über die eingesetzte Mengen an Graphen Oxid und dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid aufgeführt.

Tabelle 4-1: Übersicht über die eingesetzte Mengen an Graphen Oxid und dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid

Zusatz	Mengen		
[-]	[mg]		
<i>Graphenoxid</i>	<i>80</i>	<i>20</i>	<i>4</i>
<i>Dodecylaminfunktionalisiertes Graphenoxid</i>	<i>77</i>	<i>36,5</i>	<i>7,7</i>

4.4 Partikelmodifikation

Die Partikelmodifikation umfasst sowohl die kovalente Funktionalisierung von Graphit, als auch die Absorption und das Grafting von Dodecylamin an Graphen Oxid.

4.4.1 Graphit-Maleinsäure Anhydrid Funktionalisierung

Lösemittelhaltige Reaktion

Die Graphit Funktionalisierung wurde ausgehend von einer Graphen-NMP Dispersion durchgeführt. Dazu wurden 100 mg Graphit in ein 40 ml Rollrandschnappdeckelglas eingewogen und mit N-Methylpyrrolidon aufgefüllt. Das befüllte Rollrandschnappdeckelglas wurde für 24 h bei 75 % und 25 °C im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die resultierende Dispersion für 1 h bei 5000 U/min zentrifugiert und überschüssiges Graphit entfernt [15].

In einen 1000 ml Dreihalskolben wurde unter Stickstoffatmosphäre 600 ml der Graphen-NMP Dispersion vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 10 g Maleinsäureanhydrid gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 h auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktion, wird das Gemisch mittels Ultrafiltration mit Ethanol gewaschen. Die Dispersion wurde zunächst bei 50 °C und anschließend unter Hochvakuum getrocknet. Der resultierende Feststoff wurde mittels XRD und Raman-Spektroskopie untersucht [85].

Lösemittelfreie Reaktion

In einen 500 ml Kolben wurden 0,5 g Graphit und 50 g Maleinsäureanhydrid gegeben. Der Kolben wurde mittels Ölbad auf 70 °C, 90 °C und 110 °C erwärmt. Anschließend wurde das Graphit für 2 d in dem geschmolzenen Maleinsäureanhydrid gerührt. Nach abkühlen wurde der resultierende Feststoff mit Ethanol gewaschen und gefiltert. Der Filtrückstand wurde bei 50 °C unter Hochvakuum getrocknet.

4.4.2 Adsorption von Graphen Oxid mit Dodecylamin

In einen 100 ml Dreihalskolben wurden 1 g gemörsertes Graphen Oxid in DMF (20 mL) eingerührt. Anschließend wurden 1,2 g Dodecylamin (6,47 mmol), 13 mg DMAP (0,106 mmol) und 6 mL Et₃N (4,33 mmol) unter starken Rühren unter N₂-Atmosphäre hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Ölbad bei 100 °C für 5 d unter Rückfluss gerührt. Nachdem die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Gemisch durch Zugabe von Dichlormethan (20 mL) ausgefällt. Der Feststoff wurde nach der Reaktion mit einem Papierfilter (5 - 13 µm) abgetrennt und in Toluol dispergiert. Die Dispersion wurde unter verminderten Druck getrocknet. Anschließend wurden nicht umgesetzte Edukte (Dodecylamin, DMF und DMAP) durch Tempern bei 150 °C für 3 d entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in Toluol dispergiert und nicht reagiertes Graphenoxid durch Zentrifugation (5000 U/min, 25 min) abgetrennt. Die entstandene Dispersion wurde im Vakuum getrocknet [88].

4.4.3 Grafting von Graphen Oxid mit Dodecylamin

Die Funktionalisierung von Graphen Oxid mit Dodecylamin wurde durch M. Rosenthal in Anlehnung an Murikami et. Al durchgeführt. Die hier beschriebene Durchführung beinhaltet die Aufreinigung des Rohproduktes.

Aus dem erhaltenen Rohprodukt wurden nicht umgesetzten Edukte (Dodecylamin, DMF und DMAP) durch Tempern für 3 d bei 150 °C entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in Toluol dispergiert und nicht reagiertes Graphen Oxid durch Zentrifugation (5000 U/min, 25 min) abgetrennt. Die entstandene Dispersion wurde im Vakuum getrocknet und das Produkt in Form eines braunen Feststoffes erhalten [88].

5 Probenpräparation und Messverfahren

In diesem Kapitel befindet sich eine Übersicht über die verwendeten Messverfahren. In den einzelnen Unterkapiteln werden sowohl auf die Probenpräparation vorgestellt und die verwendeten Messparameter aufgeführt.

5.1 Scherzug Versuche

Für die Scherzugversuche wurden HDG-Stähle verwendet. Es wurden Proben der Größe von 20 mm x 25 mm und einer Dicke von 1,5 mm mit einer Stahlschere geschnitten. Stark verkratzte Probekörper wurden aussortiert. Vor der Applikation wurden die Prüfkörper mit Ethylacetat entfettet und anschließend 1 h bei Raumtemperatur getrocknet. Um eine definierte Schichtdicke zu erzeugen, wurden auf die Hälfte der Prüfkörper 300 µm dicke Teflon streifen in einem Abstand von 0,5 cm auf die Proben aufgeklebt. Mit einer Einwegpipette wurden zwei Tropfen des flüssigen Komposites auf die Mitte der Klebestelle aufgesetzt. Ein weiterer HDG-Stahl wird vorsichtig auf die Klebestelle aufgesetzt und mit zwei Heftklammern fixiert. Der Prüfkörper wird für 24 h bei Raumtemperatur und für 24 h bei 80 °C ausgehärtet. Die hergestellten Prüfkörper wurden in eine Zwick-Roell Zugprüfmaschine mit einer Überlappungslänge von 20 mm eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min bis zum Bruch geprüft. Jeder Messwert wurde als fünffache Bestimmung durchgeführt.

5.2 Tiefungsversuch

Für die Tiefungsversuche nach Erichsen wurden nach DIN EN ISO 20482 durchgeführt. Für die Messungen wurden beschichtete HDG-Bleche mit den Maßen 30*8 cm verwendet. Vor der Applikation wurden die Prüfkörper mit Ethylacetat entfettet und anschließend 1 h bei Raumtemperatur getrocknet. Auf die gereinigten Bleche wird eine 200 µm dicke Schicht von dem frisch hergestellten Komposite aufgerakelt und einen Tag bei Raumtemperatur und 1 d bei 80 °C ausgehärtet. Die beschichteten Bleche wurden in die Prüfvorrichtung eingelegt und so lange getieft, bis durch ein Mikroskop Risse zu erkennen sind [108].

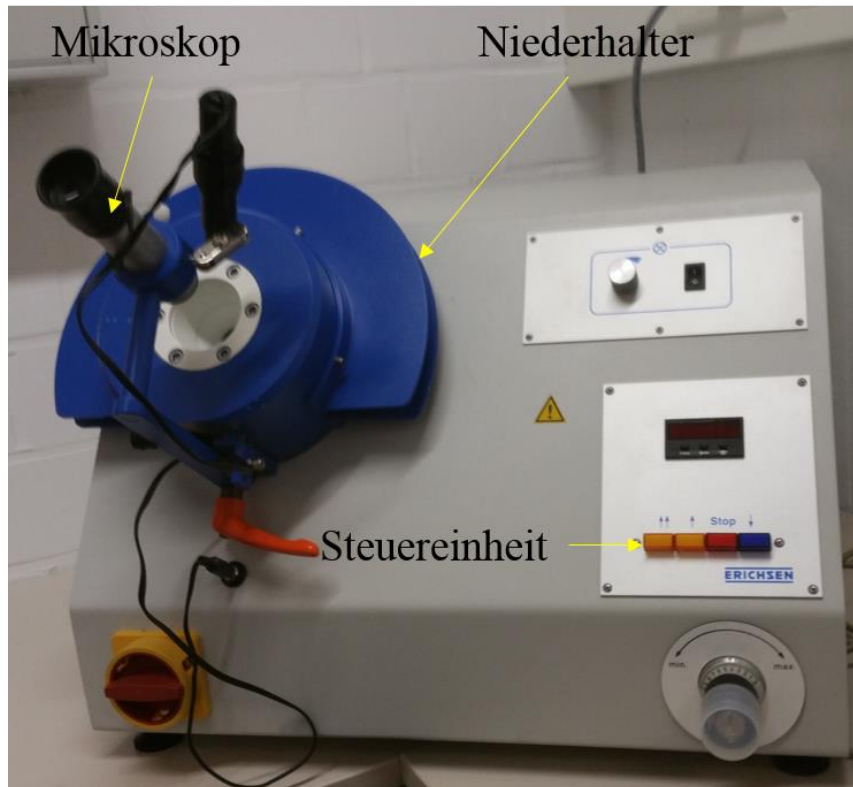


Abbildung 5-1: Fotografie der Prüfmaschine 202 C für die Tiefungsversuche nach Erichsen nach DIN 20482.

5.3 Rheologische Messverfahren

Es wurden sowohl die rheologischen Eigenschaften der gefüllten und ungefüllten Epoxidharze als auch die frisch angesetzten Komposite bestimmt. Die Kenngrößen wurden mit einem Rheometer MCR511 der Firma Aton-Paar ermittelt.

Flüssige Komposite

Für die Messungen der Gelzeit der Komposite wurde das Komposit nach dem Entgasen untersucht. Für die Untersuchungen wurde die Parallelplattengeometrie verwendet. Die zeitliche Veränderung des Speicher und Verlustmoduls wurden mit einem Einweg-Plattensystem bestimmt. Die zeitliche Veränderung wurde mit einer konstanten Oszillation mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Verformung von 10% gemessen. Die Messung wurde solange durchgeführt, bis der Schnittpunkt von G' und G'' erreicht wurde [109].

Gefüllte Epoxidharze

Die unterschiedlich gefüllten Epoxidharze wurden ohne Amin Zusatz mittels Amplituden- und Frequenzsweep charakterisiert. Für die Ermittlung des linearviskoelastischen Bereiches (LVE) wurde der Amplitudensweep durchgeführt. Anschließend wird der Frequenzsweep im LVE durchgeführt [110].

5.4 Thermische Analysen

Die thermischen Analysen umfassen die thermogravimetrische Analysen (TGA) und die Differenz Scanning Calorimetrie (DSC).

TGA

Für die Untersuchungen der thermogravimetrischer Analyse wurden das Gerät TGA/SDTA851 der Firma METTLER TOLEDO verwendet. Das verwendete Heizprogramm für die unterschiedlichen Proben ist in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1: Verwendete Messparameter der TGA für die Kompositproben, funktionalisierte Partikel und Graphen Oxid

Temperaturbereich		Proben	Heizrate	Zellengas
von	bis			
[°C]	[°C]	[-]	[K/min]	[-]
20	900	TRGO/fdGO	1	N ₂
20	900	Funktionalisiertes Graphen/Graphen Oxid	5	N ₂
20	400	Komposite	5	N ₂

DSC

Anhand der dynamischen Differenzkalorimetrie wurden die Glasübergangstemperaturen der Komposite ermittelt. Die Glasübergangstemperaturen und die Aushärtungskinetik der Komposite wurden mit einer Proteus61 der Firma Netzsch bestimmt. Das verwendete Heizprogramm für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist in Tabelle 5-2 aufgeführt. Die Glasübergangstemperatur wurde anhand der zweiten Aufheizkurve bestimmt. Für die Messungen wurden zwischen 10-20 mg Komposit in ein 100 µl Aluminiumpfännchen eingewogen. Als Zellengas wurde Stickstoff mit einem Gasstrom von 20 ml/min verwendet.

Tabelle 5-2: Verwendetes Heizprogramm für die DSC-Messungen der hergestellten Komposite

Temperaturbereich		Programmparameter	
		Heizrate	Bezeichnung
von	bis		
[°C]	[°C]	[K/min]	[-]
-20	250	10	Aufheizkurve 1
250	20	10	Kühlkurve 1
20	250	10	Aufheizkurve 2
250	20	10	Kühlkurve 2

Die Aushärtungskinetik wurde durch quasi-isothermen Messungen bestimmt. Dazu wurden in sechs 100 µl Alupfännchen zwischen 10-20 mg des flüssigen entgasten Komposites eingewogen. Der Umsatz wurde Anhand der entstehenden Wärmemenge bestimmt. Die Wärmemenge, die von dem flüssigen Komposite nach null Stunden bestimmt wurde, wurde als Wärmemenge definiert, die bei einem Umsatz von 0 % erreicht wird. Die Wärmemengen zum Zeitpunkt t wurden auf die Wärmemengen zum Zeitpunkt 0 normiert [111].

5.5 Spektroskopische Analysen

NMR

Die Messungen der ^1H -NMR-Spektren erfolgte am Gerät Avance 500 der Firma Bruker bei 500 MHz. Die chemische Verschiebung wird in der Einheit δ -Skala aufgeführt. Das jeweils verwendete Lösungsmittel wurde als interner Standard definiert. Für die Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplet; dd: Doppel Dublett

Raman

Raman-Spektroskopiemessungen wurden an einem InVia Renishaw R40 Raman-Mikroskopsystem (Renishaw Gloucestershire, UK) durchgeführt. Die Raman-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm (He-Ne-Laser) und 8,8 mW Leistung aufgenommen.

Dispersionen wurden auf Silicium-wafer aufgetrocknet und konnten ohne weitere Präparation analysiert werden.

Um eine Streuung durch die feinen Partikel zu verhindern wurden pulverförmige Proben in 10 µl Aluminiumtiegel gefüllt und vorsichtig mit einem Glasstab verdichtet.

UV-VIS

Die UV-Vis-Messungen der Dispersionen wurden in Quarzglas-Küvetten durchgeführt. Die UV-Vis-Messungen wurden zum einen mit Spektrometer der Marke Thermo Scientific Evolution™ 600 (Software: VISIONpro) durchgeführt.

5.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die zu untersuchenden Proben wurden in Form von Dispersionen, Pulver oder Beschichtungen auf Metallblechen untersucht. Die Proben-Präparation wurde an die jeweilige Probenform angepasst. Für die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie stand ein Gerät des Herstellers Zeiss zur Verfügung. Die Messparameter des Rasterelektronenmikroskops sind in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Tabelle 5-3: Messparameter des verwendeten Rasterelektronenmikroskops

Gerätebezeichnung	Neon 40
Auflösung	1,1 nm bei 20kV
	2,5 nm bei 1 kV
Probenstrom	4 pA-20 nA
Beschleunigungsspannung	0,1-30 kV

Die Proben wurden auf einen mit Aceton gereinigten Wafer getropft und mit Druckluft getrocknet. Die Wafer wurden mittels Silberkleber an die „Stabs“ geklebt und über Nacht zum Aushärten ruhen gelassen. Die getrockneten Proben wurden mit einer 3 nm Gold/Platin Schicht gesputtert.

Pulverproben wurden auf Kohlenstoffpads geklebt. Überschüssiges Material wurde durch Druckluft entfernt. Gefriergetrocknetes Graphen Oxid wurde mit einer 3 nm Gold/Platin Schicht gesputtert. Thermisch reduziertes Graphen Oxid wurde ungesputtert analysiert.

Die beschichteten Metalle wurden mit einer Blechschere auf die Größe 2,5 cm*2,5 cm geschnitten. Die Beschichtungen wurden mit einer 5 nm dicken Gold/Platin Schicht gesputtert und mit mehreren Kohlepads direkt auf die Stage geklebt.

Zur besseren Übersicht sind die probenformspezifischen Präparationen in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Tabelle 5-4: Übersicht über die probenformspezifischen Präparationen für das Rasterelektronenmikroskop.

Probenform	Probentyp	Untergrund	Sputterschicht Dicke
Dispersion	Funktionalisiertes Graphen Oxid oder Graphit	Silizium Wafer	3 nm
Pulver	Graphen Oxid	Kohlestoffpad	3 nm
	Thermisch reduziertes Graphen Oxid	Kohlestoffpad	[-]
Beschichtung auf Metall	Komposit	Kohlestoffpad	5 nm

5.7 Rasterkraftmikroskopie

Für die Analysen mittels Rasterkraftmikroskopie wurden Mica-Plättchen als Untergrund verwendet. Vor dem Aufbringen der Probe wurde durch Abziehen der obersten Schichten mit Tesafilm die Oberfläche gereinigt. Die Proben wurden auf die Mica-Plättchen getropft und überschüssige Dispersion mittels Druckluft entfernt. Die AFM-Bilder erzeugte das Rasterkraftmikroskop der Serie Bruker Dimension Icon PT (Kontakt-Modus).

5.8 Physisorption

Vor der Messung wurden das Totvolumen und die Leermasse der Kolben bestimmt. Sowohl das gefriergetrocknete fdGO als auch die Voluminösen TRGO und TRfdGO Proben wurden portionsweise in die Messkolben überführt. Die einzelnen Portionen wurden vorsichtig mit einem Draht in den Kolben geschoben. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Proben nicht verdichtet oder verkleinert werden. Die Messung erfolgte an einer Quantachrome NOVA 4000 bei 77 K und wurde vom Arbeitskreis Tiemann durchgeführt [112].

5.9 Röntgendiffraktometrie

Das XRD-Messgerät verwendet als Kathodenquelle zwei Kupferhalbkathoden und als Anode ein einem 70 mm langes und 20 µm dickes Platin-Zählrohrdraht und kann bei Gleichspannung maximal 30 W leisten. Der Betriebsdruck liegt zwi-

schen 7.3 – 8.0 bar unter Verwendung von Argon als Spülgas und weist eine Totzeit von 12.5 μ s auf.

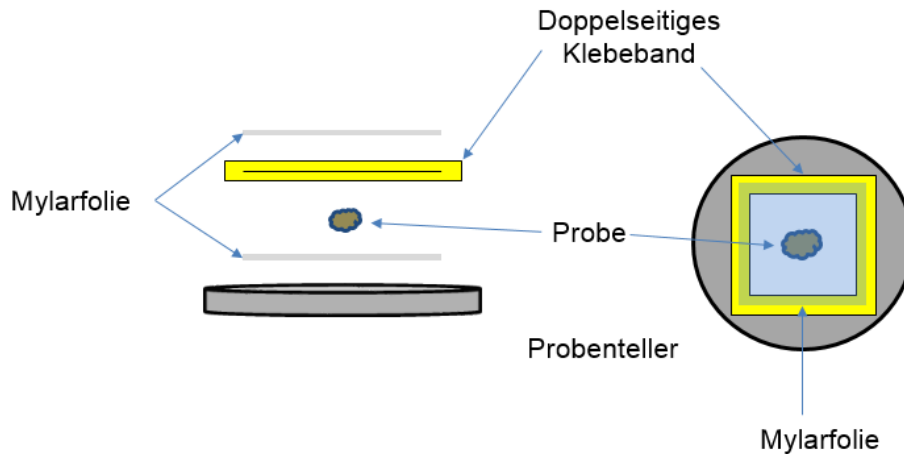


Abbildung 5-2: Schematische Übersicht über die XRD-Probenpräparation

In Abbildung 5-1 ist die Präparation der XRD schematisch aufgeführt. Das automatisierte Diffraktometer wurde für die Messungen von Pulvern wie folgt vorbereitet: Die Probe wurde zerkleinert und der Unterteller des Diffraktometers wurde entnommen. Die Maylar-Folie wurde (Abbildung 5-2) an der freien Stelle des Untertellers angebracht und die Probe wurde mittig aufgelegt. Anschließend wurde mit doppelseitigem Klebeband die äußere Seite beklebt, sodass weitere Maylar-Folie aufgesetzt werden kann. Es wurde darauf geachtet, dass das Klebeband nicht in den Strahlengang hineinreicht. Die Probenteller samt Proben wurden daraufhin in das Diffraktometer eingesetzt und unter den aufgeführten Bedingungen (siehe Tabelle 3-1) gemessen.

5.10 XPS

Auf einen Siliziumwafer wird bei einer Umdrehung von 600 rpm Wasserglas durch Spincoating appliziert. Nach dem Applizieren wurde der Wasserglaskleber für 2 min angetrocknet und in den Graphen- bzw. Graphenoxidschaum eingedrückt. Überschüssiges Probenmaterial wurde durch Druckluft entfernt.

Zudem wurden von Graphen Oxid-Dispersionen mit XPS gemessen. Dazu wurde als Untergrund frisch gereinigte Silicium-Wafer verwendet. Die Wafer wurden bei 50 °C in einem 30 ml-Becherglas mit einer hergestellten Lösung aus 1:1 Mischung 25 %iger Ammoniak-Lösung (10 ml) und 35 %igem Wasserstoffperoxid

(10 ml) behandelt. Anschließend wurden die Wafer mit Reinst. Wasser gewaschen. Die hergestellten wässrigen Graphen Oxid-Dispersionen wurden auf die behandelten Silicium-Plättchen auf getropft und im Exsikkator unter Hochvakuum getrocknet.

5.11 Lichtstreuung

Die Lichtstreuungsmessungen sind sehr sensitiv und staubempfindlich sind, wurden die verwendeten Küvetten und Kolben für 15-20 Minuten im „Acetonspringbrunnen“ staubfrei gewaschen.

Beim Einfüllen und Verdünnen der Ausgangsdispersion wurde darauf geachtet, dass die Versuchsküvetten schnell wieder verschlossen werden, da sonst das Lösungsmittel verdampft und die Konzentration verfälscht.

Für die Messungen der Lichtstreuung wurden die zu untersuchenden Dispersionen mit einem Filter der Porengröße 0,45 μm gefiltert. Das verwendete Lösungsmittel Toluol wurde durch Filtration (Porengröße 0,20 μm) staubfrei präpariert.

Für die Messung der statischen Lichtstreuung wurde das Gerät der Marke ALV 5000E CGS (ALV 5000E Compact Goniometer System) verwendet. Für die Lichtstreuungsmessung wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Die Laserintensität während der Messung betrug ca. 2.000.000 Einheiten/Sekunde. Die Wellenlänge des Lasers betrug 638 nm.

5.12 Meerwassertauchtest

Der Meerwassertauchtest erfolgt in Anlehnung an die DIN 51358 und wurde anhand von beschichteten Gardobond®-Bleche durchgeführt. Die Bleche wurden vor der Applikation mit Ethylacetat gereinigt. Vor dem Auftragen wurden die Stahlbleche 1 h bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde die Graphen Oxid-Dodecylamin Dispersion mit einer Airbrushpistole (Revall) auf die Bleche aufgebracht. Die Sprühapplikation erfolgte mit einem N_2 -Druck von 2,5 bar. Die Stahlbleche wurden mit einem Substrat-Düse-Abstand von 30 cm beschichtet. Zwischen zwei Sprühzyklen wurden die Stahlbleche 5 min bei Raumtemperatur getrocknet. Die besprühten Bleche wurden 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Die Besprühten Bleche wurden 1 h in künstliches Meerwasser getaucht und anschließend visuell beurteilt [113].

5.13 Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie

Die Messung der elektrochemischen Impedanz wurde unter Verwendung eines Potentiostaten des Herstellers Gamry durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein Golddraht verwendet. Als Referenz Elektrode wurde eine Ag/AgCl Elektrode

verwendet. Die Messungen wurden in künstlichen Meerwasser (hergestellt nach-DIN 51358) durchgeführt. Die resultierende Impedanz wurde mit einer Wechselspannung von 10 mV bei einer Frequenz von 0,1 Hz über einen Zeitraum von 1 h gemessen.

5.14 Peel-Off-Test

Der Peel-Off Test wurde anhand von beschichteten Gardobond®-Bleche durchgeführt. Die Maße der Bleche betrugen 2 cm x 3 cm. Die Bleche wurden vor der Applikation mit Ethylacetat gereinigt. Vor dem Auftragen wurden die Stahlbleche 1 h bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde die Graphen Oxid-Dodecylamin Dispersion mit einer Airbrushpistole (Revall) auf die Bleche aufgebracht. Die Sprühapplikation erfolgte mit einem N₂-Druck von 2,5 bar. Die Stahlbleche wurden mit einem Substrat-Düse-Abstand von 30 cm beschichtet. Zwischen zwei Sprühzyklen wurden die Stahlbleche 5 min bei Raumtemperatur getrocknet. Die besprühten Bleche wurden mit einem Streifen Scotch-Tape über einer Länge von 2,5 cm beklebt. Zudem wurde ein Überstand des Scotch Tapes von 1 cm erzeugt. Um eine gute Haftung zwischen dem Scotch-Tape und den Proben zu gewährleisten, wurden die vorbereiteten Proben für 17 h im Exsikkator gelagert.

Der Überstand des Scotch Tapes wird in den Probenhalter eingespannt. Das Blech wird mit einem Niederhalter befestigt. Für die Messung wird das Scotch-Tape mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/min abgezogen. Die Abzugskraft wird mit einer 10 N Kraftmessdose aufgezeichnet. Der Peel-Off-Test wird als Dreifachbestimmung durchgeführt.

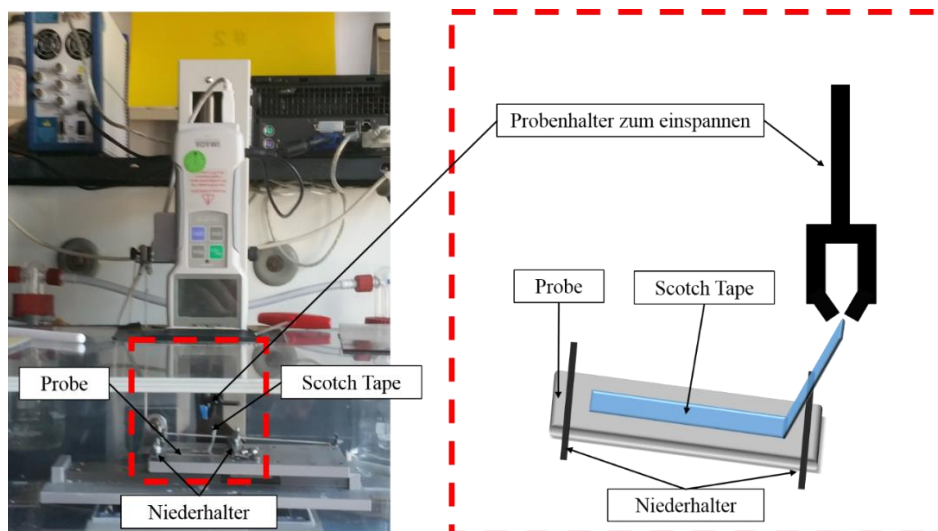


Abbildung 5-3: Links: Foto des Peel-Off Versuchsaufbaus; Rechts: Schematische Darstellung des Einspannens der Probe und Scotch Tapes.

5.15 Reibungsmessungen

Die Bestimmung des Reibungskoeffizienten erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO8295 mit dem Reibungsprüfgerät Thwing Albert FP-2250 der Firma Royobell. Die Reibungsprüfung wurde an Blechen der Maße 6 cmx6 cm über eine Prüfstrecke von 10 cm bei einer Geschwindigkeit von 50 cm/min mit einem 500 g Schlitten durchgeführt. Die Gleitreibungskoeffizienten werden von der Beschichtung gegen Stahl aus einer 5 Fach Bestimmung ermittelt.

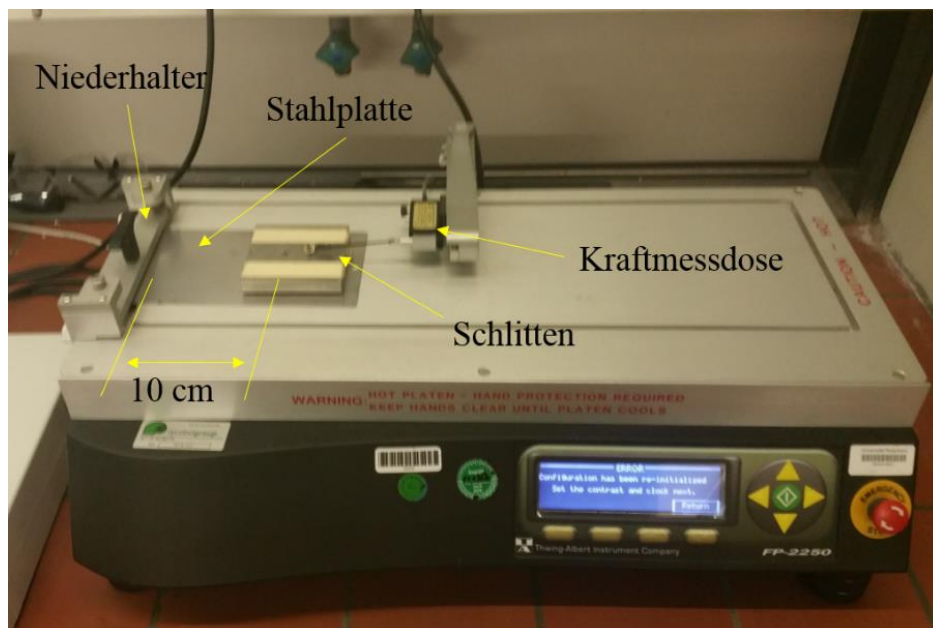


Abbildung 5-4: Thwing-Albert FP-2210 für die Reibungstests. Teststrecke: 10 cm

6 Auswertung

Zur besseren Übersicht ist die Auswertung in die Kapitel: 6.1 Partikelherstellung, 6.2 Kompositherstellung, 6.3 Partikelmodifikation und 6.4 Aggregationsgesteuerte Graphen Oxid-Nano Komposite unterteilt. In Kapitel 6.1 wird die Herstellung von unterschiedlichen Graphen Oxid und thermisch reduzierten Graphen Oxid vorgestellt. In Kapitel 6.2 werden die unterschiedlichen Graphen Oxid und thermisch reduziertes Graphen Oxid aus 6.1 in Epoxid-Aminharze eingearbeitet und die resultierenden Komposite charakterisiert.

In 6.3 werden chemische Modifikationen an Graphen Oxid und Graphen vorgestellt. Die modifizierten Graphen- und Graphen Oxid Derivate werden anhand ihrer dünnen Filme charakterisiert und neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen. In 6.4 wird die Kombination von Graphen Oxid und Polymerdispersionen zur Herstellung von Hybridpartikeln vorgestellt.

6.1 Partikelherstellung

In diesem Kapitel sind die Herstellung von thermisch reduziertem Graphen Oxid und gefriergetrockneten Graphen Oxid aufgeführt. Als Ausgangsmaterial für thermisch reduziertes Graphen Oxid und gefriergetrocknetes Graphen Oxid wurde Graphit Oxid verwendet. Graphit Oxid wurde mit dem *Improved Hummers* Verfahren für 24 h oxidiert. Bei der Herstellung des thermisch reduzierten Graphen Oxids wurde der Einfluss unterschiedlicher Herstellungsparameter auf die Partikeleigenschaften untersucht. Als zu untersuchende Parameter wurden die Trocknung des Ausgangsmaterials, der Reduktionstemperatur und der Heizrate ausgewählt. Die Ergebnisse befinden sich in den Unterkapiteln 6.1.2 Graphen Oxid Dispersionen, 6.1.3 Einfluss Temperatur und 6.1.4 Einfluss Heizrate. In Abbildung 6-1 ist die Herstellung von Graphen Oxid und thermisch reduziertes Graphen Oxid schematisch aufgeführt.

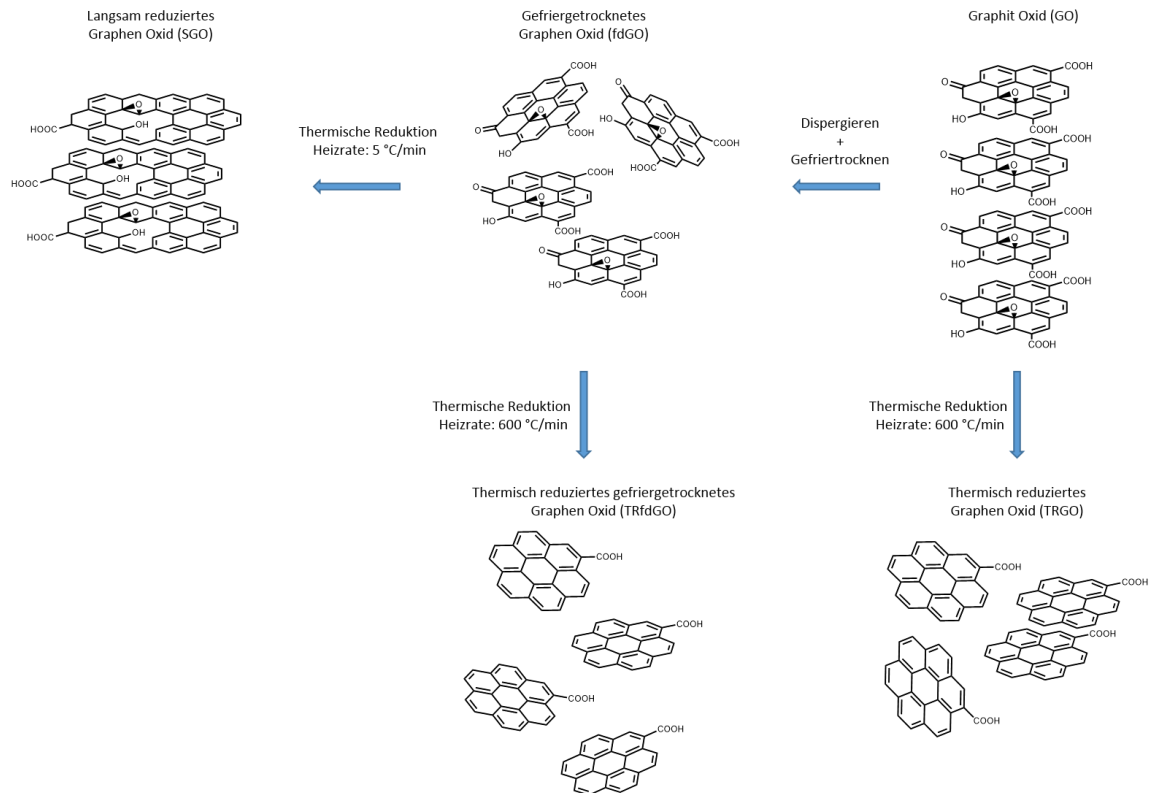


Abbildung 6-1: Schematische Übersicht über die Herstellung von Graphit Oxid, gefriergetrocknetes Graphen Oxid, thermisch-reduziertes Graphen Oxid und thermisch-reduziertes-gefriergetrocknetes Graphen Oxid

6.1.1 Graphen Oxid Synthese

Graphen Oxid wurde wie in 4.1.1 beschrieben dargestellt. Die Reaktionsmischung wies eine violette Färbung auf. Die Färbung ist charakteristisch für das verwendete Kaliumpermanganat. Nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid verfärbte sich das Reaktionsgemisch gelb. Am Gefäßboden setzten sich Graphen Oxid Partikel ab. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Färbungen sind in Abbildung 6-2 Fotografien des Reaktionsgefäßes vor und nach Zugabe von Wasserstoffperoxid aufgeführt.



Abbildung 6-2: Fotografie der Reaktionsapparatur. Links: Reaktionsmischung des Improved hummers Verfahrens. Rechts: Reaktionsmischung nach Zugabe von Eis und Wasserstoffperoxid.

Um den Einfluss auf die Eigenschaften von Graphit Oxid (GO) zu untersuchen, wurden Graphit Oxid mit variierten Reaktionszeiten (6 h, 12 h, 24 h und 120 h) hergestellt. Von den unterschiedlichen Graphen Oxiden wurde die Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionszeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-3 und Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Übersicht über die relative Ausbeute der Graphit Oxid proben mit unterschiedlichen Oxidationszeiten.

Reaktionszeit	Mittelwert relative Ausbeute
[h]	[%]
6	30.5
12	37.4
24	82.3
120	94.4

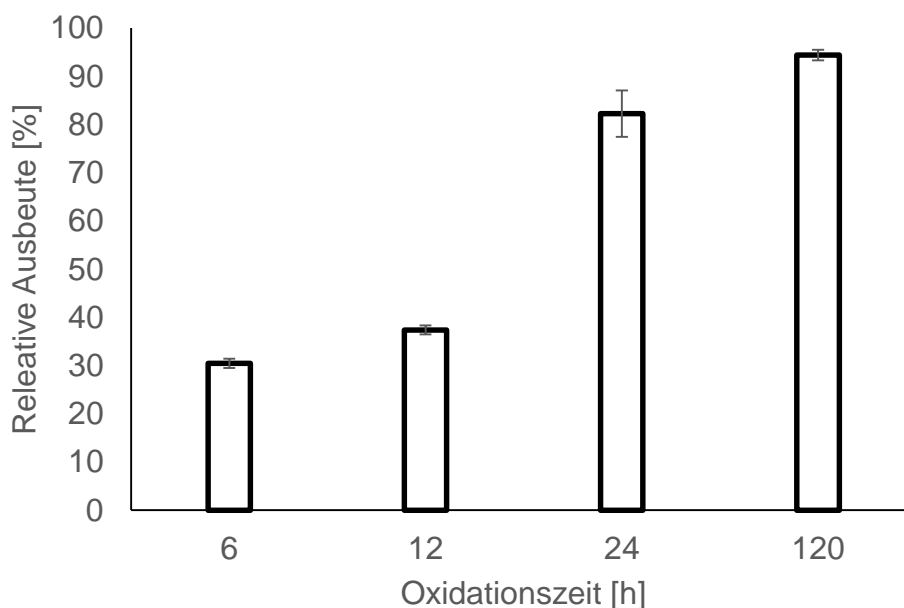


Abbildung 6-3: Auftragung der relativen Ausbeute in Abhängigkeit der Oxidationszeit des Improved Hummers Verfahrens

Anhand von Abbildung 6-3 und Tabelle 6-1 ist zu erkennen, dass die relative Ausbeute von Graphit Oxid mit steigender Reaktionszeit ansteigt. Der Grund für den Anstieg ist die Aufarbeitung des Graphen Oxids. Direkt nach der Oxidation wird das Reaktionsgemisch gesiebt und durch eine P0-Glasfilterfritte gefiltert. Bei einer Oxidationszeit von 6 h bzw. 12 h befindet sich noch unreaktiertes Graphit in der Fritte. Bei den Oxidationszeiten von 24 h und 120 h konnte kaum unreaktiertes Graphit in der Fritte beobachtet werden. Mit steigender Oxidationszeit wird das resultierende Produkt besser dispergierbar, welches mit weniger Verlust beim Aufarbeiten verbunden ist [114].

Tabelle 6-2: pH-Werte des Zentrifugats der jeweiligen Waschschrte.

Waschschritt	0	1	2	3	4	5	6	7	8
pH-Wert	1,4	2,0	2,4	3,1	4,2	5,3	6,3	6,8	7,0

Des Weiteren wurde die Aufreinigung angepasst. In der originalen Vorschrift sind zwei Waschvorgänge mit der Reihenfolge Salzsäure-Ethanol-Wasser vorgeschrieben. Um ein reineres Produkt zu erhalten, wurden zu der vorgeschriebenen Aufreinigung um acht wechselnde Wasser-Ethanol Reinigungsschritte erweitert. Dabei wurde von jedem Wasserreinigungsschritt der pH-Wert gemessen. Die resultierenden pH-Werte sind in Tabelle 6-2 aufgeführt. Anhand von Tabelle 6-2 ist

zu erkennen, dass durch die zusätzlichen Reinigungsschritte der Salzgehalt des Graphen Oxids gesenkt werden konnte.

Tabelle 6-3: Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoffanteil aus der Elementaranalyse der Graphit Oxide mit den Oxidationszeiten 6 h, 12 h, 24 h und 120 h.

Oxidationszeit	C-anteil	σ (C-Anteil)	O-anteil	σ (O-Anteil)	H-anteil	σ (H-Anteil)
[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
6	45.3	0.6	51.9	0.5	2.9	0.1
12	45.1	0.7	52.2	0.7	2.7	0.0
24	44.2	0.0	52.9	0.2	3.0	0.2
120	43.2	0.1	54.1	0.2	2.7	0.1

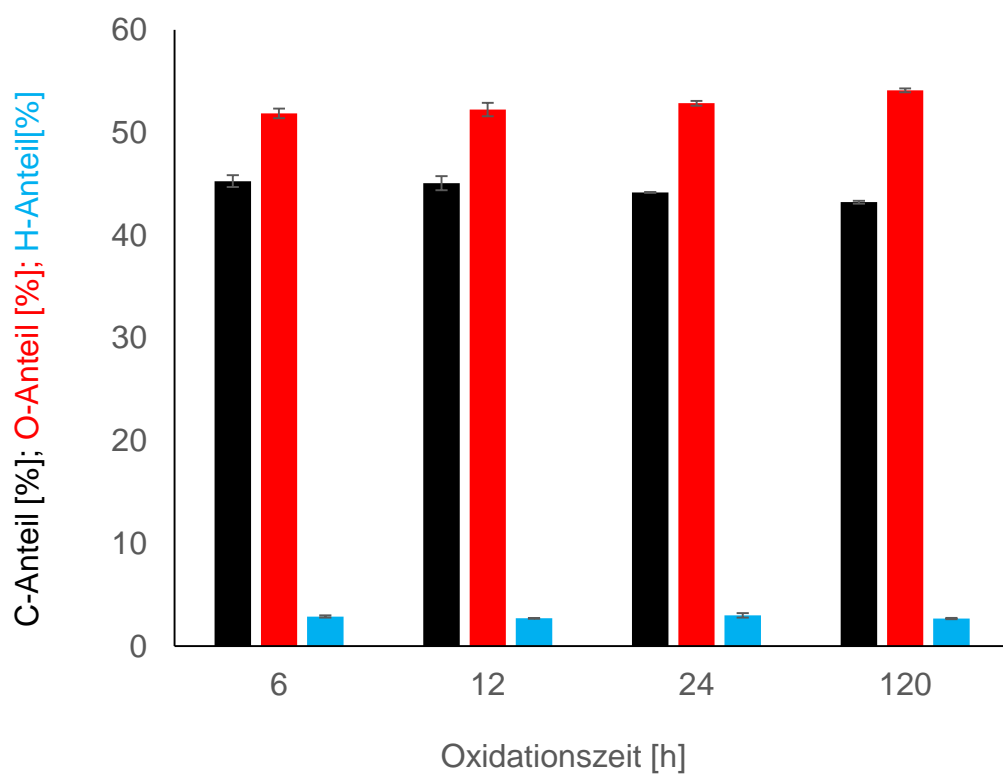


Abbildung 6-4: Elementaranalyse der Graphen Oxide mit den Oxidationszeiten 6 h, 12 h, 24 h und 120 h. Schwarzer Balken Kohlenstoffanteil, roter Balken Sauerstoffanteil und blauer Balken Wasserstoffanteil.

Zudem wurde der Einfluss der Reaktionszeit des *Improved Hummers* Verfahrens auf die Zusammensetzung der Graphen Oxid Partikel mittels Elementaranalyse untersucht. Dabei konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen den Graphen Oxiden mit unterschiedlichen Oxidationszeiten festgestellt werden. Der Unterschied zwischen einer Oxidationszeit von 6 h und 120 h beträgt ca. 2 %. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Abbildung 6-4 und Tabelle 6-3 aufgeführt.

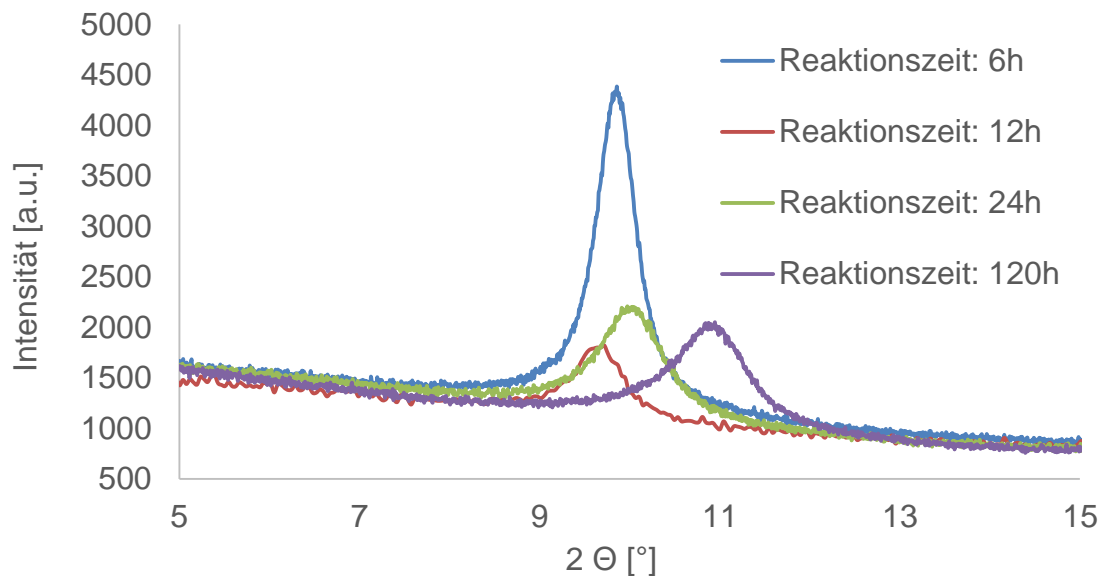


Abbildung 6-5: XRD-Spektren der Graphen Oxide mit den Oxidationszeiten: 6 h (blau), 12 h (rot), 24 h (grün) und 120 h (violett)

Neben den Untersuchungen mittels Elementaranalyse wurde der Einfluss der Reaktionszeit auf die Partikeleigenschaften mittels XRD untersucht. Mit XRD kann der Abstand zwischen den einzelnen Schichten im Graphit Oxid bestimmt werden und somit Rückschlüsse auf die Funktionalisierung und Exfolierungsqualität getroffen werden. In Abbildung 6-5 sind die XRD Spektren der Graphit Oxid Proben, die sich in den Oxidationszeiten unterscheiden, aufgeführt.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Mit d , dem Abstand der parallelen Gitterebenen, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, n , der Beugungsordnung und θ dem Braggwinkel.

Die Schichtabstände können durch die Bragg Gleichung berechnet werden. Die charakteristischen Reflexe für das d-spacing im Graphit Oxid und die daraus resultierenden Schichtabstände sind in Tabelle 6-4 aufgeführt.

Tabelle 6-4: Vergleich der Schichtenabstände und der Halbwertsbreite der Graphen Oxide mit unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Reaktionszeit	Reflex	Schichtabstand	Halbwertsbreite
[h]	[°]	[Å]	[°]
6	9,8	4,4	0,5
12	10,0	4,3	0,6
24	10,2	4,3	0,7
120	10,9	4,0	0,8

Anhand von Tabelle 6-4 und Abbildung 6-5 ist zu erkennen, dass das d-spacing im Graphitoxid mit steigender Reaktionszeiten zu größeren Winkeln verschoben wird. Die gemessene Verschiebung im XRD resultiert aus einer Veränderung der Kristallstruktur im Graphitoxid.

Zudem kann aus Tabelle 6-4 und Abbildung 6-5 entnommen werden, dass die Halbwertsbreite der Reflexe mit steigender Oxidationszeit zunehmen. Die Halbwertsbreite ist ein Maß für die Kristallitgröße. Durch die steigende Oxidationszeit werden die Kristallite kleiner. Eine denkbare Möglichkeit ist, dass die Graphen Oxidschichten durch die steigende Oxidationszeit kleiner werden.

Mit steigende Oxidationszeit werden die funktionellen Gruppen weiter zu CO_2 oxidiert und die Partikel dadurch verkleinert. Kleinere Partikel können dichter gepackt werden, wodurch der gemessene Schichtenabstand kleiner wird [115].

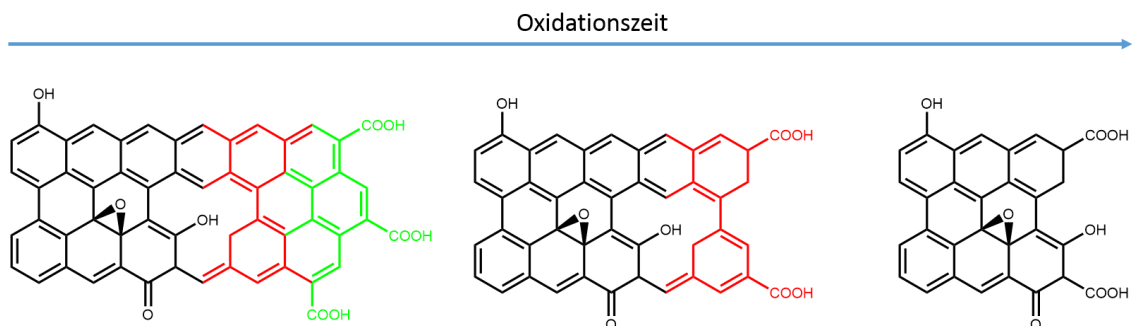


Abbildung 6-6: Schematische Darstellung des Einflusses der Oxidationszeit auf die Partikelgröße von Graphen Oxid.

Die Oxidationszeit bewirkt eine Verkleinerung der Kristallite, die mittels des XRD's gemessen werden konnten. Die Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Graphitoxids sind geringfügig. Der Sauerstoffgehalt steigt beim Vergleich der Oxidationszeiten von 6 h auf 120 h um ca. 2 %. Zudem steigt die relative Ausbeute mit steigender Oxidationszeit. Die geringfügigen Auswirkungen der Oxidationszeit auf die Eigenschaften der Graphen Oxid Partikel, sind durch die intensive Aufreinigung zu erklären. Für weitere Versuche wurde sich auf Graphitoxid mit einer Oxidationszeit von 24 h festgelegt.

6.1.2 Graphen Oxid Trocknung

Als Ausgangsmaterial für die Graphen Oxid Dispersion wurde Graphit Oxid (GO) verwendet, welches mit dem *Improved Hummers* Verfahren für 24 h oxidiert wurde. Graphen Oxid konnten durch simple Ultraschall Behandlung von Graphit Oxid in wässrige Dispersionen überführt werden. Der Festkörpergehalt der resultierenden Dispersion betrug 2 % und wurde durch Wiegen des gefriergetrockneten Graphen Oxids bestimmt. Um die Güte der Dispersion zu überprüfen, wurden die Dispersionen mittels Zetapotentialmessungen untersucht.

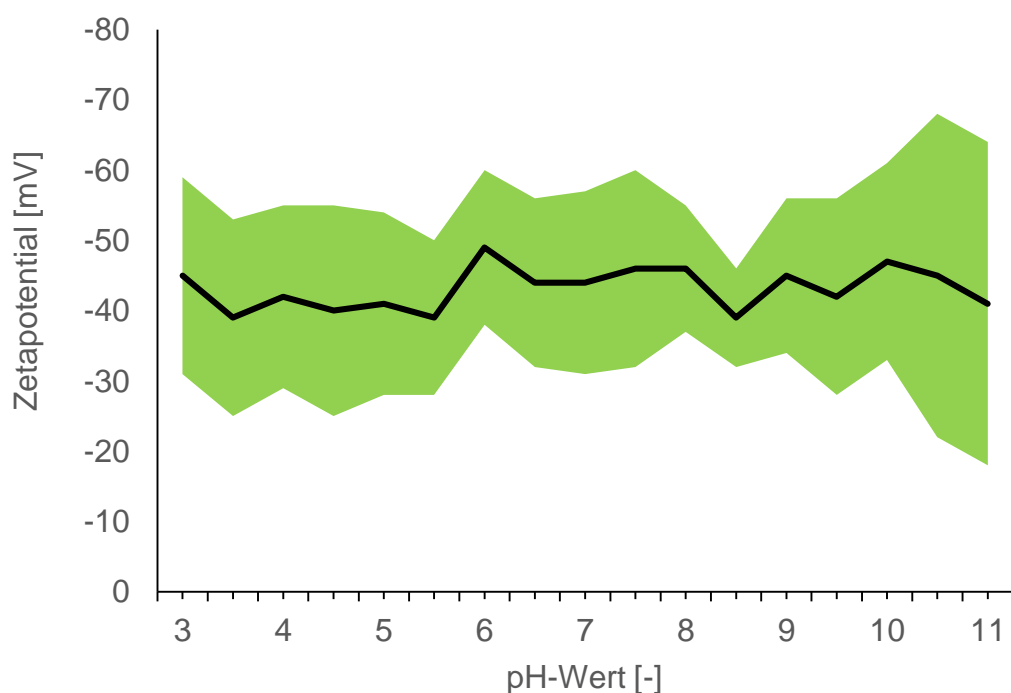


Abbildung 6-7: *pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen der hergestellten Graphen Oxid Dispersion. Die Standardabweichung wird durch die grüne Fläche repräsentiert.*

Bei der Dispergierung des Graphit Oxids wird die Kristallstruktur aufgebrochen. Durch das Aufbrechen der Kristallstruktur liegen die Graphen Oxidlagen einzeln vor. Um diesen Zustand auch im trockenen Zustand zu erhalten, wurde die Dispersionen gefriertrocknet. Um die Exfolierung durch das Dispergieren besser zu verdeutlichen, sind in Abbildung 6-8 ein Kryobrush eines dünnen Graphen Oxid Films und gefriergetrocknetes Graphen Oxid aufgeführt.

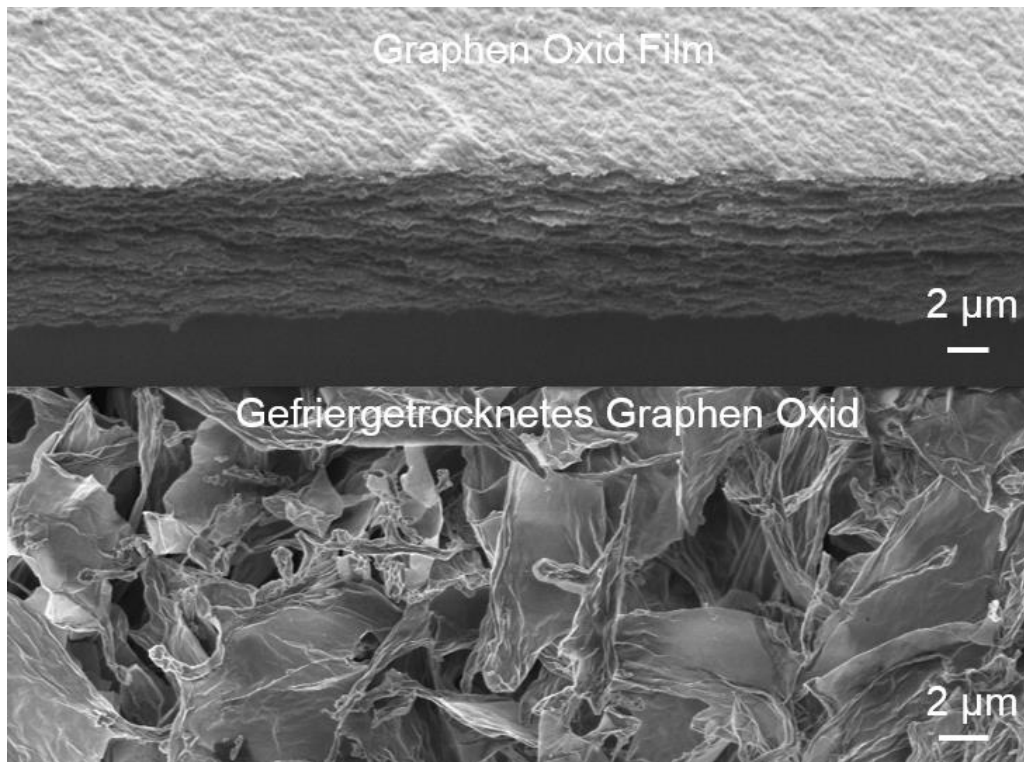


Abbildung 6-8: REM-Bilder von Graphen Oxid-Film (oben) und Gefriergetrockneten Graphen Oxid (unten)

Zudem wurde das gefriergetrocknete Graphen Oxid mit einem Pulverdiffraktometer und einem Röntgendiffraktometer analysiert. Die schaumartige Struktur streut das Messsignal zu stark, wodurch das Streusignal der Probe überdeckt wird. Durch die Scherer Geometrie beim Pulverdiffraktometrie konnten auch stark streuende Graphen Oxid Probe vermessen werden.

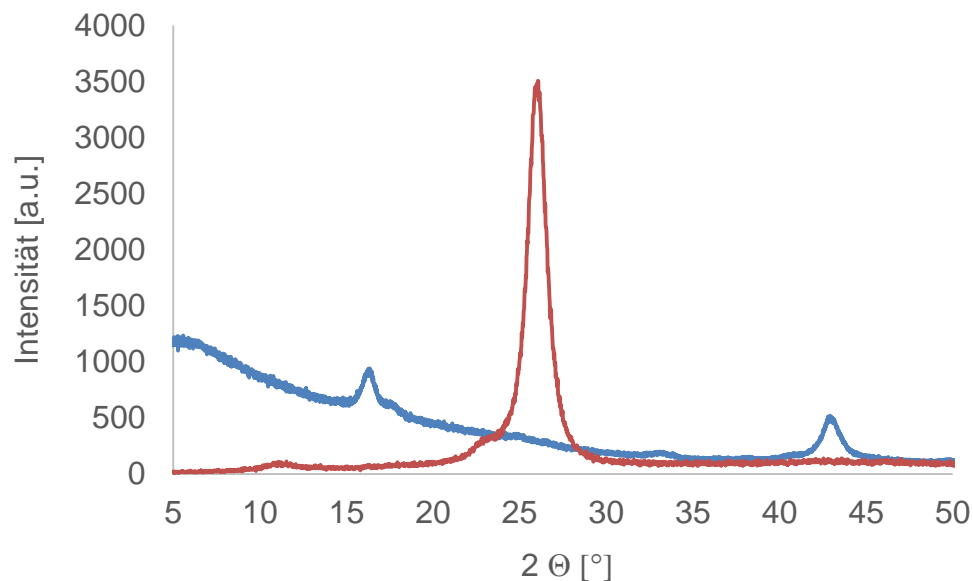


Abbildung 6-9: Vergleich zwischen der Messung von gefriergetrockneten Graphen Oxid mittels Röntgen Pulverdiffraktometrie (XRPD)(rot) und Röntgen Diffraktometrie (XRD)(blau)

In Abbildung 6-9 sind die Messungen von gefriergetrocknetem Graphen Oxid mit einer Pulverdiffraktometer und einem Diffraktometer gegenübergestellt. Im Spektrum des Pulverdiffraktometers ist der graphitisierte Anteil des Graphit Oxids bei $26,1^\circ$ [49] Grad deutlich zu erkennen. Zudem kann der für Graphit Oxid typische Reflex bei $10,1^\circ$ [75] detektiert werden. Im Gegensatz dazu ist im Spektrum des Diffraktometers nur die Mylar-Folie zu erkennen, die benutzt wurde um die Probe zu fixieren.

6.1.3 Einfluss Reduktionstemperatur

Der Einfluss des Prozessparameters der Reduktionstemperatur bei der Herstellung von thermisch reduzierten Graphen Oxid wurde anhand von gefriergetrocknetem Graphen Oxid untersucht. Die Reduktion wurde wie in 4.1.3 beschrieben durchgeführt. Der Einfluss des Parameters Reduktionstemperatur wird bei einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ untersucht. Als Zieltemperaturen wurden 300°C , 600°C und 900°C gewählt. Die Zusammensetzungen der resultierenden thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben wurden mittels Elementaranalyse untersucht und befinden sich in Abbildung 6-10.

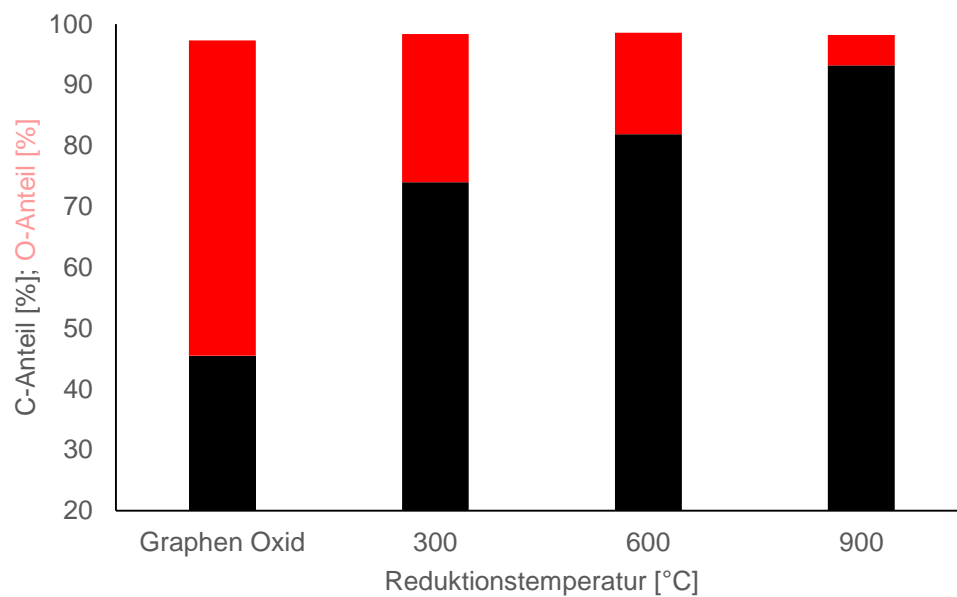


Abbildung 6-10: *Ergebnisse der Elementaranalyse von thermisch reduziertem Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 300 °C, 600 °C und 900 °C*

Wie zu erwarten, weist Graphen Oxid den höchsten Sauerstoffgehalt auf. Mit steigender Reduktionstemperatur sinkt der Sauerstoffanteil bzw. steigt der Kohlenstoffgehalt. Bei einer Reduktionstemperatur von 900 °C sind nur noch 5 % Sauerstoff vorhanden.

In Hinblick auf das Gesamtziel, Graphen Nanokomposite herzustellen, stellt die Exfolierungsgüte der Proben eine interessantere Zielgröße dar. Daher wurde der Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Morphologie der thermisch reduzierten Graphen Oxid proben mittels XRPD und REM-Analytik untersucht. In Abbildung 6-11 sind die REM Aufnahmen und in Abbildung 6-12 die XRPD Spektren von Graphen Oxid und thermisch reduziertem Graphen Oxid bei Reduktionstemperaturen von 300 °C-900 °C aufgeführt.

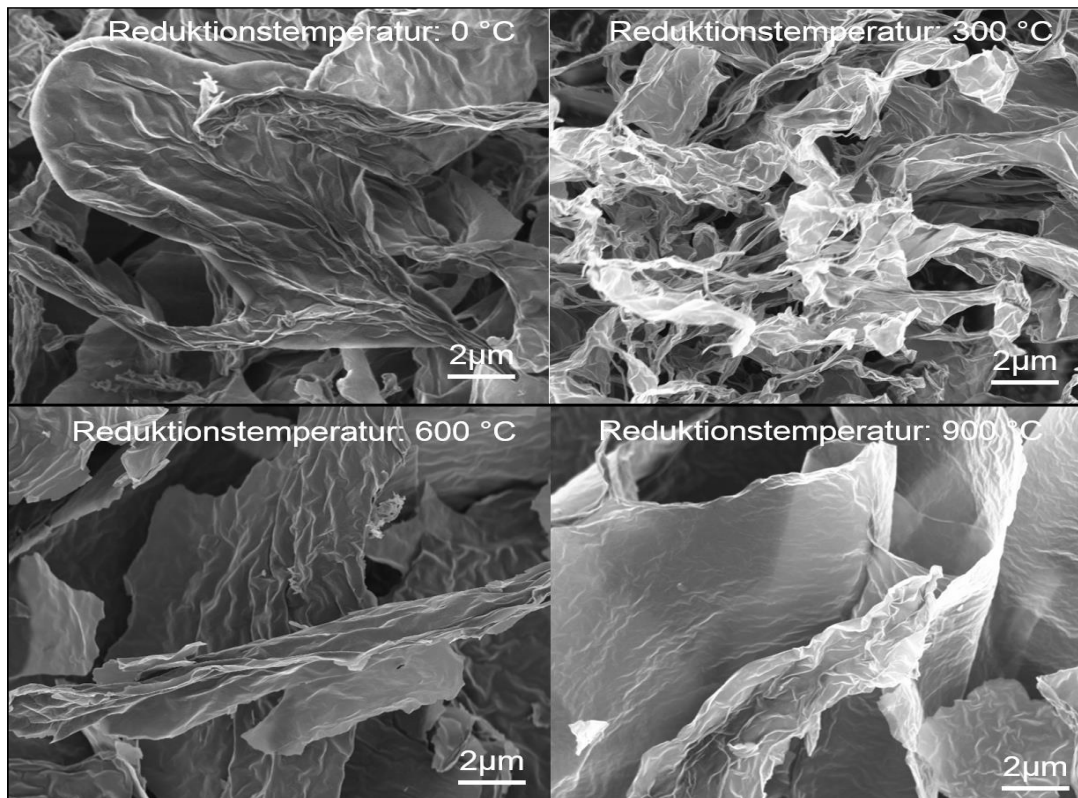


Abbildung 6-11: REM Aufnahmen von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (oben links), und thermisch reduziertem Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 300 °C (oben rechts), 600 °C (unten links) und 900 °C (unten rechts)

Anhand der REM-Bilder ist zu erkennen, dass mit zunehmender Reduktionstemperatur die Partikel im Graphen geglättet werden. Das Ausgangsmaterial Graphen Oxid weist eine stark gewinkelte Struktur auf. Die einzelnen Graphen Oxid Partikel wirken weich und flexibel. Mit zunehmender Reduktionstemperatur wirken die Partikel weniger gewinkelt und erscheinen zunehmend steifer. Bei einer Reduktionstemperatur von 900 °C sind die einzelnen Partikel elektronentransparent.

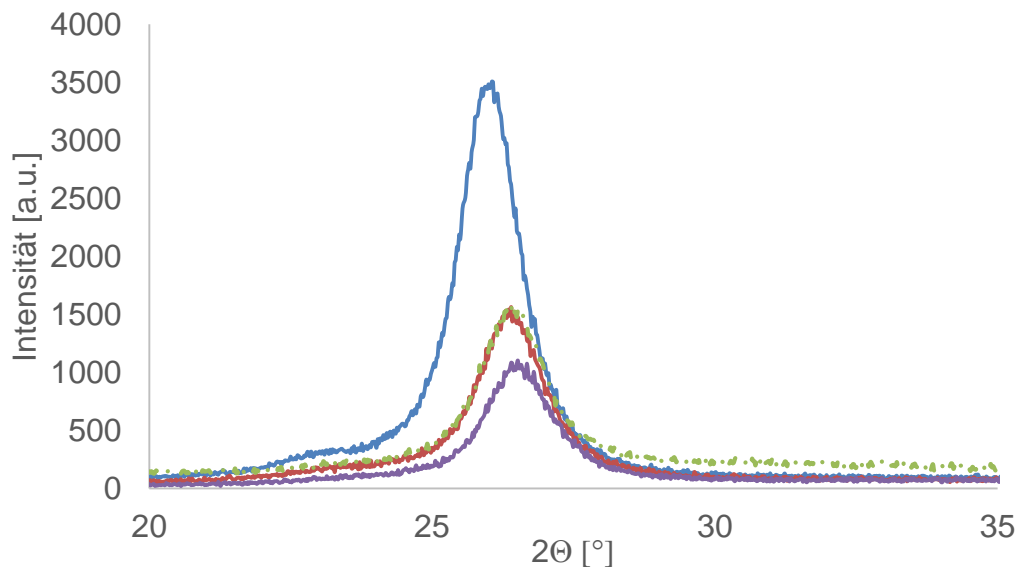


Abbildung 6-12: XRPD-Spektren der thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben mit einer Heizrate von 5°C/min und Reduktionstemperaturen von 0°C(blau), 300 °C(rot), 600 °C(grün), 900 °C (violett).

Anhand des Vergleichs der XRPD Spektren ist zu erkennen, dass der charakteristische Graphitisierungspeak bei 26 ° mit steigender Reduktionstemperatur zu größeren Winkeln bzw. kleineren Schichtabständen verschoben wird [116]. Die Verkleinerung der Schichtabstände kann dadurch erklärt werden, dass die Reduktion aufgrund der geringen Heizrate langsam abläuft. Durch die Reduktion mit einer geringen Heizrate können die frei werdenden Reduktionsprodukte aus den geweiteten Integallerien hinausdiffundieren wodurch der nötige Druck für die Exfolierung nicht aufgebaut werden kann [27,28].

Die niedrige Heizrate führt dazu, dass die Graphen Oxid Partikel in die Graphitstruktur reagglomerieren. Um das Reagglomerationsverhalten zu untersuchen, wurde die spezifischen Oberflächen der thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben mit variierter Reduktionstemperatur (300°C-900°C) mittels N₂-Physiosorptionsmessungen bestimmt. Die Physiosorptionsmessungen des gefriergetrockneten Graphen Oxids und thermisch reduzierten Graphen Oxids mit Reduktionstemperaturen von 300 °C bis 900 °C befinden sich in Abbildung 6-13.

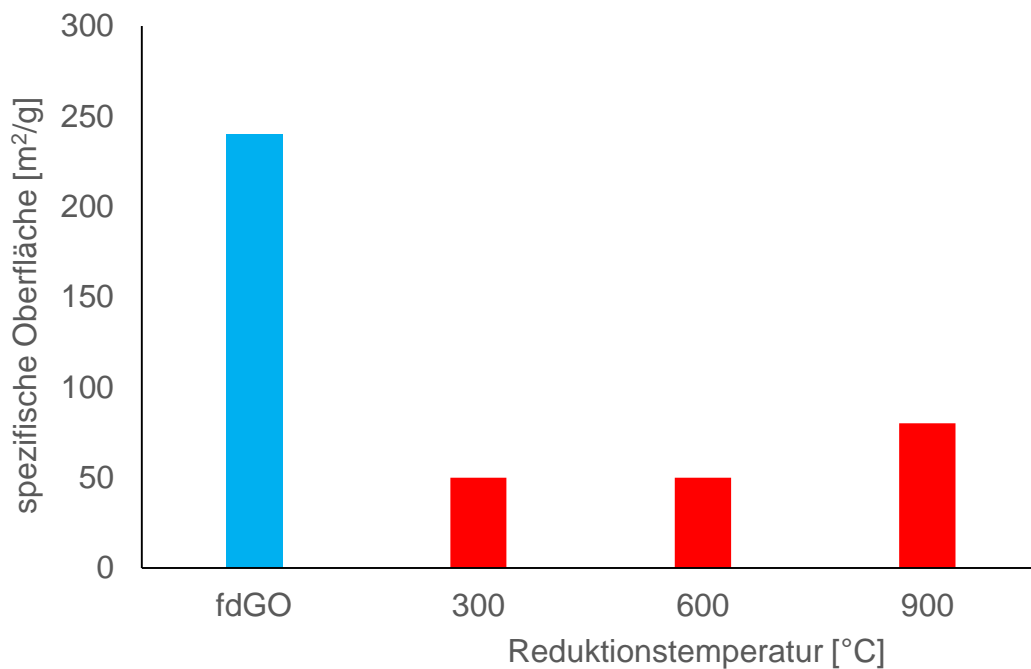


Abbildung 6-13: Ergebnisse der Physisorption der thermisch Reduzierten Graphen Oxid Proben mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 0 °C, 300 °C, 600 °C und 900 °C

Anhand von Abbildung 6-13 ist zu erkennen, dass durch die thermische Reduktion von Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C/min die spezifische Oberfläche sinkt. Wodurch die Annahme des Reagglomerierens bestätigt wurde. Innerhalb des gewählten Temperaturintervalls kann anhand der Physisorptions-Messungen kein Zusammenhang zwischen Reduktionstemperatur und spezifischer Oberfläche festgestellt werden.

Als weitere Charakterisierungsmethode für die Graphen Oxid Partikel mit unterschiedlichen Reduktionstemperaturen wurde die Raman Spektroskopie verwendet. Die Raman-Spektroskopie eignet sich gut für die Untersuchung der Kristallstruktur von Graphen und Graphen Oxid. Dabei werden Störungen und Defekte der Kristallstruktur detektiert. Dazu wird das Intensitätsverhältnis zwischen dem durch Störung verursachten D-Band und G-Band (I_D/I_G) verwendet [77,78].

Die D-Bande ist ein Maß für die Defekte in der Graphen Struktur. Im Graphit und idealen Graphen sind kaum Defekte vorhanden, wodurch die D-Bande schwach ausgeprägt ist. Wenn die D-Band stark ausgeprägt ist, sind viele Defekte im Material vorhanden. Die G-Bande stellt die in-plane Schwingung der sp^2 -Atome dar und ist für ideales Graphen und Graphit stark ausgeprägt [77].

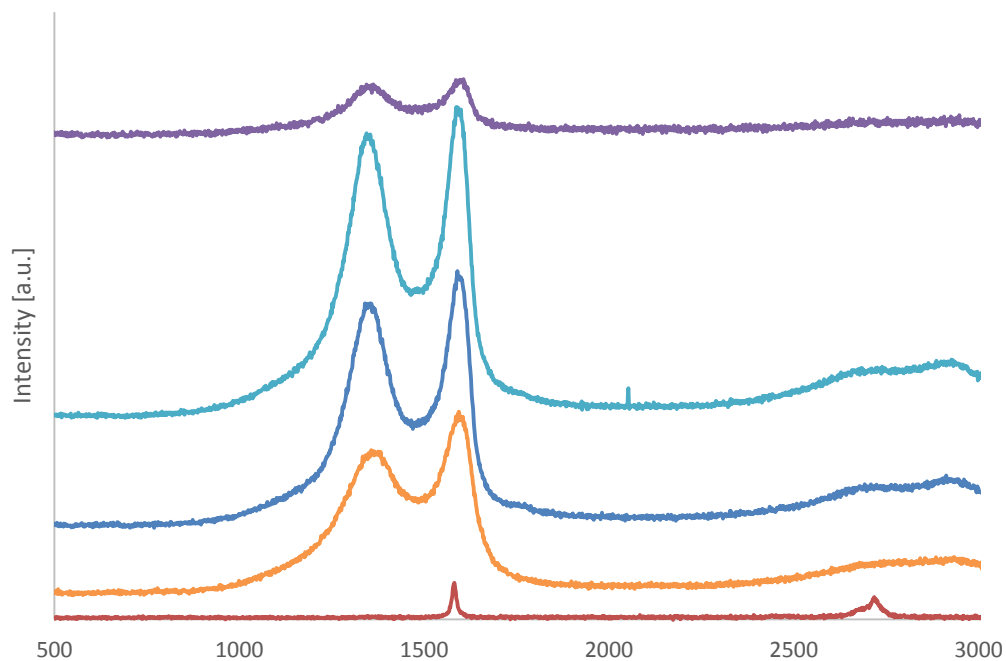


Abbildung 6-14: Raman Spektren von thermisch reduzierten Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5 °C/min und Reduktionstemperaturen von 0°C (violett), 300 °C (blau), 600 °C (blau), 900 °C (orange) und Graphit (rot)

Anhand von Abbildung 6-14 und Tabelle 6-5 ist zu erkennen, dass durch die Raman-Spektroskopie zwischen gefriergetrocknetem Graphen Oxid und thermisch reduzierten Graphen Oxid mit den Reduktionstemperaturen 300 °C und 600 °C kein Unterschied anhand des I_D/I_G festgestellt werden kann. Das bedeutet, dass in den Materialien ein ähnlicher Defektzustand vorliegt. Lediglich bei einer Reduktionstemperatur von 900 °C ist ein Unterschied zu gefriergetrockneten Graphen Oxid zu erkennen. Im Vergleich zum gefriergetrocknetem Graphen Oxid sind die thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben um eine Wellenzahl von ca. 10 cm^{-1} verschoben, welches bestätigt, dass die chemische Umgebung der sp^2 Kohlenstoffatome im Graphen Oxid durch die Reduktion verändert wird.

Tabelle 6-5: Intensitäten der D und G Bande und deren Verhältnisse der Proben: Graphit, Graphen Oxid, thermisch reduziertes Graphen Oxid mit einer Heizrate 5°C und Reduktionstemperaturen von 300 °C, 600 °C, 900 °C

Probe	Reduktions- temperatur	ν_D	I_D	ν_G	I_G	I_D/I_G
	[°C]	[cm ⁻¹]	[-]	[cm ⁻¹]	[-]	[-]
Graphit	0	[-]	98	1581	1084	0.09
GO	0	1356	7104	1605	7829	0.91
LRGO300	300	1348	9308	1595	10065	0.92
LRGO600	600	1354	7350	1596	8150	0.90
LRGO900	900	1368	4915	1596	5901	0.83

Anhand der Ergebnisse der XRPD-Messungen, der Elementaranalyse, der REM-Analyse, der Raman-Spektroskopie und den Physiosorptionsmessungen kann der Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Graphen Oxid Partikel als kontrollierte Graphitisierung des gefriergetrockneten Graphen Oxid bezeichnet werden. Der Vorgang der Graphitisierung ist bei dem Herstellungsprozess von Carbonfasern bekannt und kann bei den Graphen Oxid Partikeln durch eine Kombination aus Reagglomeration und „Partikelglättung“ wahrgenommen werden. Die Vorgänge bei einer Reduktion sind in Abbildung 6-15 schematisch aufgeführt.

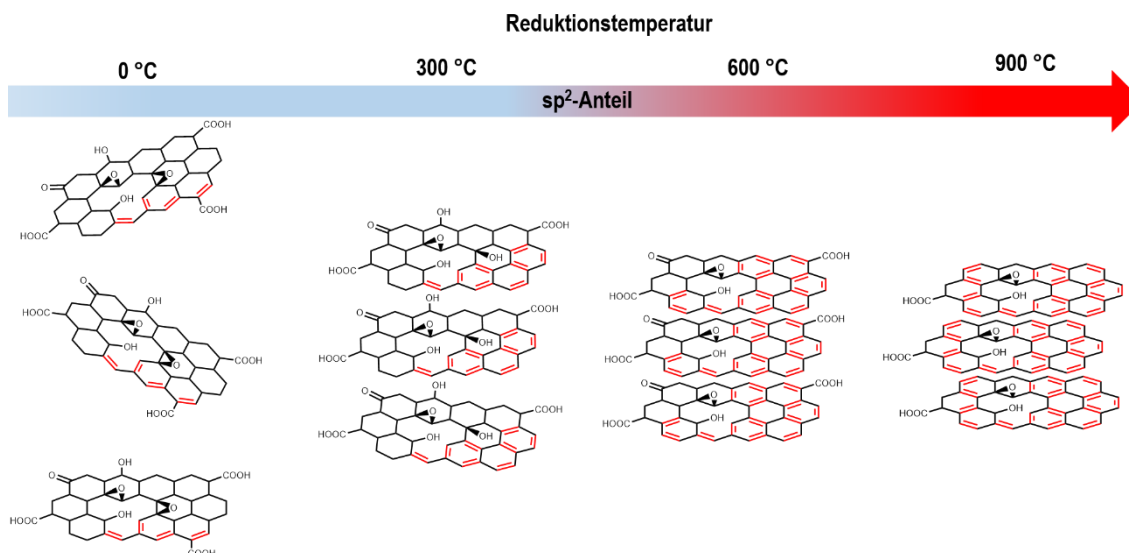


Abbildung 6-15: Schematische Darstellung des Einflusses der Reduktionstemperatur auf gefriergetrockneten Graphen Oxid.

Das Gefriertrocknen der Graphen Oxid Dispersionen kann als eine Art Vororganisation des Graphitoxids aufgefasst werden. Um zu untersuchen, welche Auswirkungen die Vororganisation auf die Reduktion hat, wurde Graphit Oxid ohne Gefriertrocknung mit einer Heizrate von 5 °C/min reduziert. Während der Reduktion explodiert die Probe und verteilt sich unkontrolliert in den Röhrenofen. Das verbleibende Material wurde mittels REM analysiert. Zum besseren Vergleich sind in Abbildung 6-16 die REM Bilder von zwei thermisch reduzierten Graphen Oxiden gezeigt, die sich nur durch die Vororganisation unterscheiden. Für beide Proben wurden die Heizrate von 5 °C/min und eine Reduktionstemperatur von 600 °C gewählt.

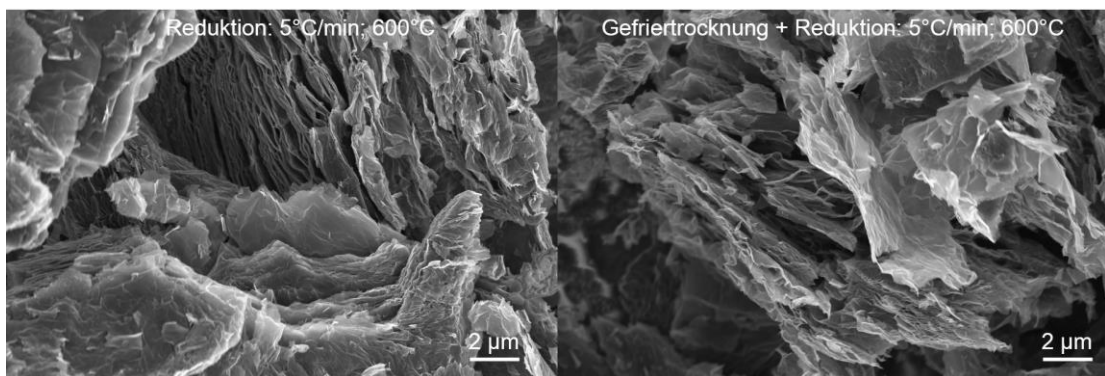


Abbildung 6-16: REM-Aufnahmen von thermisch reduzierten Graphen Oxid mit einer Heizrate von 5°C und einer Reduktionstemperatur von 600 °C. Links: Ohne Gefriertrocknung; Rechts: Mit Gefriertrocknung

Beim Vergleich der REM Aufnahmen der thermisch reduzierten Graphen Oxiden, welche sich durch die Vororganisation unterscheiden, sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Wird die Reduktion von Graphen Oxid ohne Vororganisation mit einer langsamen Heizrate (5 °C/min) durchgeführt, findet nahezu keine Exfolierung statt. Aufgrund der unkontrollierten Reaktion und dem schlechten Exfolierungsergebnis wurde diese Reduktionsmethode nicht weiter verfolgt.

6.1.4 Einfluss Heizrate

In dem vorherigen Kapitel wurde der Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Morphologie von thermisch reduziertem Graphen Oxid untersucht. Bisher wurde ausschließlich mit einer Heizrate von 5 °C/min gearbeitet. Die Reduktion mit einer „schnellen“ Heizrate wurde wie in 4.1.4 beschrieben durchgeführt. Um zu überprüfen, welche Heizrate erreicht wurde, wurde die Kolbentemperatur mittels Wärmebildkamera nach einer Verweilzeit von einer Minute bei 600 °C gemessen. Die

Aufnahme der Wärmebildkamera befindet sich im Anhang A1.1. In Tabelle 6-6 sind die Ergebnisse der Temperaturmessung aufgeführt.

Tabelle 6-6: *Ergebnisse für die Bestimmung der Heizrate der Reduktion mit einer Reduktionstemperatur von 600 °C und einer Verweilzeit von 1 min.*

Starttemperatur	Endtemperatur	Verweilzeit	Heizrate
[°C]	[°C]	[min]	[°C/min]
20	540	1	520

Die Verweilzeit der Reduktion mit der Heizrate von 520 °C/min betrug 1 min. Um die erzielte Reduktionsqualität zu überprüfen, wurde sowohl das gefriergetrocknete Graphen Oxid (fdGO) als auch das thermisch reduzierte Graphen Oxid (TRGO), welches mit einer Heizrate von 520 °C/min reduziert wurde, mittels XPS untersucht. In Abbildung 6-17 ist das C1s Spektrum und das O1s Spektrum von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) und thermisch reduziertem Graphen-Oxid (TRGO) aufgeführt. In Tabelle 6-7 ist die Position der Peaks, die Halbwertsbreite (FWHM) und das Verhältnis von C:O aufgeführt.

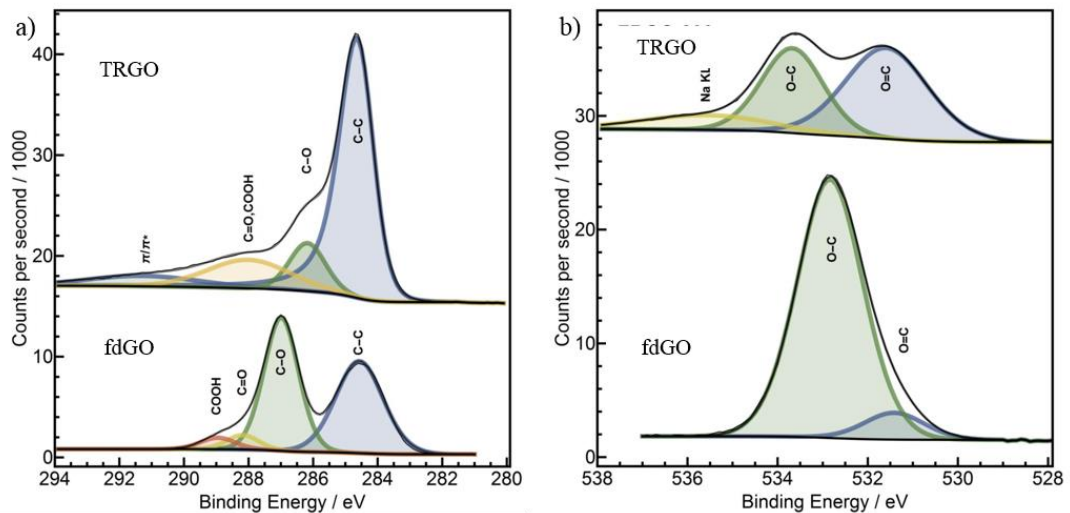


Abbildung 6-17: *XPS-Spektren von thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO). a): C1s-Spektrum; b): O1s-Spektrum.*

Tabelle 6-7: Peakzuordnung der XPS-Spektren und Kohlenstoff-Sauerstoffverhältnis der Referenz (HOPG), gefriergetrocknetes Graphen Oxid (fdGO) und thermisch reduziertes Graphen Oxid (TRGO).

Sample	Peak	Position	FWHM	C:O
[-]	[-]	[eV]	[eV]	[-]
Referenz HOPG	O 1s	-	-	1:0
	C 1s	284.2	0.63	
	π/π^*	290.9	4	
fdGO	O 1s	532.9	1.78	2.2:1
	C 1s	287	1.36	
	π/π^*	-	-	
TRGO	O 1s	533.5	3.99	4.5:1
	C 1s	284.7	1.34	
	π/π^*	291.2	4.1	

Anhand von den C1s und O1s Elementspektren von fdGO in Abbildung 6-17a) ist ein symmetrischer Peak für C-C Bindungen zu erkennen. Das bedeutet, dass die sp^3 - C-C Bindungen in fdGO gegenüber den sp^2 -C-C Bindungen überwiegen. Aus dem O 1s-Spektren von fdGO in Abbildung 6-17b) ist ersichtlich, dass die Menge an einfach gebundenem Sauerstoff (Hydroxylgruppen) 10-mal höher ist, als die Menge an Carboxylgruppen und doppelt gebundenem Sauerstoff.

Das C 1s-Elementspektrum von TRGO in Abbildung 6-17a) zeigt einen asymmetrischen Peak für die C-C-Bindungen. Die Asymmetrie und der π/π^* -Peak weisen auf eine hauptsächlich aromatische sp^2 -Bindung von C-C hin. Carboxy- und Carbonylbindungen können nicht eindeutig identifiziert werden, sodass der Peak der Gruppen zu einem breiten Summationspeak zusammengefasst wurde. Das Verhältnis von einfach gebundenem Sauerstoff zu Carboxyl- und Carbonylsauerstoff liegt in etwa bei 1:1. Das O 1s-Spektrum von thermisch reduziertem Graphen Oxid in Abbildung 6-17b) zeigt einen Peak bei 535,6 eV, der dem Na KLL Signal zugeordnet werden kann. Das Na KLL-Signal ist dem Präparationsverfahren der Probe geschuldet (siehe 5.10) und resultiert durch die Verwendung von Natriumwasserglas. Beim Vergleich von thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) mit gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) ist die Konzentration an oxidierten Kohlenstoffatomen in TRGO deutlich geringer. Zudem

wird das Verhältnis C-O/C=O bei TRGO im Vergleich zu fdGO signifikant verringert.

Bereits im vorherigen Kapitel (6.1.3) konnte gezeigt werden, dass der Trocknungsprozess einen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie ausübt. Um den Einfluss der Vororganisation bei der Reduktion mit einer schnellen Heizrate zu überprüfen, wurde gefriergetrocknetes Graphen Oxid mit einer Heizrate von 520 °C/min reduziert. Um zu überprüfen ob ein Unterschied zwischen thermisch-reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertem gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) besteht, wurden beide mittels Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduzierten gefriergetrocknetem Graphen Oxid (TRfdGO) und thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) sind in Abbildung 6-18 und Tabelle 6-8 aufgeführt.

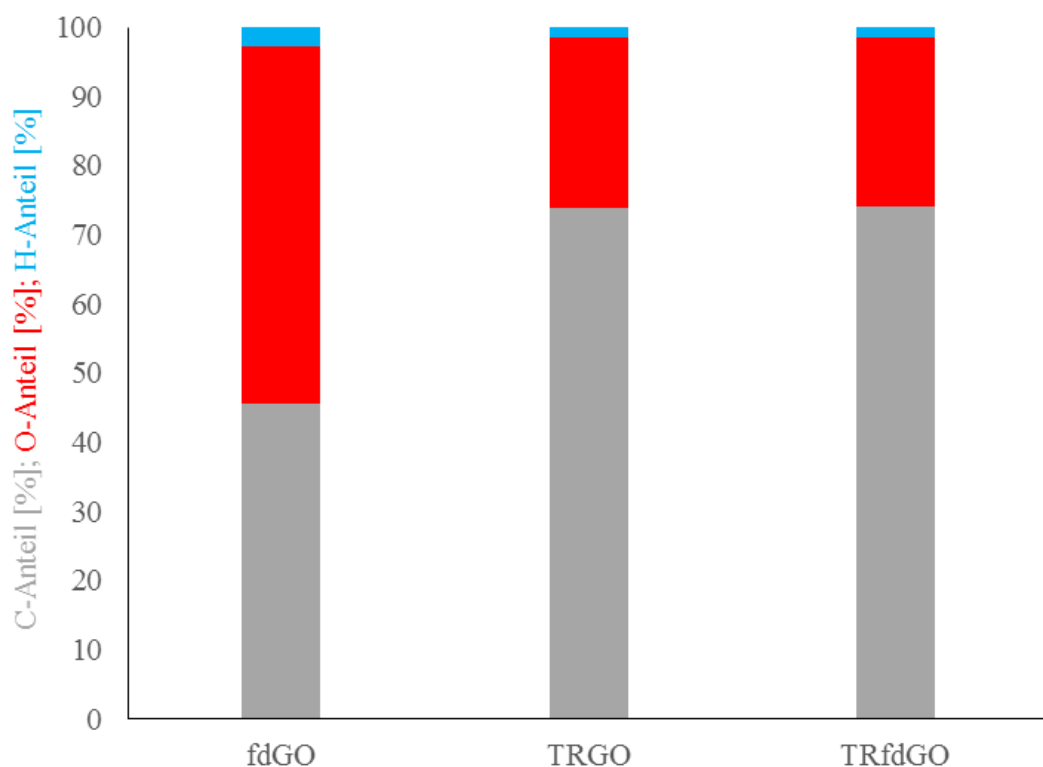


Abbildung 6-18: Elementaranalyse von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid.

Tabelle 6-8: Detaillierte Übersicht über die Ergebnisse der Elementaranalyse von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO)

Probe	C [m-%]	σ [%]	O[m-%]	σ [%]	H[m-%]	σ [%]
fdGO	45.5	0.3	51.8	0.1	2.7	0.2
TRGO	74.0	0.4	24.5	0.5	1.5	0.1
TRfdGO	74.2	0.3	24.3	0.2	1.5	0.0

Anhand von Abbildung 6-18 und Tabelle 6-8 ist zu erkennen, dass zwischen den Proben TRGO und TRfdGO keine Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung bestehen.

Um den Einfluss der Vororganisation auf die Exfolierungsqualität zu untersuchen, wurde die spezifische Oberfläche von thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphen Oxid (TRfdGO) und thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) mittels N_2 -Physisorption untersucht.

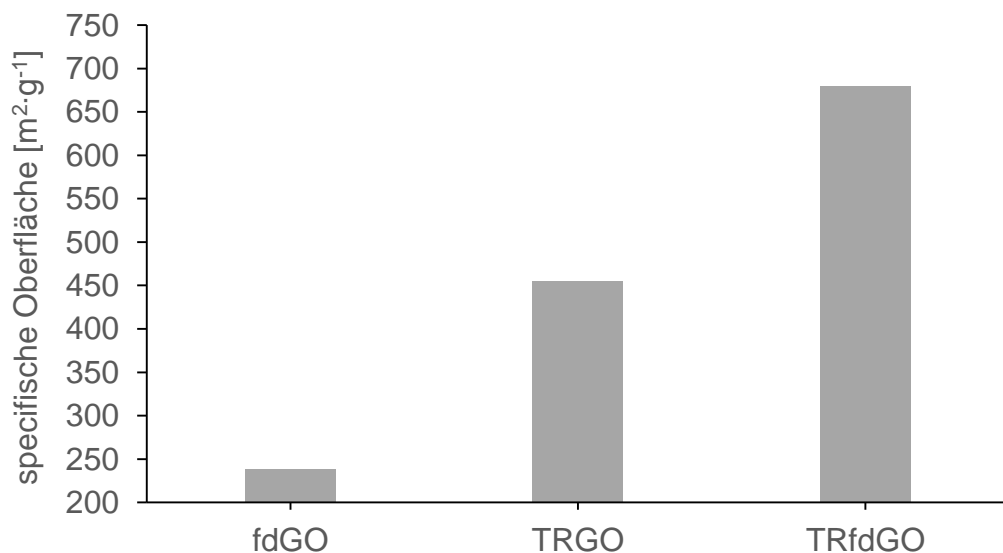


Abbildung 6-19: Vergleich der spezifischen Oberfläche der Physisorptionsmessungen von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO)

Anhand der Physisorptionsmessungen ist zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) mit $237 \text{ m}^2/\text{g}$ über thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) mit $455 \text{ m}^2/\text{g}$ zu thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO) mit $655 \text{ m}^2/\text{g}$ ansteigt. Der Grund für die unterschiedlichen Werte der spezifischen Oberflächen ist die Verwendung von unterschiedlichen Ausgangsmaterialien. Für thermisch reduziertes Graphen Oxid (TRGO) wurde Graphit Oxid (GO) verwendet. In Graphit Oxid (GO) weisen die einzelnen Schichten eine geordnete Struktur auf. Während des Reduktionsprozesses werden die Intergallerien des Graphit Oxids in Folge des Reduktionsprozesses aufgebrochen und die einzelnen Schichten liegen exfoliert vor [27]. Das Ausgangsmaterial für thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO) ist gefriergetrocknetes Graphen Oxid (fdGO), welches durch Gefriertrocknung von Graphen Oxid Dispersionen hergestellt wurde. Aufgrund des Dispergierprozesses von Graphit Oxid (GO) besteht nur eine geringfügige Ordnung im gefriertrockneten Graphen Oxid (fdGO). Die Reduktion von gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) führt dazu, dass die wenig geordneten Graphen Oxid Schichten noch weiter voneinander getrennt werden, welches zu einem Material mit sehr hoher spezifischer Oberfläche führt.

Der Einfluss der Morphologie wurde mittels REM Analytik untersucht. Sowohl die REM Bilder der Edukte, Graphit Oxid (GO) und gefriergetrocknetes Graphen Oxid (fdGO) als auch die REM Bilder der Produkte thermisch reduziertes Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO), sind in Abbildung 6-20 aufgeführt.

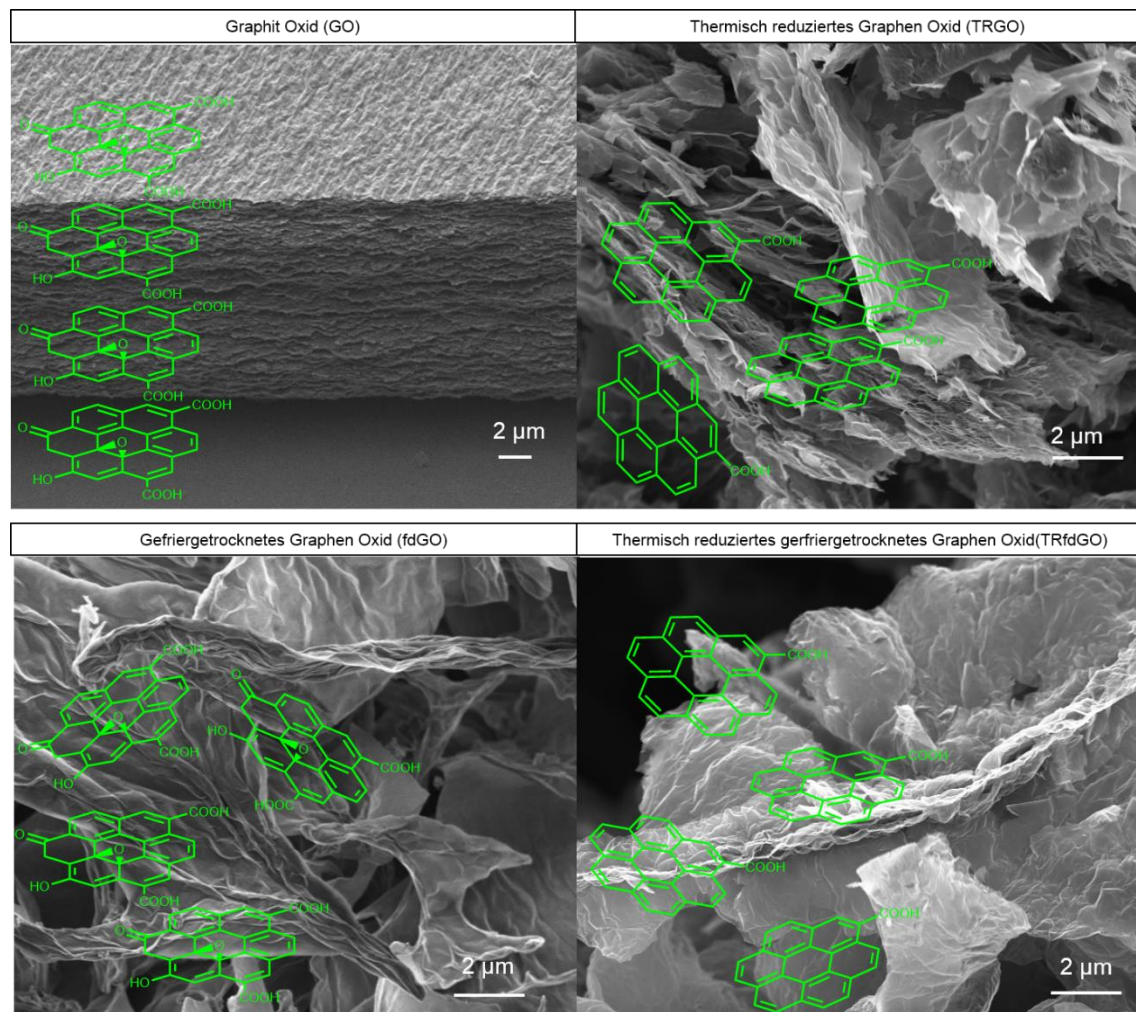


Abbildung 6-20: Vergleich von REM-Aufnahmen von Graphit Oxid (GO) (oben links), thermisch reduziertes Graphen Oxid (TRGO) (oben rechts), gefriergetrocknetes Graphen Oxid (fdGO) (unten links) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO) (unten rechts)

In Abbildung 6-20 sind zusätzlich die Kristallstrukturen der unterschiedlichen Graphen Oxide und thermisch reduzierten Graphen Oxide schematisch aufgeführt. Anhand der REM-Bilder ist ein deutlicher Unterschied in den Morphologien zu erkennen. Graphit Oxid (GO) weist eine geordnete Schichtstruktur auf. Wird Graphit Oxid (GO) mit einer Heizrate von 520 °C/min reduziert, wird die Schichtenstruktur aufgebrochen und es entstehen einzelne Partikel, die wenig gewinkelt sind.

Wird gefriergetrocknetes Graphen Oxid als Ausgangsmaterial verwendet, ist die Exfolierung durch die Reduktion stärker ausgeprägt.

Um Aufschlüsse über die Defekte und Ordnung in den unterschiedlichen Kristallstrukturen zu erhalten, wurden thermisch-reduziertes-Graphen-Oxid und thermisch-reduziertes-gefriergetrocknetes-Graphen-Oxid (TRfdGO) mittels Raman Spektroskopie untersucht. Die Raman-Spektren von Graphit Oxid (GO), gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO), thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO) und Graphit sind zusammen in Abbildung 6-21 dargestellt. Die Lage der Peaks, deren Intensitäten und das daraus resultierende Intensitätsverhältnis von GO, TRGO, TRfdGO, fdGO und Graphit ist in Tabelle 6-9 aufgeführt.

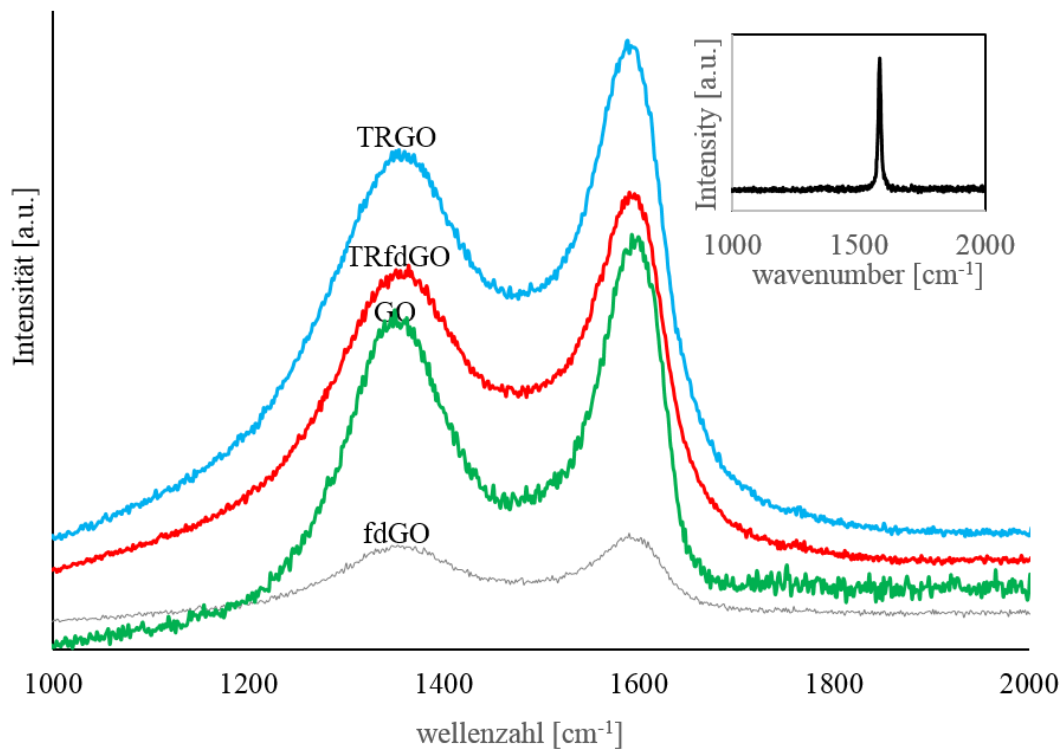


Abbildung 6-21: Raman-Spektren von Graphit (Inlay), thermisch reduziertem Graphen Oxid (blau), thermisch reduziertem gefriergetrockneten Graphen Oxid (rot), Graphen Oxid (grün) und gefriergetrocknetes Graphen Oxid (grau)

Tabelle 6-9: Intensitäten der D und G Bande und deren Verhältnisse der Proben: Graphit, Graphit Oxid (GO), gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO)

Material	ν_D	I_D	ν_G	I_G	I_D/I_G
[-]	[cm⁻¹]	[-]	[cm⁻¹]	[-]	[-]
Graphit	[-]	98	1581	1084	0.09
GO	1348	7588	1598	9612	0.79
fdGO	1356	7104	1605	7829	0.91
TRGO	1352	11553	1588	14160	0.82
TRfdGO	1355	8902	1590	10735	0.83

Anhand von Abbildung 6-21 und Tabelle 6-9 ist zu erkennen, dass das G-Band von Graphit Oxid bzw. des thermisch reduzierten Graphen Oxids im Vergleich zu Graphit zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die Verschiebung ist eine Folge der Exfolierung. Die D-Bande befindet sich bei Graphit Oxid (GO) bei 1348 cm⁻¹, bei gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) bei einer Wellenzahl von 1356 cm⁻¹, bei thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) bei einer Wellenzahl von 1352 cm⁻¹ und bei thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO) bei einer Wellenzahl von 1355 cm⁻¹. Die starke D-Bande ist ein Ergebnis vieler isolierter sp²-Bindungen im Material. Die D-Bande in GO wird durch die Bildung von Defekten während der Oxidation verbreitert [77].

Der beobachtete Anstieg des I_D/I_G -Verhältnisses von 0,09 für Graphit auf 0,79 für Graphit Oxid (GO) resultiert aus der Einführung durch Sauerstoffgruppen. Die höchste Defektdichte weist gefriergetrocknetes-Graphen-Oxid (fdGO) (I_D/I_G : 0,93) auf. Durch den Gefriertrocknungsprozess werden die Defekte stärker betont. Nach der Reduktion steigt das Verhältnis von I_D/I_G auf 0,82 (thermisch-reduzierten-Graphen-Oxid) bzw. 0,83 für thermisch reduziertem gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO), welches auf die Entfernung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und der Entstehung von neuen Defekten zurückzuführen ist. Das I_D/I_G -Verhältnis ist im thermisch reduzierten Graphen Oxid höher als das I_D/I_G -Verhältnis von Graphit. Dies kann dadurch erklärt werden, dass nicht alle sp²-Bindungen vollständig zurückgebildet werden [77,78].

6.1.5 Oberflächenfunktionalitätsdichte

Die thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben, welche mit einer langsamen Heizrate (5 °C/min) reduziert wurden, weisen unabhängig von der Reduktionstemperatur eine geringe spezifische Oberfläche auf. Allerdings verändert sich die Zusammensetzung mit steigender Reduktionstemperatur (Abbildung 6-10).

Die spezifischen Oberflächen der thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben, die mit einer schnellen Heizrate hergestellt wurden, weisen signifikante Unterschiede auf.

Zur besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlich hergestellten Partikeln wird die Oberflächenfunktionalitätsdichte der verschiedenen Partikeltypen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Physisorption berechnet. Der Kohlenstoffgehalt wird als direkte Größe aus der Elementaranalyse bestimmt und wird daher für die Berechnung der Oberflächenfunktionalitätsdichte verwendet.

$$F_{\text{Oberfläche}} = \frac{m(\text{C})}{A_{\text{Oberfläche}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Die Werte der Oberflächenfunktionalitätsdichte der thermisch reduzierten Graphen Oxidproben, bei denen die Heizrate variiert wurde, und die thermisch reduzierten Graphen Oxide, bei denen die Reduktionstemperatur variiert wurden, befinden sich in Tabelle 6-10.

Tabelle 6-10: Übersicht über den Kohlenstoffgehalt, spezifische Oberfläche und daraus resultierende Oberflächenfunktionalitätsdichte sowie die Heizrate und Reduktionstemperatur der unterschiedlichen thermisch reduzierten Graphen Oxid Proben:

	C-Anteil	Spezifische Oberfläche	Funktionsdichte	Heizrate	Reduktionstemperatur
	[%]	[m ² /g]	[g/m ²]	[°C/min]	[°C]
fdGO	45.51	240	0.19	0	0
TRGO	73.96	455	0.16	520	600
TRfdGO	74.16	680	0.11	520	600
LRGO300	74.02	50	1.48	5	300
LRGO600	81.94	50	1.64	5	600
LRGO900	93.21	70	1.33	5	900

Anhand von Gleichung 1 und Tabelle 6-10 ist zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche die Oberflächenfunktionalitätsdichte maßgeblich beeinflusst. Der Einfluss durch den Kohlenstoffgehalt übt nur einen geringen Einfluss auf die Oberflächenfunktionalitätsdichte aus.

Durch die Variation der Reduktionstemperatur werden sehr ähnliche Partikel hergestellt. Durch die Variation der Heizrate bzw. der Trocknung können Proben mit sehr unterschiedlichen Oberflächenfunktionalitätsdichten hergestellt werden.

6.1.6 Zusammenfassung Partikel Herstellung

Im Rahmen des Teilziels Partikelherstellung wurden Graphen Oxid und Graphen-Nano Partikel hergestellt. Es wurde der Einfluss von unterschiedlichen Prozessparametern auf die Partikeleigenschaften untersucht. Unter anderem wurde der Einfluss der Oxidationszeit bei der Graphen Oxid Synthese auf die chemische Zusammensetzung und die Partikelmorphologie untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die relative Ausbeute durch eine längere Oxidationszeit erhöht wird. Die Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung des Graphitoxids sind geringfügig. Der Sauerstoffgehalt steigt beim Vergleich der Oxidationszeiten von 6 h auf 120 h um ca. 2 %. Die geringfügigen Auswirkungen der Oxidationszeit auf die Eigenschaften des Graphit Oxids sind durch die intensive Aufreinigung zu erklären.

Der Einfluss der Reduktionstemperatur bei der Herstellung von thermisch reduziertem Graphen Oxid wurde ausgehend von gefriergetrocknetem Graphen Oxid Dispersionen untersucht. Für die Reduktion wurden Temperaturen zwischen 300 °C-900 °C gewählt. Es konnte gezeigt werden, dass die Reduktion des gefriergetrockneten Graphen Oxids mit einer Heizrate von 5 °C/min zu einer Graphitisierung des Graphen Oxids führt. Ferner konnte gezeigt werden, dass mit steigender Reduktionstemperaturen, mehr sp^2 Anteile im Material entstehen.

Darüber hinaus wurde Graphen Oxid mit einer Heizrate von 520 °C/min reduziert. Anhand von XPS und REM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Reduktion mit einer Heizrate von 520 °C/min nach einer Verweilzeit von einer Minute zu einer deutlichen chemischen- und morphologischen Veränderung des Materials führt. Die schnelle Heizrate führt zu einem Produkt mit sehr feinen und gut exfolierten Partikeln. Anhand von Physisorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die schnelle Heizrate zu einem Produkt mit großer spezifischer Oberfläche führt (455 m²/g). Eine geringe Heizrate von 5 °C/min führt zu einer Graphitisierung und einer geringen spezifischen Oberfläche von ca. 50 m²/g. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Vororganisation eine weitere Steigung der spezifischen Oberfläche des thermisch reduzierten Graphen Oxid bewirkt (655 m²/g). Die unterschiedlichen thermisch reduzierten Graphen Oxide und das Graphen

Oxid bilden aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und chemische Zusammensetzung eine gute Basis, um Untersuchungen zwischen Struktur- Wirkungsbeziehungen in Graphen-Nanokompositen durchzuführen

6.2 Graphen-Nano Komposite

In diesem Kapitel ist die Herstellung der Komposite aufgeführt. Als Füllstoff für die Komposite werden die unterschiedlichen Graphen und Graphen Oxid Partikel verwendet, die in Kapitel 6.1 hergestellt wurden. Als Polymermatrix wurden Epoxidharze verwendet, die durch den Zusatz von Polyaminen chemisch vernetzt werden. In Kapitel 6.2.1 werden die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Epoxid-Amin und den Füllstoffen thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO), thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (TRfdGO) und gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) analysiert. Anschließend sind in Kapitel 6.2.2 die Optimierung der Kompositherstellung und die rheologische Charakterisierung der Komposite aufgeführt. In Kapitel 6.2.3 befinden sich die Ergebnisse der mechanischen und thermischen Charakterisierungen der Komposite. In Abbildung 6-22 ist eine schematische Übersicht über die Inhalte der einzelnen Unterkapiteln aufgeführt.

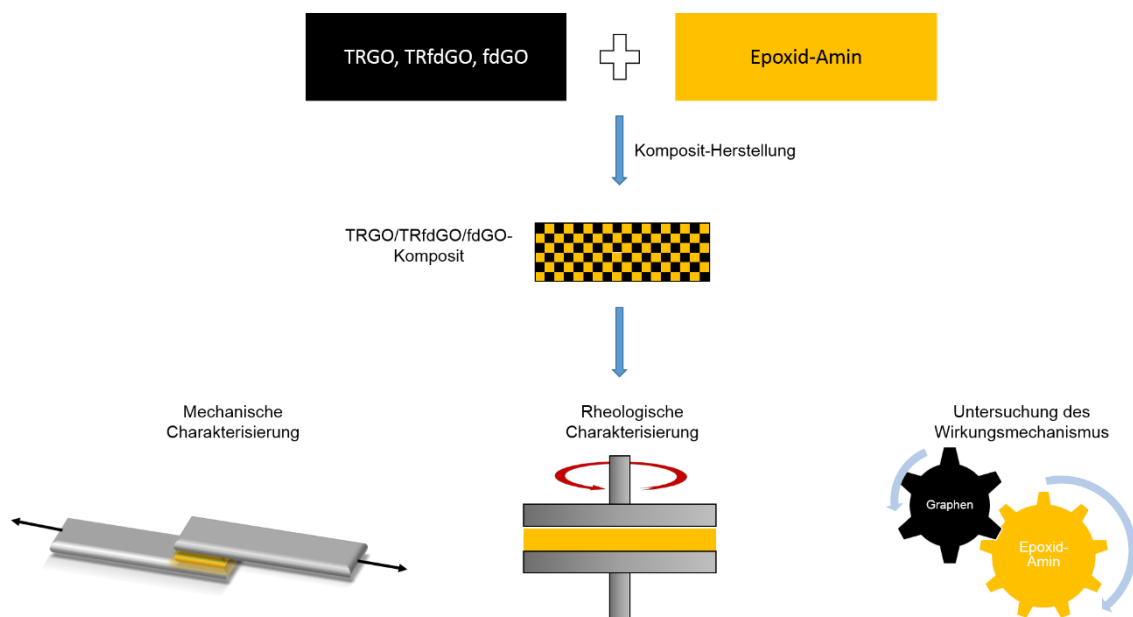


Abbildung 6-22: Schematische Übersicht über den Inhalt von Kapitel 6.2.

6.2.1 Untersuchung des Wirkungsmechanismus

In der Literatur existieren unterschiedliche Annahmen über die Wechselwirkung von Epoxid-Amin-Systemen und Graphen Oxid bzw. Graphen-Nanopartikeln. Es

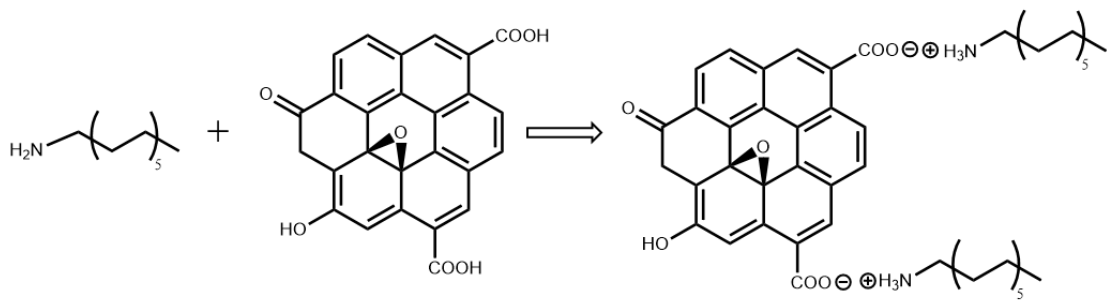
wird sowohl der katalytische Effekt der Hydroxylgruppen als auch die kovalente Reaktion mit dem Epoxid-Netzwerk diskutiert.

Um eine kovalente Reaktion von Epoxid und Graphen Oxid zu untersuchen, wurde eine 1 -ige% Epoxidharz-Graphen Oxid Mischung hergestellt. Anschließend wurde die Mischung 3-mal mit Butylacetat gewaschen. Der resultierende Feststoff wurde ohne zu sputtern im REM analysiert. Es konnte eine 100000-fache Vergrößerung eingestellt werden, die eine ausgezeichnete Oberflächenleitfähigkeit der Probe bestätigt. Aufgrund der hohen Oberflächenleitfähigkeit kann eine kovalente Reaktion zwischen Graphen Oxid und dem verwendeten Epoxidharz ausgeschlossen werden.

Eine katalytische Wirkung der Graphen Oxid Partikel auf die Reaktion zwischen Epoxidharz und Polyamin konnte ebenfalls ausgeschlossen werden. Es konnte kein Unterschied bezüglich des Zeit-Umsatz Verhaltens zwischen dem Komposit (mit 1 % fdGO gefüllt) und dem reinen Epoxid-Amin Systems festgestellt werden. Das Zeit-Umsatz Verhalten wurde anhand von DSC-Messungen durchgeführt und befinden sich in Anhang A2.1.

Eine andere einfache Annahme ist, dass Graphen Oxid und Amin in einer Säure-Base-Reaktion zu einem Salz reagieren. Um die Wechselwirkung zwischen dem Amin und dem Graphen Oxid zu analysieren, wurde Dodecylamin als Modellsubstanz verwendet. Dodecylamin ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und ermöglicht somit eine einfache analytische Zugänglichkeit. Graphen Oxid und Dodecylamin wurden wie in 4.4.3 beschrieben zur Reaktion gebracht. Das resultierende Produkt wird durch NMR-Spektroskopie analysiert. Es konnte bestätigt werden, dass eine Salzbildung stattfindet. Das NMR-Spektrum (Abbildung 6-23b)) des Reaktionsproduktes von Graphen Oxid und Dodecylamin zeigt das für Aminsatz typische Signal bei 8.4 ppm [117,118].

a)



b)

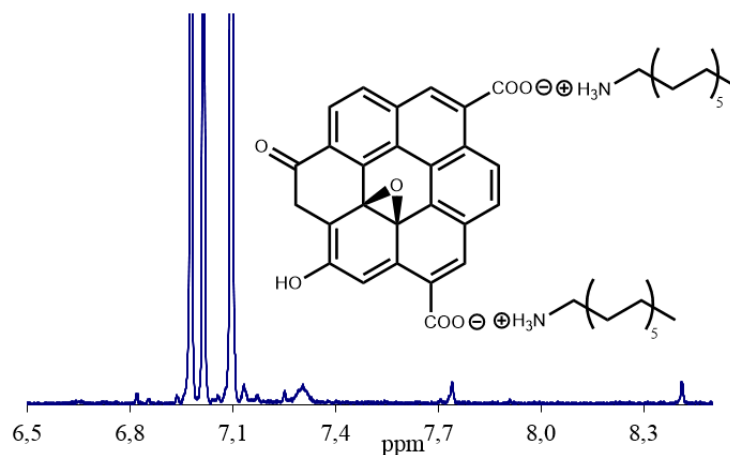


Abbildung 6-23: a) Salzbildung von Dodecylamin und Graphen Oxid, b) ^1H -NMR-Spektrum des gebildeten Salzes aus a) gemessen in Toluol d^6 .

Der verwendete Härter Beckopox EH637 (Polyamin-Addukt) kann ebenfalls mit Graphen Oxid ein Salz bilden. Sowohl Graphen Oxid als auch EH637 sind multifunktionale Verbindungen. Das Graphen Oxid kann mit mehreren Aminen reagieren. Das Polyamin Beckopox EH637 kann trotz der Salzreaktion an der Härungsreaktion teilnehmen. Die Salzreaktion ist in der Lage die Netzwerkdichte des Epoxid-Amin Systems zu beeinflussen.

In der Literatur wurde beschrieben, dass Graphen Oxid durch kovalente Bindung in ein 2K-Polyurethan-Netzwerk eingebaut wird. Anhand des Modells von Wang [119] und dem Wissen, dass Graphenoxid und Amin ein Salz bilden, konnte ein modifiziertes Modell des Epoxid-Amin-Graphen Oxid-Netzwerks entwickelt werden. In Abbildung ist das modifizierte Modell aus [119] aufgeführt.

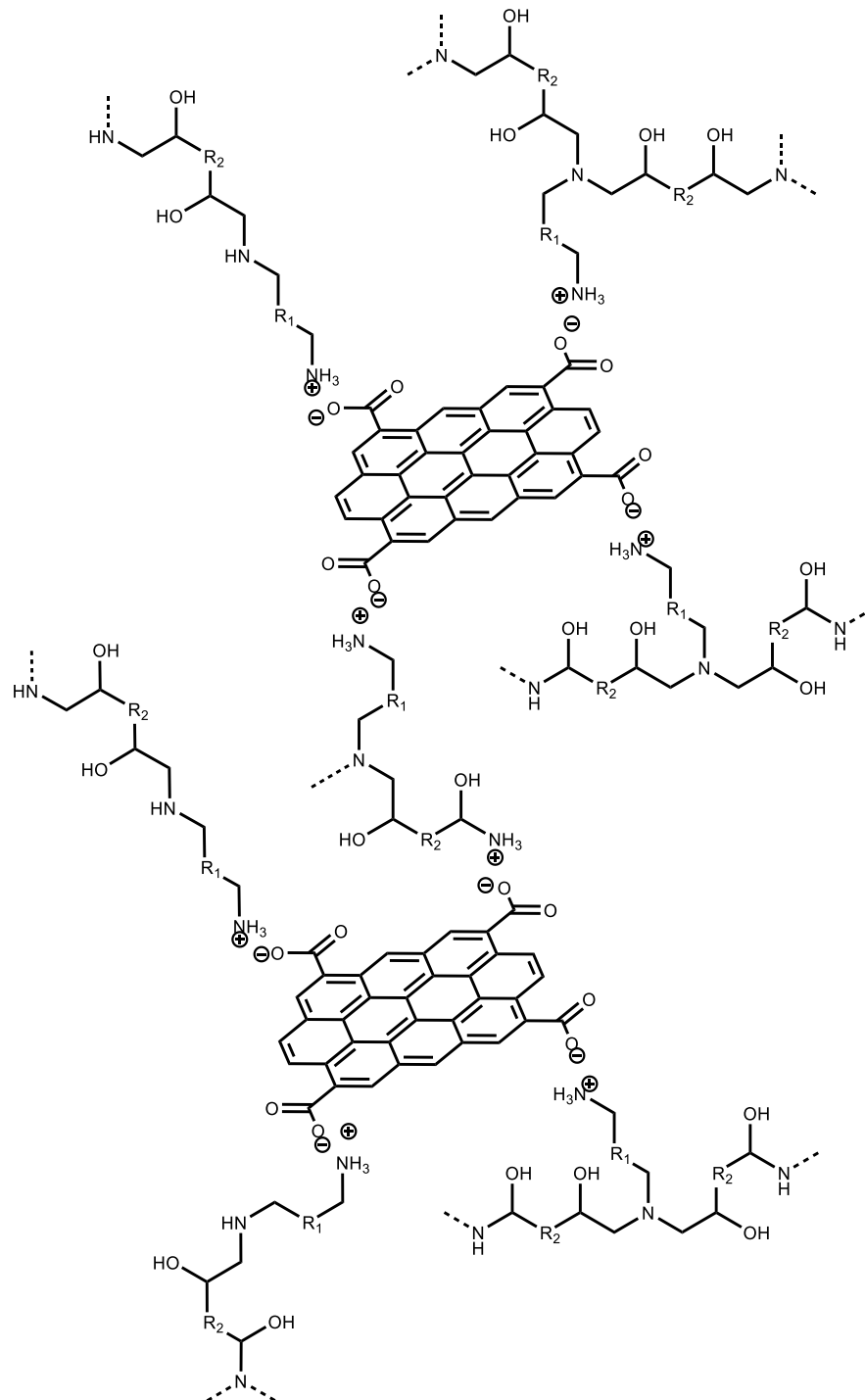


Abbildung 6-24: *Modifiziertes Modell von Wang et al [119] des Wechselwirkungsmechanismus von Epoxid, Amin und Graphen Oxid.*

6.2.2 Rheologie

Um die Auswirkungen der Interaktionen zwischen von Graphenoxid und Epoxid-Amin untersuchen zu können, müssen beide Komponenten richtig miteinander vermischt sein. Im Allgemeinen stellt das Mischen von Füllstoff und Polymerer

Matrix eine wichtige Aufgabe bei der Herstellung von Kompositen dar. Die richtige Durchmischung beeinflusst maßgeblich die resultierenden Compositeigenschaften. Um eine gute Durchmischung von Füllstoff und Matrix zu erhalten, müssen hohe Scherraten in der noch flüssigen Kompositmischung erzeugt werden. Um den Einfluss der Durchmischung des Epoxidharzes zu überprüfen, wurde zunächst nur die pure Epoxid-Amin Matrix durchmischt. Durch das Dispergieren der beiden Komponenten wurden Luftblasen ins Material eingetragen. Durch eine Vakuumentgasung für 4 min bei 40 mbar konnten blasenfreie Filme erzeugt werden. Beim Einarbeiten der Graphen-Füller in das Epoxidharz wurde zunächst nur ein Dispermat eingesetzt, wodurch Agglomerate im Komposit verblieben sind. Durch die portionsweise Zugabe und eine anschließende Dispergierung mittels ULTRA-THURRAX konnten die Agglomerate erfolgreich zerschert werden und ausgezeichnete Dispergierergebnisse erzielt werden.

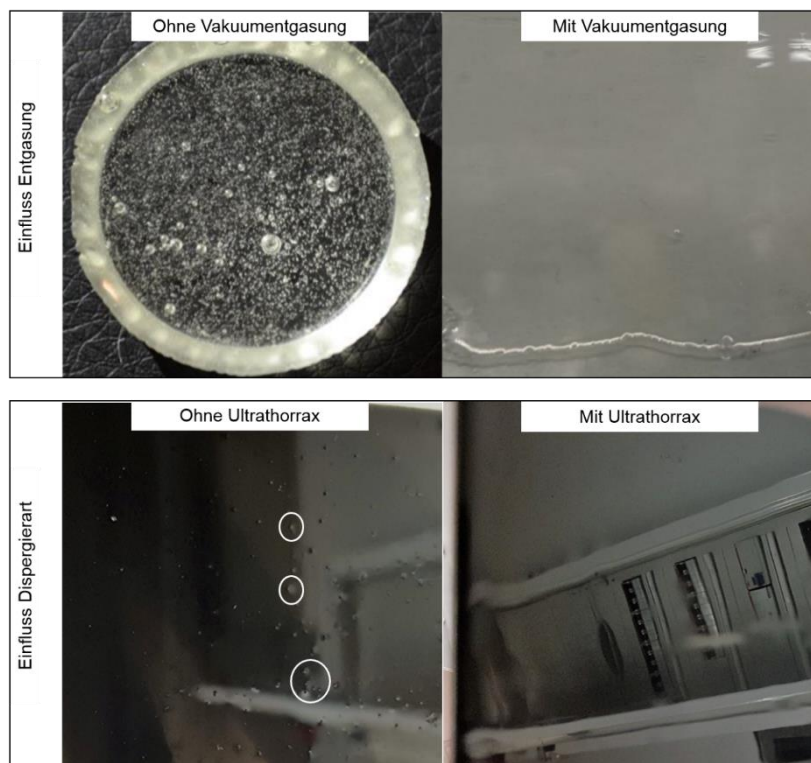


Abbildung 6-25: Übersicht über die Optimierungsmaßnahmen der Kompositherstellung. Oben links: Keine Vakuumentgasung; Oben rechts: Ergebnisse mit Vakuumentgasung; Unten links: Schlechte Oberflächenqualität der Dispergierergebnisse ohne Ultrathorax; Unten rechts: Gute Dispergieergebnisse mit ULTRA-THORRAX.

Beim Dispergieren des Graphen Oxids, welches mit einer Heizrate von 5 °C/min hergestellt wurde, konnten während der Rakelapplikation das Auftreten von schwarzen Schlieren beobachtet werden. Im Vergleich zu den Kompositen auf Basis von thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphen Oxid (TRfdGO)

und thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) konnten Unterschiede in der Brillanz festgestellt werden. Die Komposite gefüllt mit langsam reduziertem Graphen Oxid (Komposit-LRGO) erschienen graulich schwarz. Im Vergleich dazu erschienen die Komposite die mit thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphen Oxid (TRfdGO) und thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) in einem kräftigen schwarz.

Die schlechten Dispergierergebnisse werden durch die Ergebnisse aus Kapitel 6.1 bestätigt. Die schlechte Dispergierbarkeit kann durch die geringe Exfolierung während der thermischen Reduktion mit einer Heizrate von 5 °C/min erklärt werden. Die Graphen Oxid Partikel welche mit einer Heizrate von 5 °C/min hergestellt wurden, bleiben nach dem Dispergieren als kleine graphitartige Partikel im Komposit zurück. Während der Applikation werden die verbleibenden Graphit Partikel zerschert und werden als Schlieren wahrgenommen. Die thermisch reduzierten Graphen Oxid Partikel, welche mit einer Heizrate von 5 °C/min hergestellt wurden, werden aufgrund der schlechten Dispergierbarkeit nicht weiter für die Kompositherstellung verwendet.

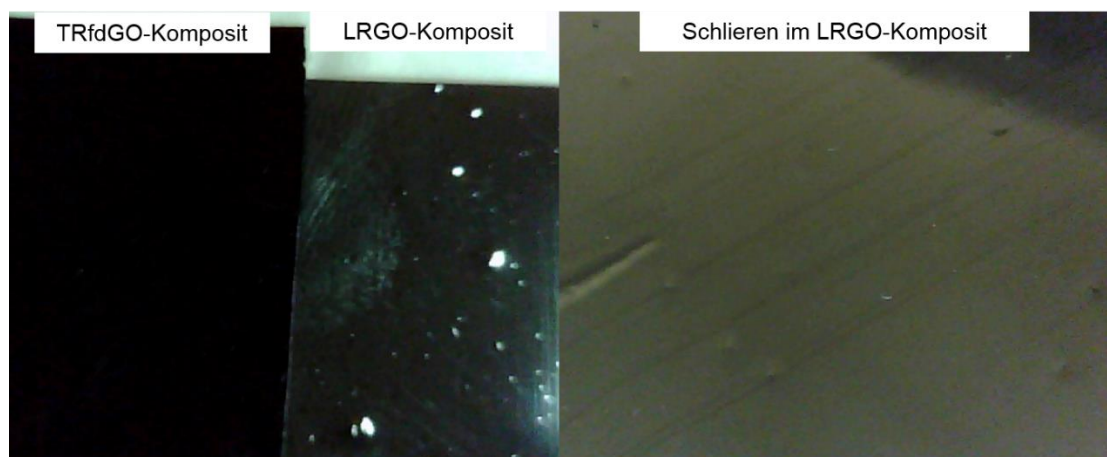


Abbildung 6-26: Vergleich der optischen Erscheinung der Komposite, Links: Gute Filmqualität des Komposits mit 1 % des Füllstoffes thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid; Sichtbare Partikel (Mitte) und Schlieren (Links) im Komposit gefüllt mit 0,5 % langsam reduzierten Graphen Oxid.

Bei der Herstellung der Komposite wurde der Füllstoff in das hochviskose Epoxidharz dispergiert. Beim Einarbeiten der Füllstoffe in das Epoxidharz steigt die Viskosität mit steigendem Füllstoffgehalt an. Der Einfluss der unterschiedlichen Füllstoffe auf die Matrixviskosität wurde durch Platte-Platte Rheometrie gemes-

sen. In Abbildung 6-27 und Tabelle 6-11 befinden sich die Ergebnisse der Viskosität von dem Epoxidharz, die mit gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) und thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO), gefüllt sind.

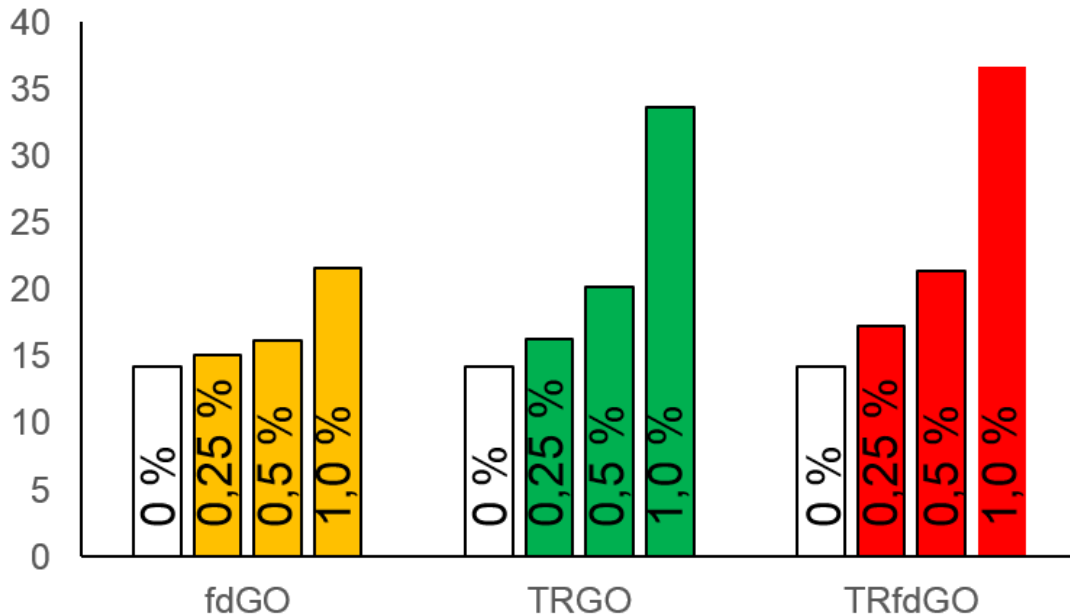


Abbildung 6-27: Vergleich der Viskositäten der Epoxidharze gefüllt mit 0%, 0,25%, 0,5% und 1% gefriergetrocknetem Graphen Oxid (fdGO) (gelb), thermisch reduziertem Graphen Oxid (TRGO) (grün), thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphen Oxid (TRfdGO) (rot)

Die Viskosität des Epoxidharzes steigt erwartungsgemäß mit steigendem Füllstoffgehalt an [120]. Beim Vergleich zwischen den einzelnen Füllstoffen steigt die Viskosität von gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO) über thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) hin zum thermisch reduzierten Graphen Oxid (TRGO) an. Durch einen Zusatz von 1,0 m-% thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) steigt die Viskosität um das 2,5-fache an. Der Einfluss auf die Viskosität lässt sich durch die unterschiedlichen Werte der spezifischen Oberfläche erklären. In Tabelle 6-11 sind die Werte der absoluten Oberfläche des Füllstoffes und die Werte der Viskosität aufgeführt.

Tabelle 6-11: Viskositäten und absolute Oberfläche des Füllstoffs der Komposite gefüllt mit gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduzierten Graphen Oxid (TRGO), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO)

Füllstoff- anteil	fdGO	Abs. Oberflä- che	TRGO	Abs. Oberflä- che	TRfdGO	Abs. Oberflä- che
[%]	[Pa·s]	[m ²]	[Pa·s]	[m ²]	[Pa·s]	[m ²]
0	14.2	0	14.2	0	14.2	0
0.25	15.1	0.6	16.3	1.15	17.3	1.7
0.5	16.2	1.2	20.2	2.3	21.8	3.4
1	21.6	2.4	33.6	4.6	36.7	6.8

Um den Einfluss der unterschiedlichen Füllstoffe während der Epoxid-Amin-Härtungsreaktion zu untersuchen, wurde die zeitliche Veränderung von Speicher und Verlustmodul gemessen. Dazu wurden Komposite die mit 0,5 m-% gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) und thermisch reduzierten Graphen-Oxid (TRGO) hergestellt. Da der stärkste Effekt durch das gefriergetrocknete Graphen Oxid (fdGO) erwartet wird, wurde zusätzlich die Gelzeit eines Komposites gemessen, welches 1.0 m-% gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO) enthält.

Zu Beginn der Härtungsreaktion weist das Epoxid-Amin-System mehr Charakteristika einer Flüssigkeit ($G'' > G'$) auf. Während der Härtungsreaktion geht das Epoxid-Amin-System in einen Feststoff über ($G' > G''$). Zwischen dem flüssigen und dem festen Verhalten befindet sich das Epoxid-Amin-System in einem Sol-Gel-Übergangszustand ($G' = G''$). In Abbildung 6-28 sind die Zeitsweeps der gefüllten Epoxid-Amin Systeme und des ungefüllten Epoxid-Amins aufgeführt [110].

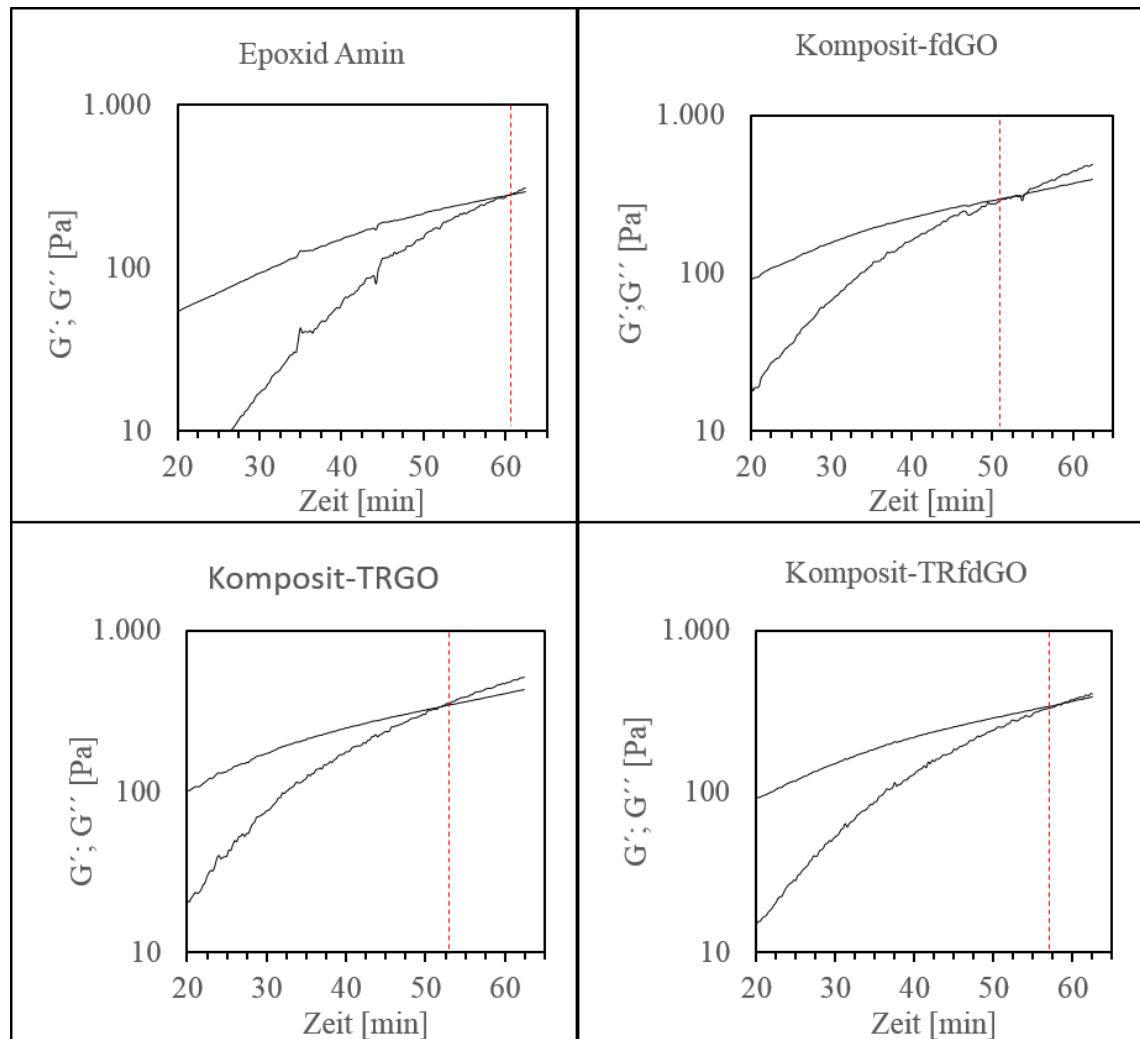


Abbildung 6-28: Zeitsweep des Speicher- und Verlustmoduls gemessen mit konstanter Schwingung ($A: 1\%$ $f: 10\text{ s}^{-1}$) des reinen Epoxid-Amin-Systems (oben links), Epoxid-Amin-System gefüllt mit 0,5 m-% gefriergetrocknetem Graphen Oxid (Komposit-fdGO) (oben rechts), thermisch reduziertes Graphen Oxid (Komposit-TRGO) (unten links) und thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid (Komposit-TRfdGO) (unten rechts), rote gestrichelte Linie ist der Schnittpunkt von G' und G'' .

Der Schnittpunkt von Speicher und Verlustmodul kann als Gelzeit des Härtsystems aufgefasst werden. Die Gelzeiten der Komposite die mit 0,5 m-% gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) und thermisch reduzierten Graphen Oxid (TRGO) gefüllt sind, sind in Abbildung 6-29 und Tabelle 6-12 zusammen mit der Funktionalitätsdichte aufgeführt.

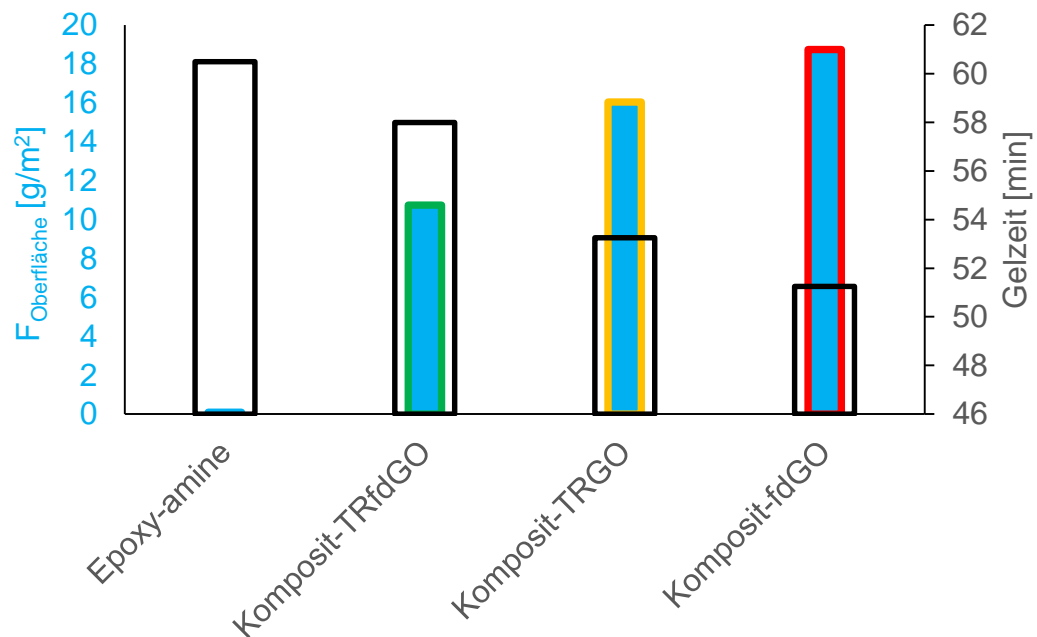


Abbildung 6-29: Spezifische Oberflächenfunktionalität und Gelzeit eines Epoxid-Amin-Komposites, gefüllt mit 0,5 % gefriergetrocknetem Graphen Oxid (Komposit-fdGO), thermisch reduziertem Graphenoxid (Komposit-TRGO), thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphen Oxid (Komposit-fdGO), thermisch reduziertem Graphen Oxid (Komposit-TRGO), thermisch reduziertem gefriergetrocknetem Graphenoxid (Komposit-TRfdGO) und reine Epoxid-Amin-Matrix.

Anhand von Abbildung 6-29 und Tabelle 6-12 ist zu erkennen, dass die Gelzeit mit steigender Oberflächenfunktionalitätsdichte des Materials sinkt. Das Sinken der Gelzeit begründet sich durch eine höhere Vernetzungsdichte [105,121]. Die Vernetzungsdichte wird durch die Salzreaktion von Graphen Oxid und Beckopox EH637 beeinflusst. Das Graphen Oxid führt dazu, dass die Gelzeit sinkt.

Tabelle 6-12: Kompositbezeichnung, Füllstoffart, Füllstoffanteil, Oberflächenfunktionalität und Gelzeit der hergestellten Komposite.

	Füllstoffart	Füllstoffanteil	Foberfläche	Gelzeit
[-]	[-]	[m-%]	[g/m²]	[min]
Epoxid Amin	[-]	0	0	60,50
Komposit-TRfdGO	Thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid	0,5	10,74	58,00
Komposit-TRGO	Thermisch reduziertes Graphen Oxid	0,5	16,04	53,25
Komposit-fdGO	Gefriergetrocknetes Graphen Oxid	0,5	18,75	51,25
		1,0	18,75	42,50

6.2.3 Mechanische und thermische Eigenschaften

Die Glasübergangstemperatur von Epoxid-Amin Systemen wird maßgeblich durch die Aushärtung beeinflusst. Die Glasübergangstemperatur eines Polymers ist eine Eigenschaft, die sich auf die mechanischen Eigenschaften eines Komposites auswirkt. Um den Einfluss verschiedener Graphen Oxide auf die Glasübergangstemperatur des Epoxid-Amin-Systems zu untersuchen, wurden die hergestellten Komposite mittels DSC-Messungen analysiert. Anhand von Abbildung 6-30 ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur der reinen Epoxid-Amin Matrix am höchsten ist. Mit steigendem Füllstoffgehalt sinkt die Glasübergangstemperatur. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur mit steigender Funktionalität der Füllstoffe sinkt. Die resultierenden Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Komposite sind in Abbildung 6-30 dargestellt.

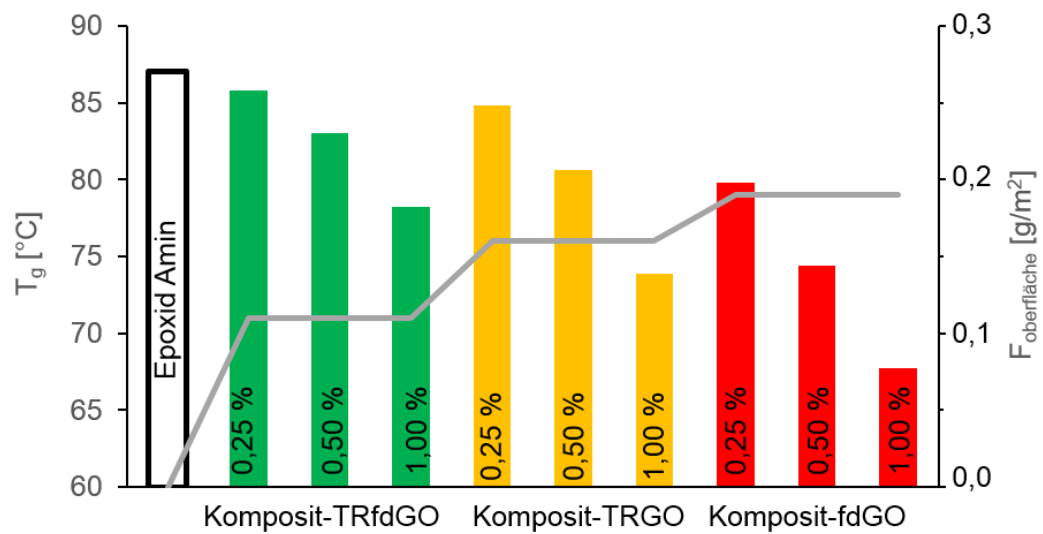


Abbildung 6-30: Vergleich der Glasübergangstemperaturen und Oberflächenfunktionalitätsdichte der Komposite gefüllt mit 0%, 0,25 m-%, 0,5 m-% und 1 m-% gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO) (rot), thermisch reduzierten Graphen Oxid (TRGO) (gelb), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) (grün)

Tabelle 6-13: Kompositbezeichnung, Füllstoffart, Füllstoffanteil, Glasübergangstemperaturen und Oberflächenfunktionalitätsdichte der hergestellten Komposite

	Füllstoffart	Füllstoffgehalt	T _g	F _{Oberfläche}
	[-]	[m-%]	[°C]	[g/m ²]
Epoxid Amin		0,00	87,0	0
Komposit-TRfdGO	Thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Graphen Oxid	0,25	85,8	0,11
		0,50	83,0	
		1,00	78,2	
Komposit-TRGO	Thermisch reduziertes Graphen Oxid	0,25	84,8	0,16
		0,50	80,6	
		1,00	73,9	
Komposit-fdGO	Gefriergetrocknetes Graphen Oxid	0,25	79,8	0,19
		0,50	74,4	
		1,00	67,7	

Die Glasübergangstemperatur und die Gelzeit der verschiedenen Komposite werden auf die gleiche Weise durch die Funktionalität des Graphen Oxids beeinflusst. Anhand des Reaktionsschemas in Abbildung 6-23a) ist zu erkennen, dass Graphen Oxid mit Aminen ein Salz bildet. Die Salzbildung führt zu einer Anreicherung des Polyamins an der Grenzfläche des Graphen Oxids. Aufgrund der Anreicherung resultiert eine Erhöhung der Netzwerkdicke, welches die Abnahme der Gelzeit und der Glasübergangstemperatur erklären [122]. Die Salzbildung von Graphen Oxid und Polyamin und die damit resultierende Erhöhung der Netzwerkdicke wirken flexibilisierend auf die Epoxid-Amin-Matrix. Die Abnahme der Gelzeit und der Glasübergangstemperatur ist auf die funktionellen Gruppen am Graphen Oxid zurückzuführen und konnte bereits bei anderen kohlenstoffbasierten Füllstoffen wie oxidierten Carbon-Nanotubes und oxidierten Fasern beobachtet werden.

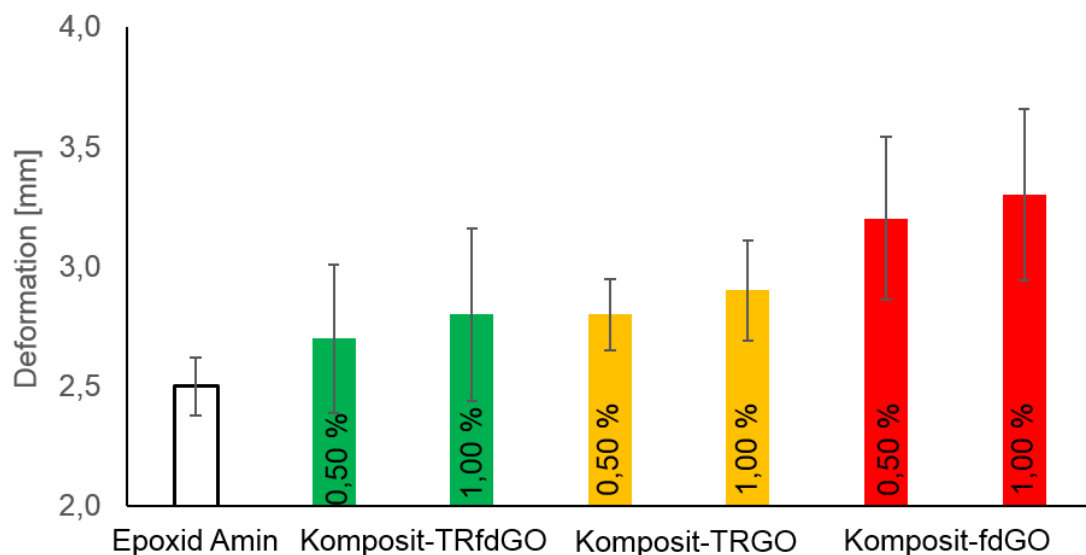


Abbildung 6-31: Ergebnisse der Erichsen-Tiefung von reinem Epoxid-Amin und den Kompositen: Epoxid-Amin gefüllt mit 0,5 % und 1,0 % des Füllstoffes TRfdGO, TRGO und fdGO.

Tabelle 6-14: Kompositbezeichnung, Füllstoffart, Füllstoffanteil und maximale Deformation der Erichsen-Tiefung der hergestellten Komposite

	Füllstoffart	Füllstoff- gehalt	Deformation	σ
	[-]	[m-%]	[mm]	[mm]
Epoxid Amin		0,0	2,5	0,12
Komposit- TRfdGO	Thermisch reduziertes gefriergetrocknetes Gra- phen Oxid	0,5	2,7	0,31
		1,0	2,8	0,36
Komposit- TRGO	Thermisch reduziertes Graphen Oxid	0,5	2,8	0,15
		1,0	2,9	0,21
Komposit- fdGO	Gefriergetrocknetes Graphen Oxid	0,5	3,2	0,34
		1,0	3,3	0,36

Die Flexibilisierung der Verbundwerkstoffe wurde an beschichteten Stahlblechen mit Erichsen-Tiefung getestet (Abbildung 6-31). Die reine Epoxid-Amin-Matrix bricht bei der kleinsten Verformung (2,5 mm). Die Verformbarkeit der Beschichtungen nimmt von Komposit-TRfdGO (2,7 mm) über Komposit-TRGO (2,8 mm) zum Komposit-fdGO (3,3 mm) zu. Die Komposite, die die größten Unterschiede im Deformationsverhalten aufwiesen, wurden durch REM-Aufnahmen analysiert. Dabei konnten unterschiedliche Bruchmechanismen zwischen dem mit 0,5 m-% gefüllten gefriergetrocknetem Graphen Oxid Komposit (Komposit-fdGO) und der reine Epoxidmatrix beobachtet werden. Die reine Epoxid-Amin Matrix weist ein rein sprödes Bruchverhalten auf. Sowohl die scharfe Bruchkante (Abbildung 6-32, oben rechts) als auch die glatte Bruchfläche (Abbildung 6-32, oben links) sind typisch für Sprödbrüche [123].

Der in dem mit 0,5 m-% gefriergetrocknetem Graphen Oxid Komposit zeigt keine scharfen Bruchkanten (unten links). Bei einer höheren Vergrößerung können sowohl Sprödbruch als auch duktile Frakturen (Abbildung 6-32, unten rechts) beobachtet werden [123,124].

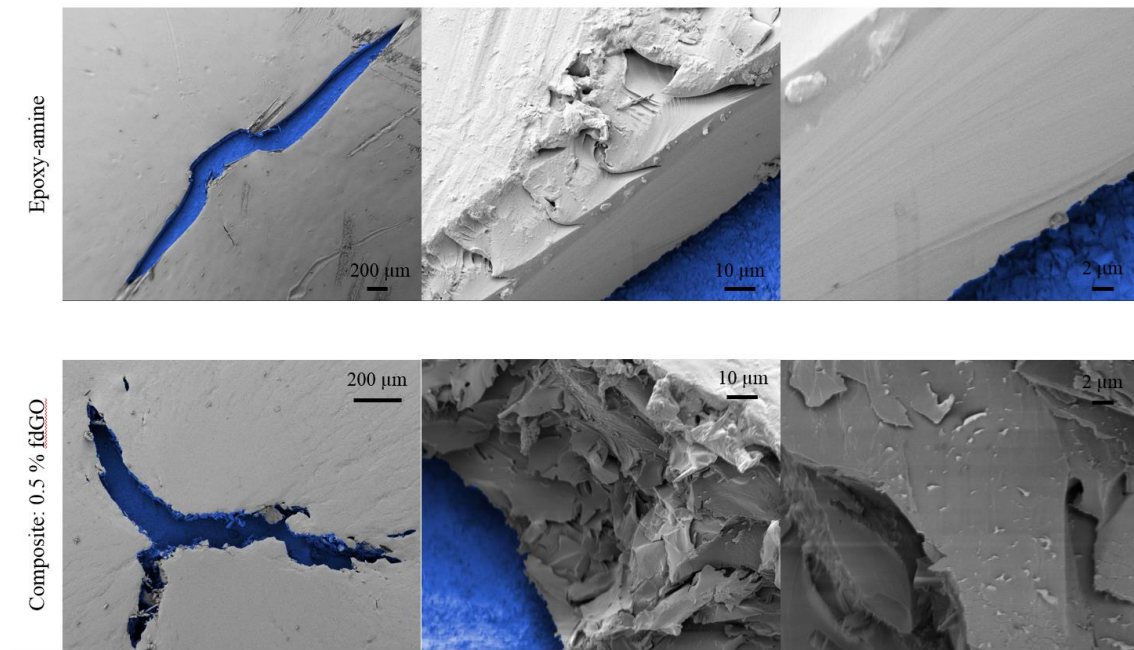


Abbildung 6-32: Rissbildung von reinem Epoxid-Amin (oben) und Epoxid-Amin, gefüllt mit 0,5 m-% gefriergetrocknetem Graphen Oxid (unten) bei einer Verformung von 3 mm. Reines Epoxid-Amin: Rissbildung durch Sprödbruch bei unterschiedlicher Vergrößerung (von links nach rechts: 30, 800 und 3000). Komposite: 0,5 m-% fdGO: Rissbildung durch spröde und plastische Verformung bei unterschiedlicher Vergrößerung (von links nach rechts: 65, 800 und 3000).

Anhand der Versuche der Erichsen-Tiefung konnte gezeigt werden, dass von den unterschiedlichen Partikeln (gefriergetrockneten Graphen Oxid (fdGO), thermisch reduzierten gefriergetrockneten Graphen Oxid (TRfdGO) und thermisch-reduzierten Graphen Oxid (TRGO)), fdGO den größten flexibilisierenden Effekt auf das Epoxid-Amin Härtungssystem ausübt. Um eine mögliche Verwendung als Additiv von Graphen Oxid für stoffschlüssige Fügeverfahren zu überprüfen, wurden Scherzugproben wie in Kapitel 5.1 beschrieben angefertigt und die Scherzugfestigkeit ermittelt. Die Ergebnisse der Scherzugprüfung sind Abbildung 6-33 und Tabelle 6-15 aufgeführt.

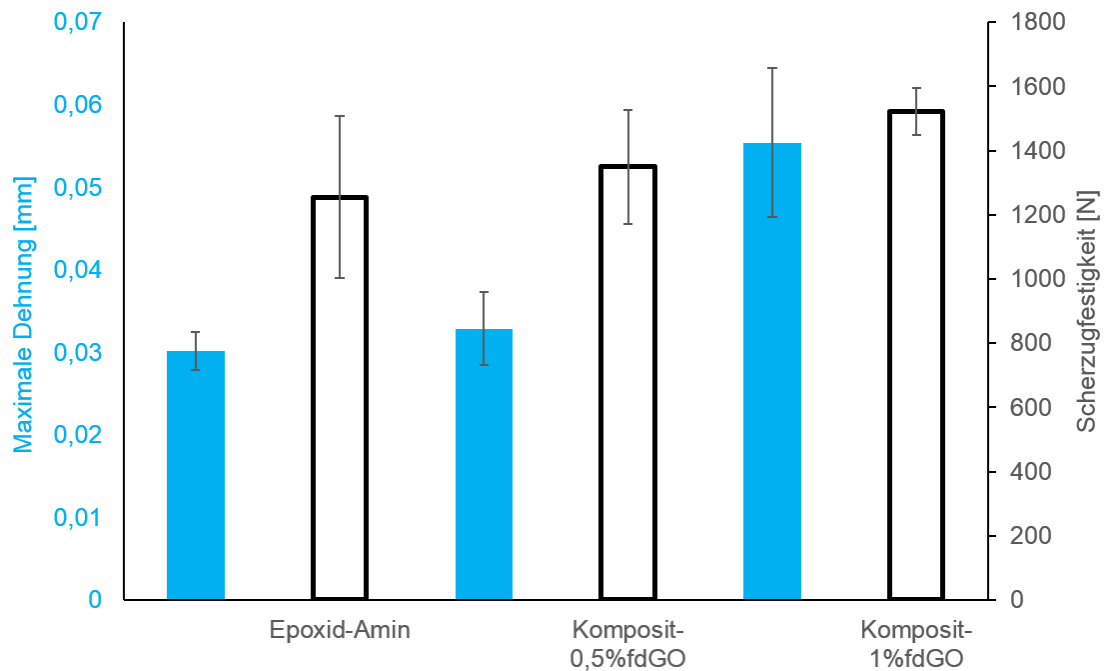


Abbildung 6-33: *Maximale Scherzugfestigkeit (schwarz) und Dehnung bei Maximaler Spannung (blau) der Komposite die mit 0,5 % und 1,0 % gefriergetrockneten Graphen Oxid gefüllt sind.*

Anhand der Ergebnisse für die Scherzugfestigkeit aus Abbildung 6-33 und Tabelle 6-15 ist zu erkennen, dass Graphen Oxid die Dehnbarkeit einer Klebstoffverbindung unter Scherzugbelastung verbessert. Die Verbesserung der Dehnung steht im Einklang zu den anderen Ergebnissen, die durch die Erichsen-Tiefung erzielt wurden. Die flexibilisierende Wirkung des Graphen Oxids resultiert durch die Salzbildung mit dem verwendeten Amin und der damit verbundenen Erhöhung der Netzwerkichte.

Tabelle 6-15: *Kompositbezeichnung, maximale Scherzugfestigkeit (τ_{\max}) und Dehnung bei maximaler Spannung (ϵ_{\max}) der Komposite die mit 0,5 % und 1,0 % gefriergetrocknetem Graphenoxid gefüllt sind.*

Komposit	[-]	Epoxid-Amin	Komposit-0,5%fdGO	Komposit-1,0%fdGO
Füllstoff	[-]	[-]	gefriergetrocknetes Graphen Oxid	gefriergetrocknetes Graphen Oxid
Anteil	[m-%]	0	0,5	1,0
τ_{\max}	[N]	1255	1349	1476
$\sigma(\tau_{\max})$	[N]	253	178	74
ϵ_{\max}	[μm]	0,030	0,033	55
$\sigma(\epsilon_{\max})$	[μm]	0,0023	0,0044	9

6.2.4 Zusammenfassung Kompositherstellung

Für die Herstellung der Graphen-Nano Komposite wurden Epoxid-Aminharze als Matrixpolymer verwendet. Epoxidharze sind dafür bekannt, dass diese eine hohe Verträglichkeit zu kohlenstoffbasierten Füllstoffen aufweisen. Die Dispergierung des Füllstoffes in die Polymermatrix stellt eine essentielle Aufgabe für die Eigenschaften des Komposites dar. Daher wurde zunächst ein standardisierter Herstellungsprozess für Epoxid-Amin basierte Graphen-Nano Komposite erarbeitet.

Graphen Oxid kann aufgrund der Multifunktionalität unterschiedlich mit der Epoxid-Amin Matrix wechselwirken. Für die Untersuchungen der Wechselwirkung wurde das Modellsystem Dodecylamin-Graphen Oxid ausgewählt. Aufgrund der guten analytischen Zugänglichkeit des Dodecylamins konnte eindeutig mittels NMR Spektroskopie nachgewiesen werden, dass zwischen Graphen Oxid und Amin eine Salzbildung stattfindet. Mittels rheologischer Charakterisierung konnte gezeigt werden, dass die Salzreaktion von Graphen Oxid und Polyamin die Gelzeit des Epoxid-Amin Härtungssystems verkürzt.

Ferner zeigten mechanische Charakterisierungen, dass Graphen Oxid eine flexibilisierende Wirkung auf das verwendete Epoxid-Amin ausübt die durch ein duktiles Bruchverhalten des Graphen-Nano Komposit belegt wird. Anhand von Scherzugversuche konnte gezeigt werden, dass Graphen Oxid eine Verbesserung der Dehnung von etwa 45 % bewirkt.

Anhand von NMR-Messungen des Graphen Oxid Dodecylaminsalzes, den rheologischen Messungen und der mechanischen Charakterisierung konnte ein Modell für die flexibilisierende Wirkung des Graphen Oxid auf das verwendete Epoxid-Amin Härtungssystem entwickelt werden. In dem entwickelten Modellsystem wird die Netzwerkdicke durch die Salzbildung von Graphen Oxid und Amin erhöht. Die erhöhte Netzwerkdicke bestätigt die mechanische Charakterisierung.

Der Erkenntnis, wie Graphen Oxid mit einem Epoxid Amin Härtungssystem in Wechselwirkung tritt, ist ein wichtiger Grundstein für weiterführende Untersuchungen und Kompositanwendungen. Zudem kann die Kenntnis über die Wechselwirkung auf andere Härtungssysteme übertragen werden.

6.3 Graphen Funktionalisierung

In der Literatur existieren unterschiedliche Möglichkeiten und Strategien der Funktionalisierung von Graphen. Aufgrund der Vielzahl der Funktionalisierung wurden nur Funktionalisierungsmöglichkeiten verwendet, die sich als sehr erfolgreich in der Funktionalisierung von den artverwandten Carbonnanotubes etabliert haben. Für die kovalente Graphen Funktionalisierung wurden Diels-Alder und Friedel-Crafts Acylierung getestet.

Die Funktionalisierung via Diels-Alder erfolgte mit dem Dienophil Maleinsäureanhydrid. Die Funktionalisierung über den Friedel-Craft Acylierungsmechanismus und die Graphen Oxid Modifikation mit Dodecylamin wurde von Marta Rosenthal vom AK Wilhelm durchgeführt. In Abbildung 6-34 sind die hier untersuchten Modifikationen schematisch aufgeführt [85,86,88].

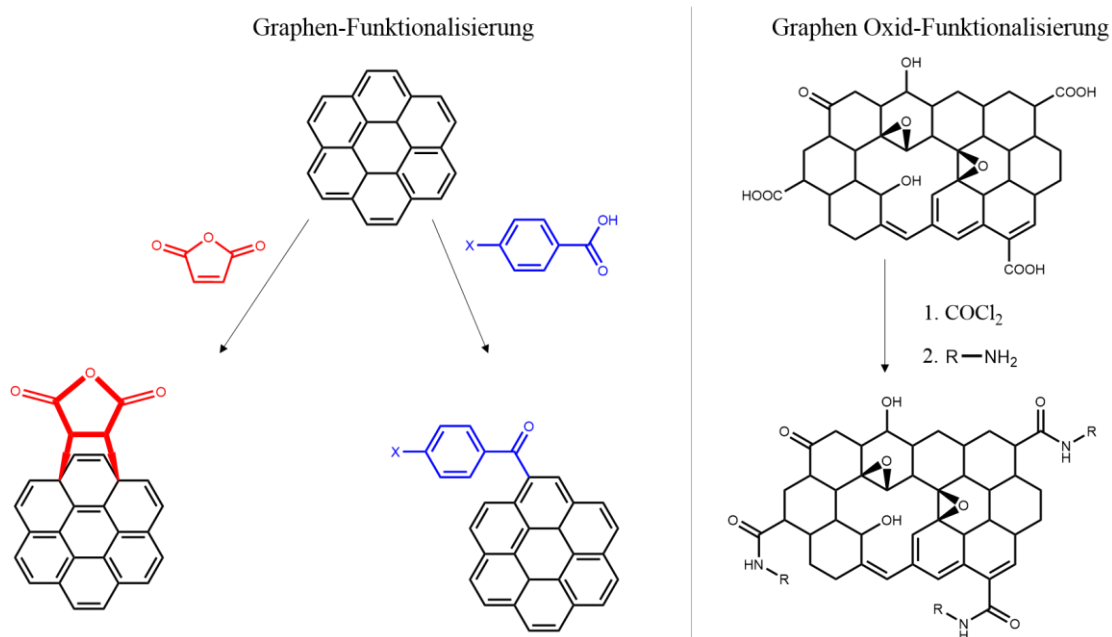


Abbildung 6-34: Schematische Übersicht von Kapitel 6.3 Graphen und Graphen Oxid Modifikationen

6.3.1 Diels-Alder

Die einzelnen Graphenschichten sind im Graphit nicht direkt zugänglich für Maleinsäureanhydrid (MSA). Daher wurde das Graphit zunächst wie in 4.4.1 mit NMP exfoliert. Überschüssiges MSA wurde mittels Ultrafiltration entfernt. Um den Fortschritt der Filtration zu überprüfen, wurde das Filtrat mittels UV-VIS Spektroskopie untersucht. Nachdem im Retentat keine Färbung festgestellt werden konnte, wurde die Aufarbeitung abgebrochen.

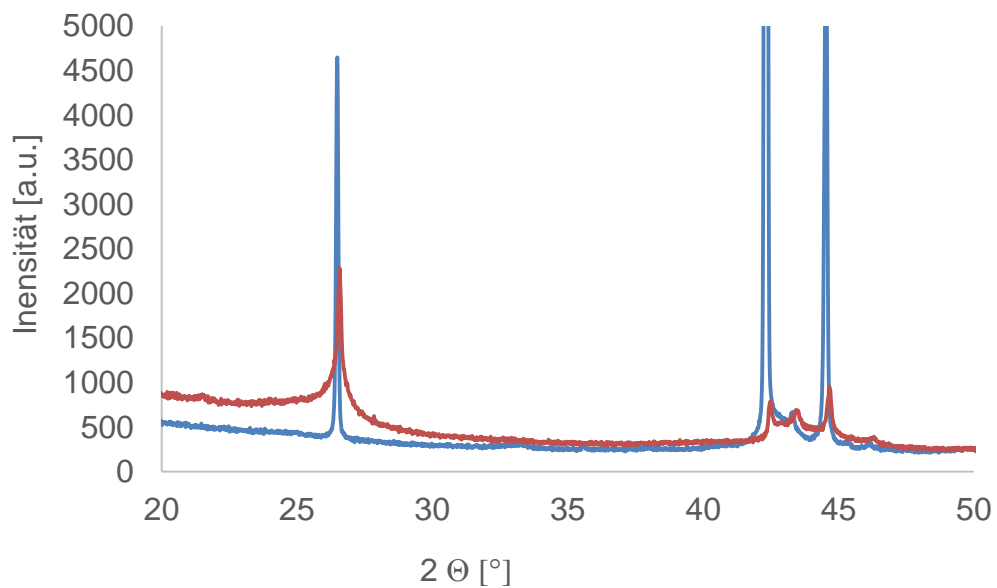


Abbildung 6-35: XRD-Spektren von Graphit (blau) und Reaktionsprodukt aus Maleinsäure Anhydrid und Graphit (rot)

Der Erfolg der Exfolierung wurde mit XRD überprüft. In Abbildung 6-35 befindet sich das Refraktogramm von Graphit und mit MSA funktionalisierten Graphen.

Anhand des Refraktogramms ist zu erkennen, dass im Vergleich zum Graphit eine Verbreiterung des d-spacing Peaks eintritt. Dies kann als erstes Indiz für eine Interkallation des Graphits durch das Maleinsäureanhydrid angesehen werden. Um eine Funktionalisierung zu überprüfen, wurde die Probe mittels TGA untersucht.

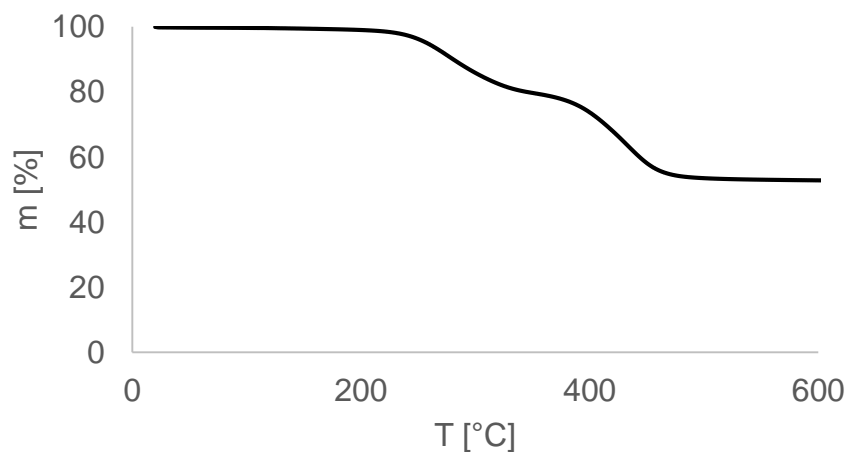


Abbildung 6-36: Thermogramm des Reaktionsproduktes von Maleinsäure Anhydrid und Graphit.

Anhand des Thermogramms sind zwei Peaks zu erkennen. Die Ausgangsverbindung MSA und NMP weisen einen Siedepunkt von ca. 200 °C und können somit dem ersten Massenverlust zugeordnet werden. Der zweite Massenverlust könnte durch eine kovalente Anbindung des Maleinsäureanhydrids an das Graphit verursacht werden oder durch interkaliertes Maleinsäureanhydrid resultieren.

Zusätzlich wurde das funktionalisierte Graphit in Ethanol dispergiert. Im Gegensatz zu reinen Graphit, konnte eine stabile Dispersion hergestellt werden. Von der Dispersion wurde mittels Zetasizer-DLS die Teilchengröße zu 130 nm bestimmt. Neben der erfolgreichen Funktionalisierung ist es ebenfalls denkbar, dass Maleinsäureanhydrid in Ethanol als Tensid für Graphen fungiert und somit für die Dispergierbarkeit in Ethanol verantwortlich ist.

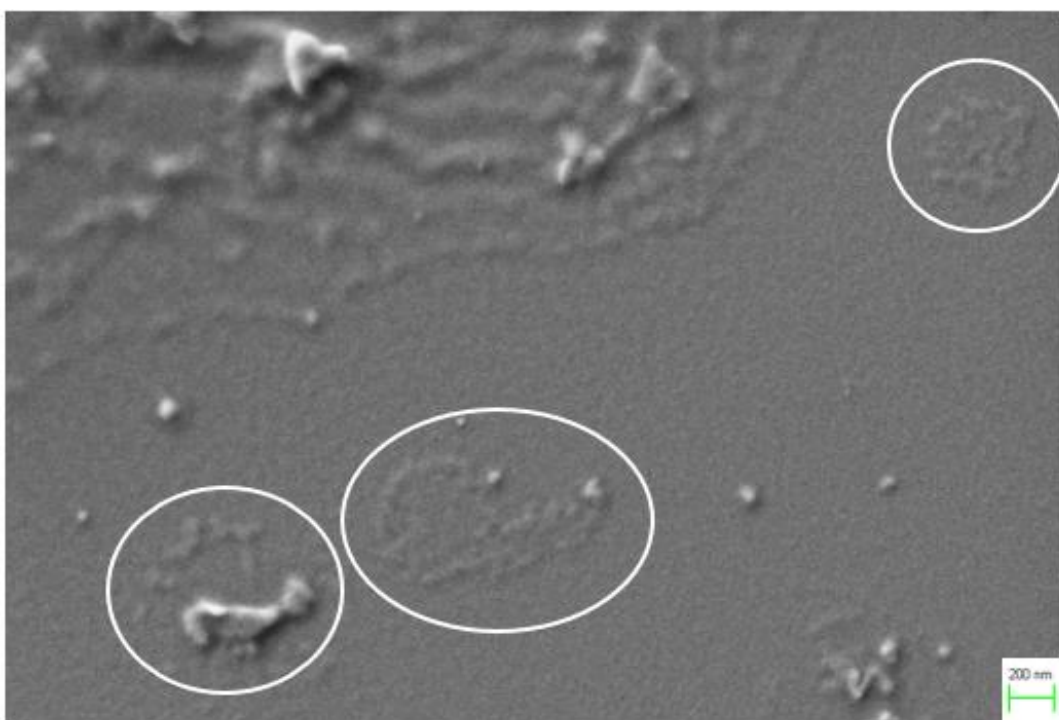


Abbildung 6-37: REM Aufnahmen des Reaktionsproduktes von Maleinsäure Anhydrid und Graphit. Die weißen Kreise markieren Nanographit.

In Abbildung 6-37 ist eine REM-Aufnahme der ethanolischen Maleinsäureanhydrid funktionalisierten Graphendispersion aufgeführt, die mit weißen Kreisen markierten Partikel, die in der Größenordnung der DLS-Messungen der funktionalisierten-Graphenpartikel liegen. Beim Vergleichen der Literatur [125] konnten die Partikel als aggregiertes Nanographit identifiziert werden.

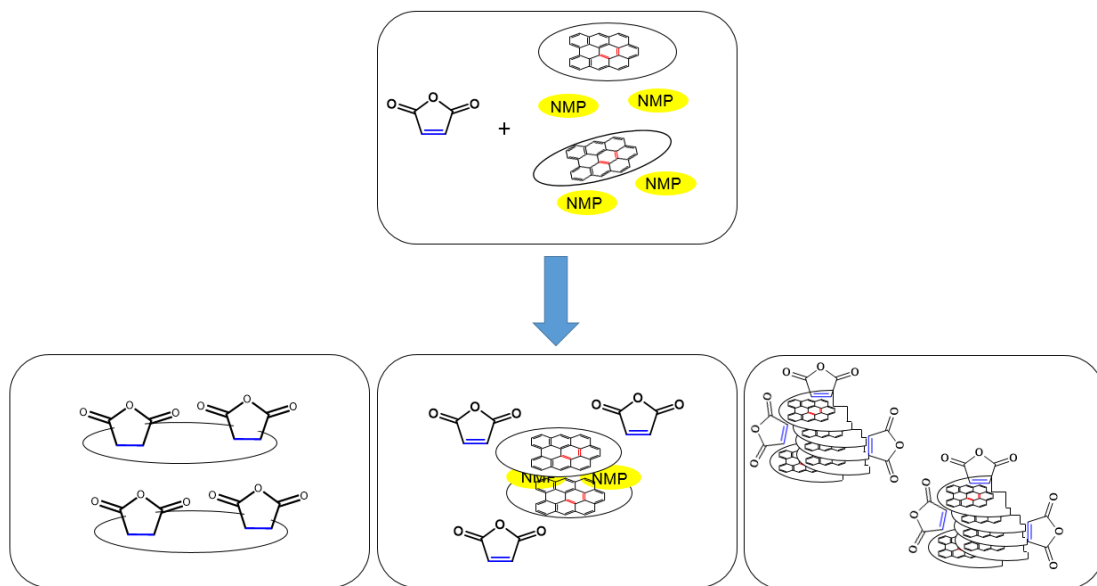


Abbildung 6-38: Schematische Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten von Graphit und Maleinsäure Anhydrid

In Abbildung 6-38 sind Möglichkeiten aufgeführt, die die Messergebnisse, die mit TGA, XRD, DLS und REM erklären würden. Anhand der Ergebnisse ist sowohl die erfolgreiche Funktionalisierung, als auch mit NMP interkaliertes Graphit oder Nanographit an dem MSA physisorbiert ist, denkbar.

Bei der Reaktion von MSA mit Graphit wurde eine Ausbeute von 100 mg erzielt. Die Reaktion wurde ebenfalls mit Maleimid durchgeführt. Die Ausbeute betrug 21 mg. Aufgrund der geringen Ausbeute und der Möglichkeit von Konkurrenzreaktionen wurde die Funktionalisierung des Diels-Alder-Reaktionstypus nicht weiter verfolgt.

6.3.2 Friedel-Craft

Die Funktionalisierung der Graphen-Nanopartikel via Friedel-Crafts Acylierung wurde in Kooperation mit AK Wilhelm nach [86] durchgeführt. Es wurden Graphene zur Verfügung gestellt, die mit den Acylierungsreagenzien: 4-Aminobenzoessäure, 4-Hydroxybenzoessäure und 4-Carboxybenzaldehyd umgesetzt wurden.

Aus der Reaktion von Graphit und dem jeweiligen Carbonsäure-Derivat wurde eine knetartige braune Substanz erhalten. Um den Erfolg der Reaktion zu überprüfen, wurden die Proben mit TGA untersucht.

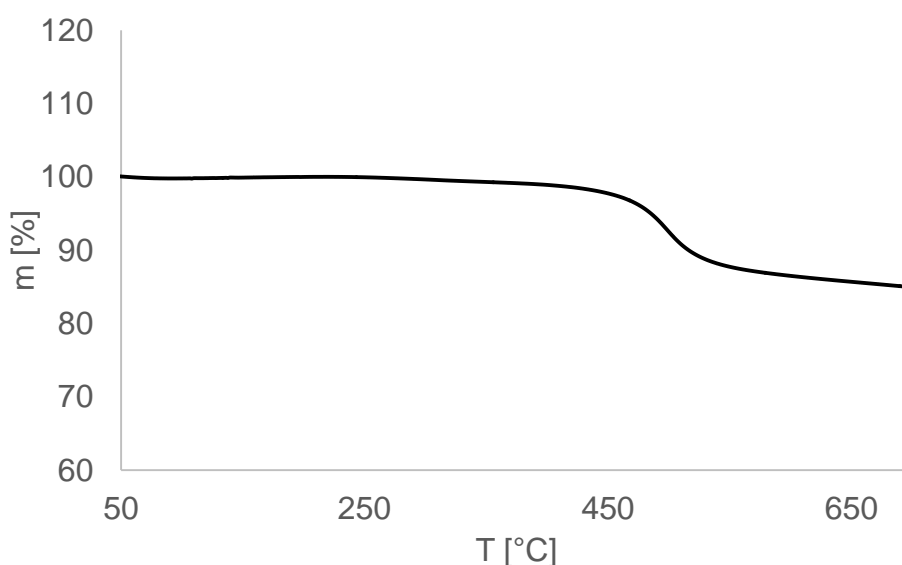


Abbildung 6-39: Thermogram vom Reaktionsprodukt aus Graphit und 4-Aminobenzoessäure

Mittels Thermogravimetrie konnte festgestellt werden, dass das Reaktionsprodukt von Carboxybenzaldehyd und Graphit eine mehrstufige Massenabnahme aufweist. Die mehrstufige Massenabnahme ist das Resultat eines Desorptionprozesses von Carboxybenzaldehyd am Graphit.

In Abbildung 6-39 ist das Thermogramm des Reaktionsproduktes Aminobenzoessäure und Graphit gezeigt. Die Zersetzung beginnt bei einer Temperatur von 350°C, welches ein Indiz für eine erfolgreiche kovalente Funktionalisierung darstellt.

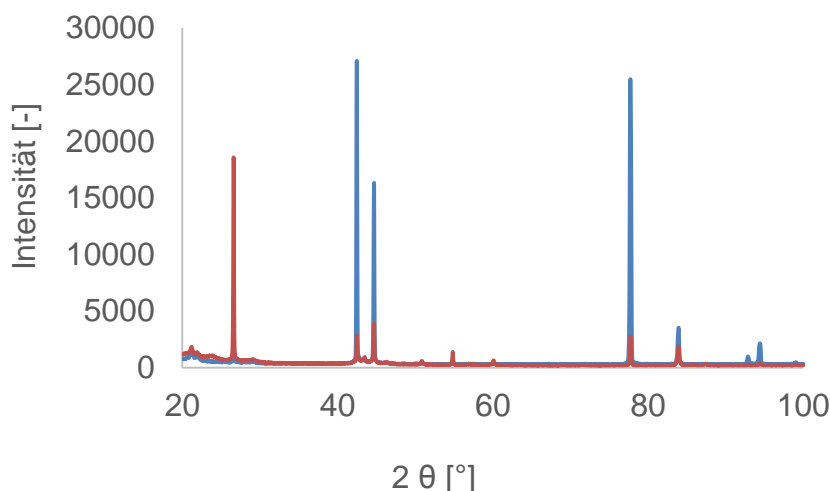


Abbildung 6-40: XRD-Spektren von Graphit (blau) und dem Reaktionsprodukt aus Graphit und 4-Aminobenzoesäure (rot).

Zudem wurden von den erhaltenen Proben XRD Spektren aufgenommen. Anhand von Abbildung 6-40 ist zu erkennen, dass keine Aufweitung der Integallelinien stattgefunden hat.

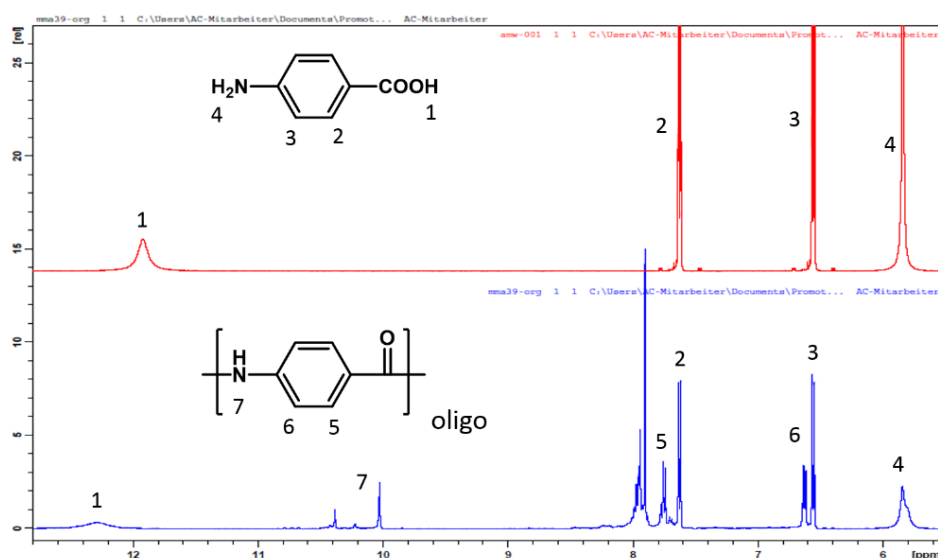


Abbildung 6-41: Vergleich der NMR-Spektren des Reaktionsproduktes von 4-Aminobenzoesäure und Graphit und der Blindprobe

Anhand des NMR-Spektrums der Blindprobe konnte festgestellt werden, dass das Carbonsäure-Derivat Aminobenzoesäure unter den geführten Reaktionsbedingungen (120 °C, und P_2O_5) oligomerisiert. Bei der Blindprobe konnte eine Abnahme des Carbonsäurepeaks bei einer chemischen Verschiebung von 12,5 ppm und eine Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen beobachtet

werden, welches die Annahme einer stattgefundenen Oligomerisierungsreaktion bestätigt.



Abbildung 6-42: Schematische Darstellung der Konkurrenzreaktionen bei der Umsetzung von Graphit und Aminobenzoesäure

Es ist möglich, dass Graphit und 4-Aminobenzoesäure nicht miteinander reagieren und nebeneinander vorliegen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Oligomer mit dem Graphit reagiert. Aufgrund der geringen Ausbeute und keinem eindeutigen Nachweis des Erfolges der Reaktion wurden weitere Optimierungsmöglichkeiten nicht weiter verfolgt. In Abbildung 6-42 sind schematisch die beiden Möglichkeiten dargestellt, die die Ergebnisse der TGA, XRD und NMR Messungen erklären.

6.3.3 Funktionalisierte Graphen Oxidpartikel

Die kovalent funktionalisierten Graphen Oxid Partikel wurden vom Arbeitskreis Wilhelm zur Verfügung gestellt und wurden wie durch Marakami et. Al [88] beschrieben durchgeführt. Abweichend von der Synthese wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet.

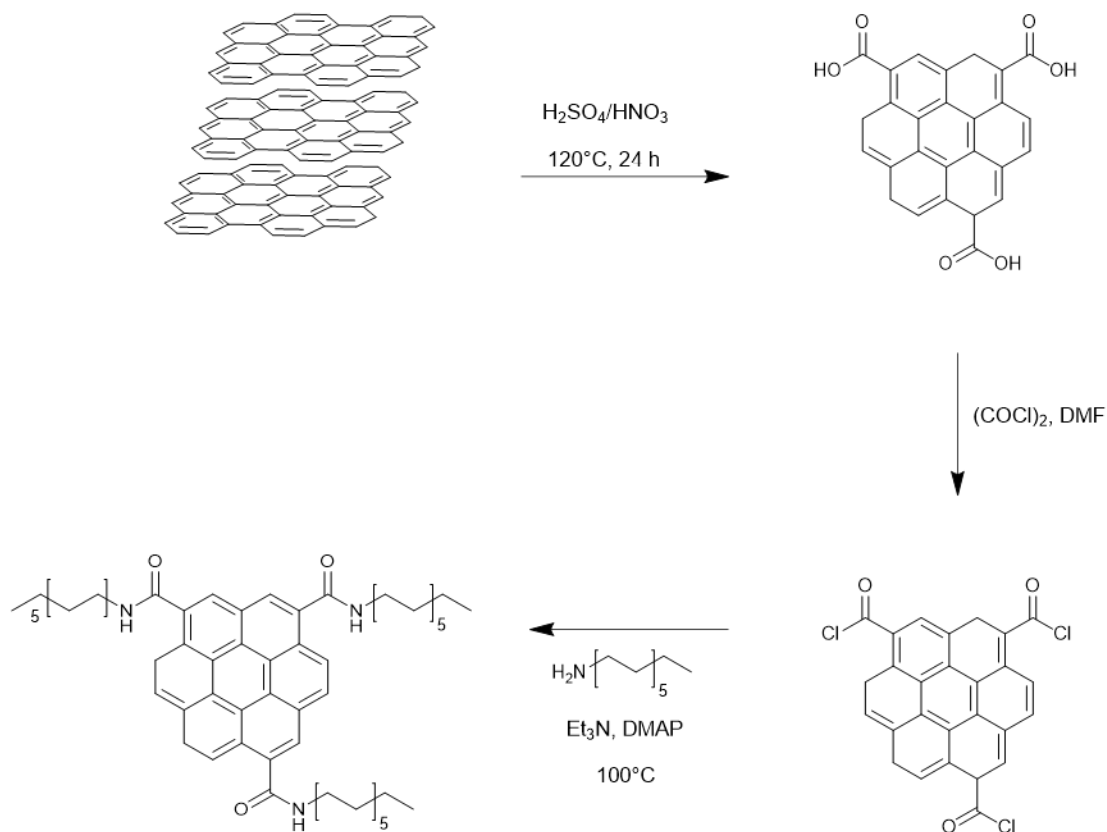


Abbildung 6-43: Reaktionsschema der kovalenten Graphen Oxid Funktionalisierung mit Dodecylamin

Die hergestellten Partikel weisen aufgrund der guten Löslichkeit in Toluol eine gute analytische Zugänglichkeit auf. Um die Größe der funktionalisierten Partikel zu vermessen, wurden die toluolischen Dispersionen auf einen Wafer getropft und mittels AFM vermessen. In Abbildung 6-44 ist ein AFM-Bild der analysierten Partikel aufgeführt.

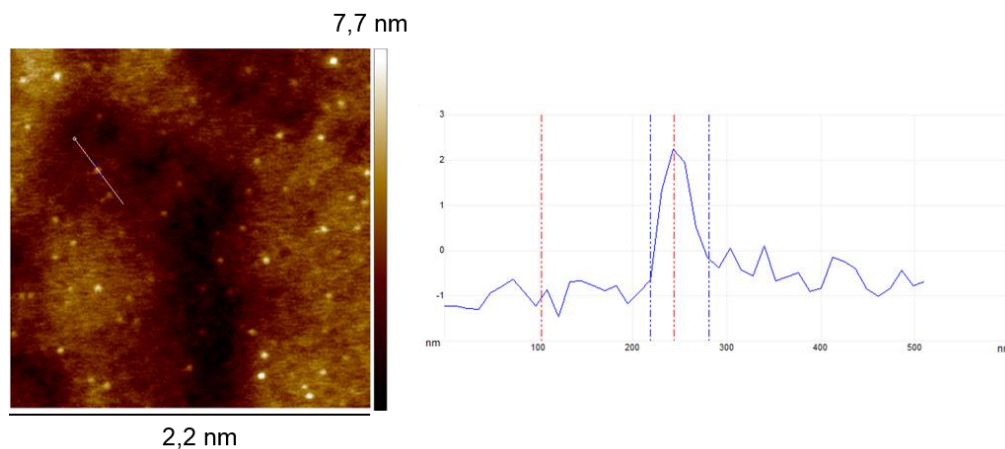


Abbildung 6-44: AFM-Höhenprofilbild (links) und eine dazugehörige Höhenmessung (rechts)

Die kleinen Partikel in den AFM-Aufnahmen weichen stark von Literatur bekannten AFM Aufnahmen von Graphen ab. Üblicherweise wird durch AFM-Analytik die zweidimensionale Struktur der Partikel abgebildet. Um zu überprüfen, ob die betrachteten Partikel tatsächlich funktionalisierte Graphen Oxid Partikel sind, wurden die Partikel als AFM-IR Auftragsmessung untersucht. Zur besseren Identifikation der Partikel wurde die Messung an einer teilweise agglomerierten Probe gemessen.

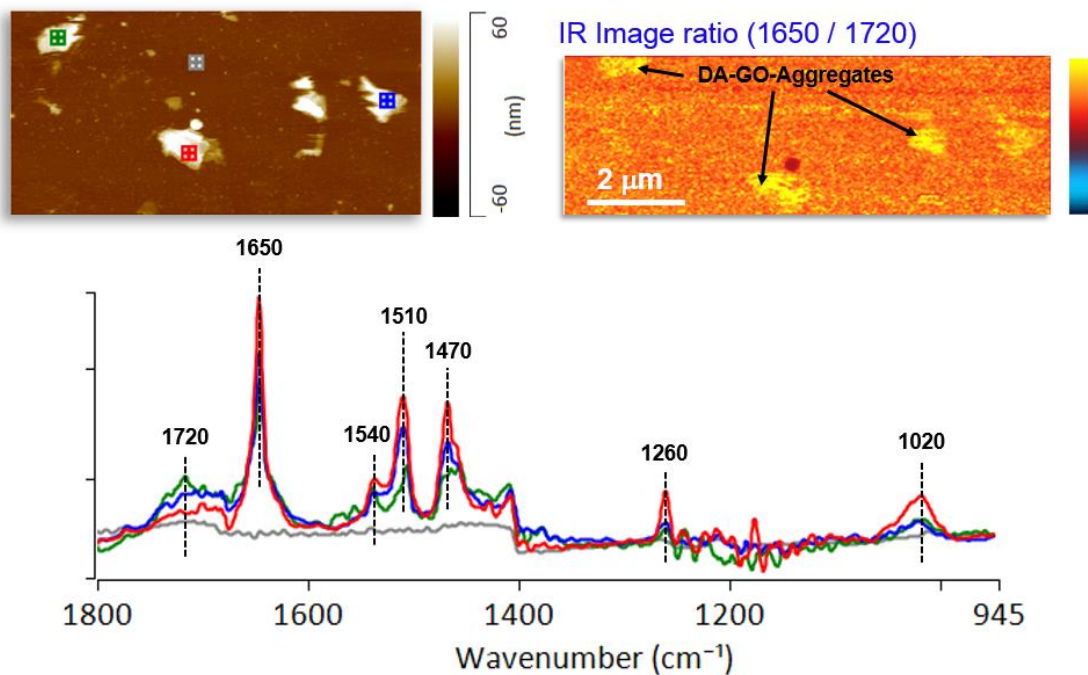


Abbildung 6-45: Oben links: AFM-Höhenprofilbild; Oben rechts: AFM-IR Quotienten Bild der Signale von 1650cm^{-1} und 1720cm^{-1} ; Unten: IR-spektrum der ausgewählten Bereiche.

Abbildung 6-45 zeigt, dass die kleinen Partikel dodecylaminfunktionalisierte Graphen Oxidpartikel sind und fast die gesamte Wafer-Oberfläche bedecken. Durch Literaturvergleiche konnten die Signale einer Epoxidstreckung (COC) bei 1020 cm^{-1} , und einem Amid I Signalen bei 1650 cm^{-1} , Amid II bei 1540 cm^{-1} und Amid III bei 1260 cm^{-1} cm sowie einer C=O-Streckung bei 1720 cm^{-1} zugeordnet werden [126,127].

Anhand von AFM Aufnahmen wurden die Partikel vermessen und eine Partikelgrößenverteilung erstellt. Die Partikelgrößenverteilungen sind in den Abbildung 6-46 aufgeführt.

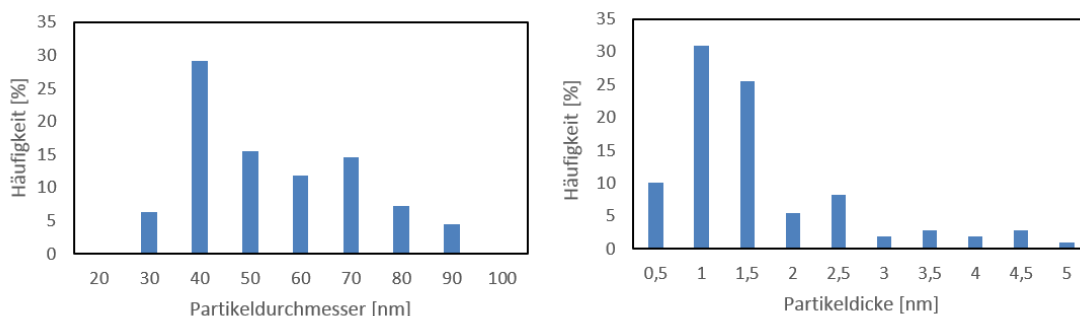


Abbildung 6-46: Häufigkeitsverteilung der Partikeldurchmesser (links) und der Partikeldicke (rechts) der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel

Die Partikelgrößenverteilungen aus Abbildung 6-46 zeigt, dass die meisten Partikel einen Durchmesser von 40 nm und eine Dicke zwischen 1 nm-1,5 nm aufweisen. Durch diese Dimensionen werden die funktionalisierten Graphen Oxid Nanopartikel als Quantumdots bezeichnet. Aufgrund der gemessenen Partikeldicken kann die durchschnittliche Schichtenanzahl zu 2,5 berechnet werden. Daher werden die kleinen Partikel als *few-layer Graphen Quantumdots* bezeichnet [88,128].

Neben der AFM-IR Analyse wurde die erfolgreiche Funktionalisierung ebenfalls mit NMR überprüft. Aus dem ^1H -NMR-Spektrums aus Abbildung 6-47 kann entnommen werden, dass der für Amid typische Peak bei 7,9 ppm im ^1H -Spektrum entstanden ist.

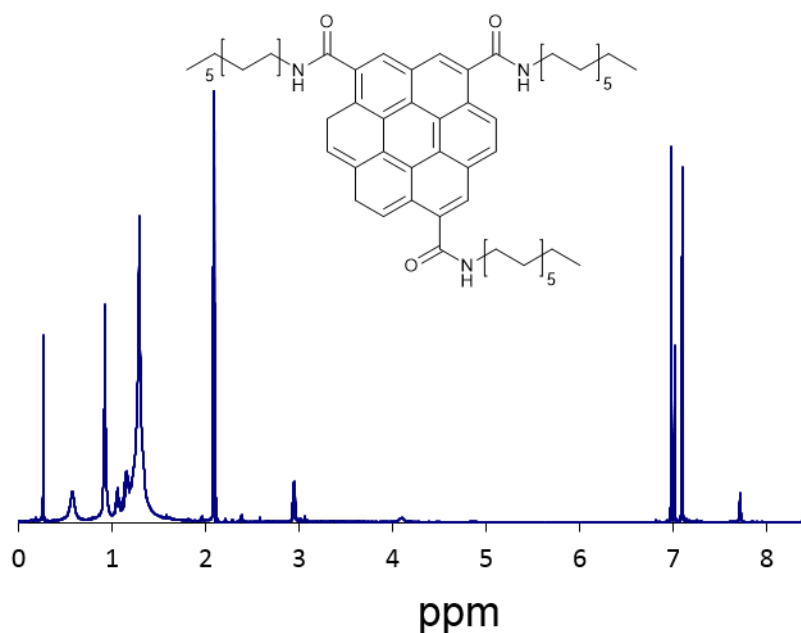


Abbildung 6-47: ^1H -NMR Spektrum des mit Dodecylamin kovalent funktionalisierten Graphen Oxids

Zudem wurde die Dispersionsstabilität der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel über einen Zeitraum von 5 d mittels statischer Lichtstreuung anhand von toluolischen Dispersionen untersucht. Die zeitabhängigen Streukurven von 0,1 m-% iger Lösungen sind in Abbildung 6-48 aufgeführt. Für den untersuchten Zeitraum von 5 d sind die Dispersionen stabil.

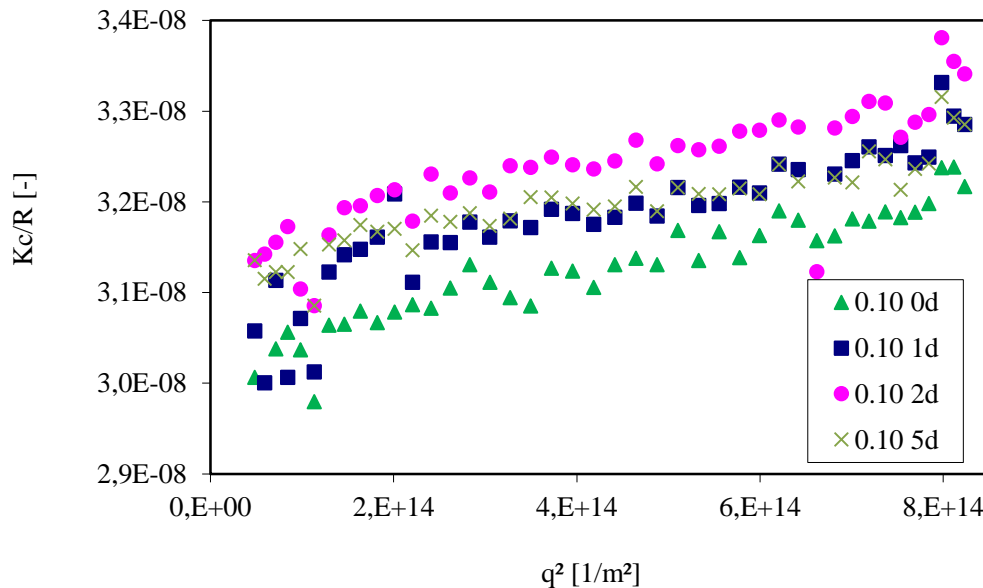


Abbildung 6-48: Zeitabhängige Streukurven der statischen Lichtstreuung der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel für 0 Tage (grüne Dreiecke), 1 Tag (blaue quadrate), 2 Tage (pinke Kreise) und 5 Tage (graue Kreuze)

6.3.4 Eigenschaften der funktionalisierten Graphen Oxidpartikel

Die Materialeigenschaften der funktionalisierten Graphen-Nanopartikel können anhand der Charakterisierung ihrer dünnen Filme bestimmt werden. Die dünnen Filme wurden durch Aufsprühen der toluolischen Dodecylamin-Graphen Oxid-Lösung auf eine frisch entfettete Stahloberfläche erzeugt.

Um zu überprüfen, ob die Dodecylamin modifizierten Graphen Oxid Partikel als Haftvermittler fungieren, wurden Peel-Off Tests wie in 5.14 beschrieben durchgeführt. Anhand von Tabelle 6-16 ist zu erkennen, dass die Peel-Off Festigkeit mit zunehmender Belegung von dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid abnimmt.

Tabelle 6-16: Ergebnisse der Peel-Off-Festigkeit in Abhängigkeit der Sprühzyklen von toluolischen Dodecylamin-Graphen Oxid Dispersionen

Peel-Off-Festigkeit	Anzahl Sprühzyklen
[N]	[-]
2	0
1,7	10
1,2	20
1,1	30

Anhand der Peel-Off-Versuche konnte gezeigt werden, dass die Dodecylamin-Graphen Oxid Partikel nicht als Haftvermittler geeignet sind. Die funktionalisierten dodecylamin Graphen Oxidpartikel unterbinden die Klebwirkung des Scotch-Tapes auf Stahl.

Da die Haftungseigenschaften auf dem Stahlsubstrat durch die dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxidpartikel verschlechtert werden, wird die Reibung verbessert. Der Einfluss der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxidpartikel auf die Reibungseigenschaften wurde anhand von beschichteten Stahlblechen getestet (siehe 5.15).

Dabei wurden die Reibungseigenschaften der Partikel bei unterschiedlicher Oberflächenbedeckung gemessen (Abbildung 6-49). Die Oberflächenbedeckung wurde durch die Anzahl der Sprühzyklen gesteuert, mit dem Ergebnis, dass der Reibungskoeffizient mit zunehmender Bedeckung abnimmt. Das makroskopische Reibungsverhalten wurde mit einem Thwing-Albert FP-2250 Reibungstester gemessen. Die reine und raue Stahloberfläche hat einen Reibungskoeffizienten von 0,17. Mit zunehmender Zahl der Sprühzyklen nähert sich der Reibungskoeffizient einem Wert von 0,10 an [129,130].

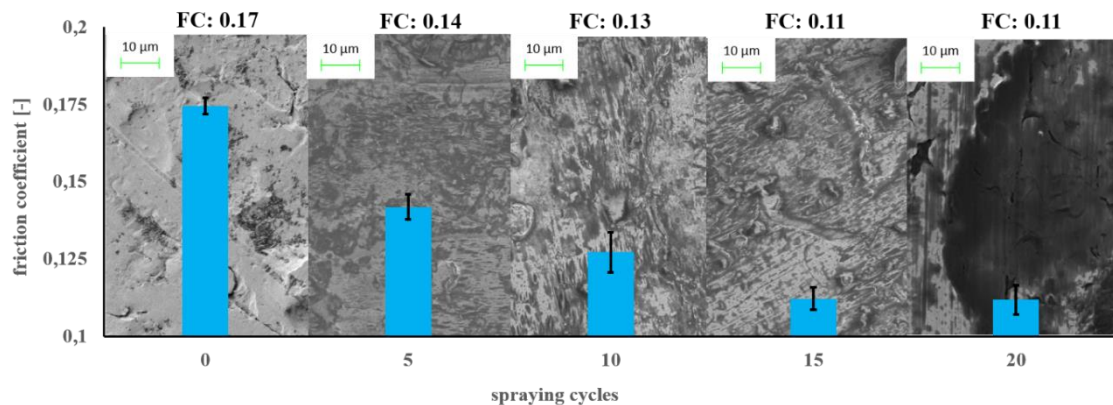


Abbildung 6-49: REM-Aufnahmen von Stahlblechen beschichtet mit 0, 5, 10, 15 (von links nach rechts) und Sprühzyklen Dodecylamin-funktionalisiertem Graphen Oxid und deren Reibungskoeffizient.

Aufgrund der Funktionalisierung können die dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel als hydrophob angesehen werden. Der hydrophobe Charakter ist ein guter Ausgangspunkt für Korrosionsschutzeigenschaften. In Abbildung 6-49 sind REM Bilder ist zu erkennen, dass die Stahloberfläche mit steigender Sprühzyklenanzahl zunehmend bedeckt wird. Die Bedeckung durch den Partikelfilm stellt ein weiteres Indiz für einen erfolgreichen Korrosionsschutz dar. Die Korrosionsschutzwirkung der Partikel wurde an einer Stahlprobe, die mit 20 Sprühzyklen behandelt wurde, getestet. Der Korrosionstest wurde in Anlehnung an DIN 51358 durchgeführt. Abweichend von der Norm betrug die Einwirkzeit durch künstliches Meerwasser nur 0,75 h.

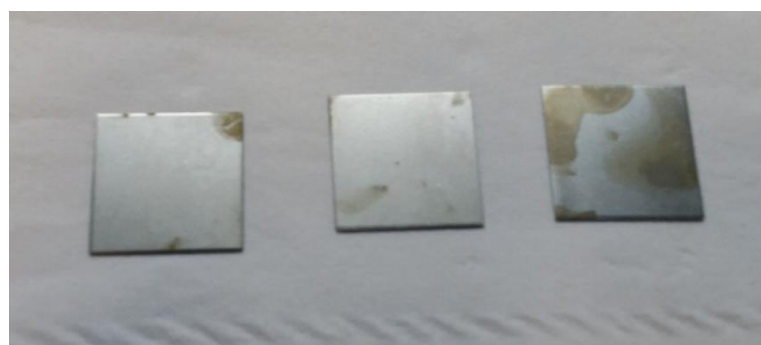


Abbildung 6-50: Fotografie von Stahlproben die für 1 h in künstliches Meerwasser getaucht wurden. Rechts: unbehandelte Probe, links und mitte: Stahl mit 20 Sprühzyklen von dodecylaminfunktionalisiertem Graphen Oxid.

Die Probe mit 20 Sprühzyklen zeigt nur wenige Korrosionsspuren. Das ungeschützte Stahlblech wird in der gleichen Zeit deutlich stärker angegriffen. Das

dodecylaminfunktionalisierte Graphen Oxid wirkt korrosionsinhibierend. In Kombination mit der Verbesserung der Reibungseigenschaften sind parallelen zu Wachspartikeln zu erkennen [131,132]. Der Schutzmechanismus resultiert aus der hydrophobierenden Wirkung der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel [133]. Unter der Berücksichtigung, dass die Filmdicke bei 20 Sprühzyklen ca.15 nm ist der resultierende Effekt bemerkenswert.

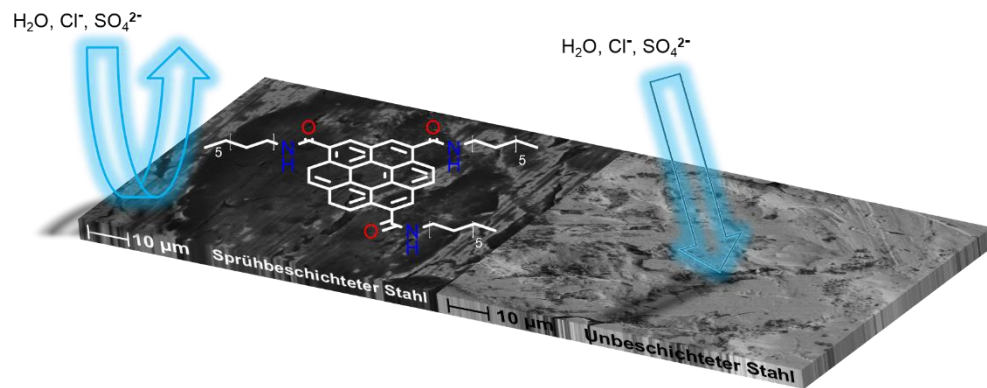


Abbildung 6-51: Schematischer Mechanismus der Korrosionsinhibierung für REM-Aufnahmen von Stahl mit 20 Sprühzyklen von dodecylaminfunktionalisiertem Graphen Oxid und unbehandeltem Stahl.

Um die korrosionsinhibierende Wirkung der dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid Partikel näher zu quantifizieren, wurden EIS Messungen wie in 5.13 anhand von mit Dodecylamin-Graphen Oxid beschichteten Stahlblechen durchgeführt.

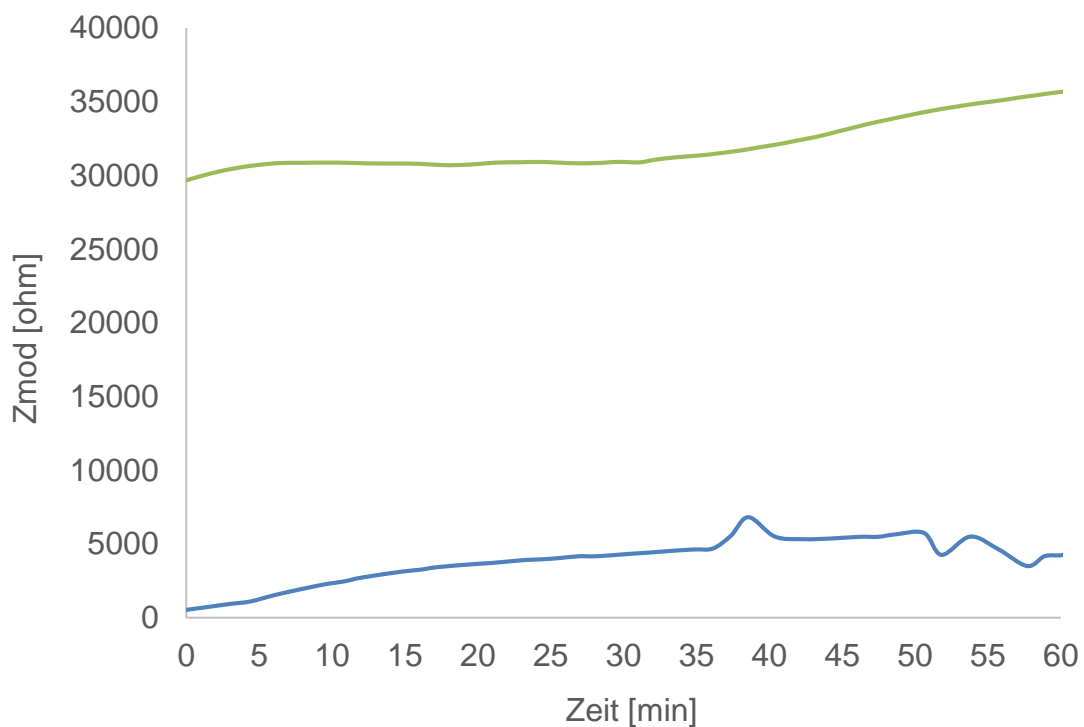


Abbildung 6-52: EIS-Messungen in künstlichen Meerwasser eines unbeschichteten Stahlblechs (blau) und eines Stahlblechs beschichtet mit 20 nm dicken Dodecylamin-Graphen Oxid Schicht (grün)

Anhand von Abbildung 6-52 ist zu erkennen, dass sich die zeitliche Entwicklung der gemessenen Widerstände des mit Dodecylamin-Graphen Oxid beschichteten Stahlblechs und des nicht beschichteten Stahlblechs stark unterscheiden. Der Widerstand des mit Dodecylamin-Graphen Oxid beschichteten Stahlblechs ist in etwa 30-mal so hoch wie der des nicht beschichteten Stahlblechs. Zudem ist der Widerstand des mit Dodecylamin-Graphen Oxid beschichteten Stahlblechs bis zu einer Messdauer nahezu konstant. Der Widerstand des nicht beschichteten Stahlblechs ändert sich über den beobachteten Zeitraum. Die zeitliche Änderung des Widerstands des Stahlblechs ist durch die Bildung einer Passivschicht zu erklären. Die zeitliche Konstanz des Widerstands des mit dodecylamin-Graphen Oxid beschichteten Stahlblechs bestätigt den in Abbildung 6-51 vorgeschlagenen Inhibierungsmechanismus. Durch die Beschichtung wird die Diffusion von im Meerwasser enthaltenen Ionen zur Stahloberfläche erschwert. Die EIS-Messungen bestätigen die Beobachtungen während des Meerwassertauchtestes.

6.3.5 Zusammenfassung Graphen Funktionalisierung

Im Rahmen des Kapitels Graphen Funktionalisierung wurden unterschiedliche Graphen- und Graphen Oxid-Modifikationsmöglichkeiten untersucht. Die Eigenschaften der modifizierten Partikel können nicht direkt mit herkömmlichen Messverfahren direkt bestimmt werden, daher werden die Eigenschaften der Partikel in Form ihrer dünnen Filme untersucht.

Die Funktionalisierung des Graphen Oxids wurde in Zusammenarbeit mit AK Wilhelm durchgeführt. Die resultierenden Partikel wurden durch umfassende moderne und klassische Partikelanalytik nachgewiesen. Sowohl AFM-IR aufnahmen als auch NMR aufnahmen bestätigen den Erfolg der Synthese.

Zudem konnte mittels statischer Lichtstreuung gezeigt werden, dass ausgehend von den modifizierten Partikeln langzeitstabile Dispersionen angefertigt können. Die toluolische Dispersion der modifizierten Partikel wurde dazu genutzt, um durch simple Sprühapplikation dünne Filme auf Stahloberflächen zu erzeugen und diese zu charakterisieren. Dabei zeigten makroskopische Reibungsversuche, dass der resultierende dünne Partikelfilm zu einer erheblichen Verbesserung der Reibungseigenschaften führt. Ferner konnte gezeigt werden, dass die dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxide eine hydrophobierende Wirkung hervorrufen, die zur Korrosionsinhibierung der Stahloberfläche beiträgt.

Neben der Modifizierung der Graphen Oxid Partikel wurde die direkte Funktionalisierung von Graphen untersucht. Ausgehend von in NMP exfolierten Graphen wurde die Funktionalisierung via Diels-Alder Reaktion getestet. Die Reaktion kann als nicht erfolgreich beurteilt werden. Neben einer geringen Ausbeute konnte anhand von REM-Aufnahmen gezeigt, dass kein Graphen sondern Nanographit entstanden ist.

Des Weiteren wurde die direkte Graphen-Funktionalisierung von Graphen via Friedel-Crafts-Acylierung anhand von unterschiedlichen Carbonsäurederivaten getestet. Es konnte gezeigt werden, dass die Reagenzien am Graphit Adsorption bzw. mit sich selber oligomerisieren. Eine kovalente Anbindung der Untersuchten Reagenzien konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Funktionalisierung über Graphen Oxid weist großes Potential auf. Die Modifikation ist analog der etablierten und gut erforschten Modifizierung von Carbonsäuren. Aufgrund der Derivatisierung der Carbonsäuregruppen am Graphen Oxid kann eine Kompatibilität zu jeder Polymermatrix realisiert werden. Allerdings muss die Aufarbeitung dahingehend optimiert werden, um größere Partikel zu synthetisieren.

6.4 Aggregationsgesteuerte Graphen Oxid-Nano Komposite

In 6.1.2 wurden bereits gezeigt, dass Graphen Oxid in Wasser unabhängig vom pH-Wert (siehe Abbildung 6-7) stabile Dispersionen bildet. Die hervorragende Dispersionsstabilität von Graphen Oxid bildet einen guten Ausgangspunkt, um Graphen Oxiddispersionen mit Polymerdispersionen zu kombinieren und somit neue Partikelmorphologie zu generieren.

6.4.1 Graphen Oxid- Polymer Aggregate

Infolge der negativen Ladung von -35 mV der Graphen Oxid-Dispersionen wurde für die Kombination mit Polymerdispersionen, Polymerdispersionen mit positivem Zetapotential verwendet. Eine geeignete Polymerdispersion ist Pergluten K523 (Styrol-Acrylat-Copolymer). In Abbildung 6-53 ist die Zetapotential-pH Messung von Pergluten K 523 aufgeführt.

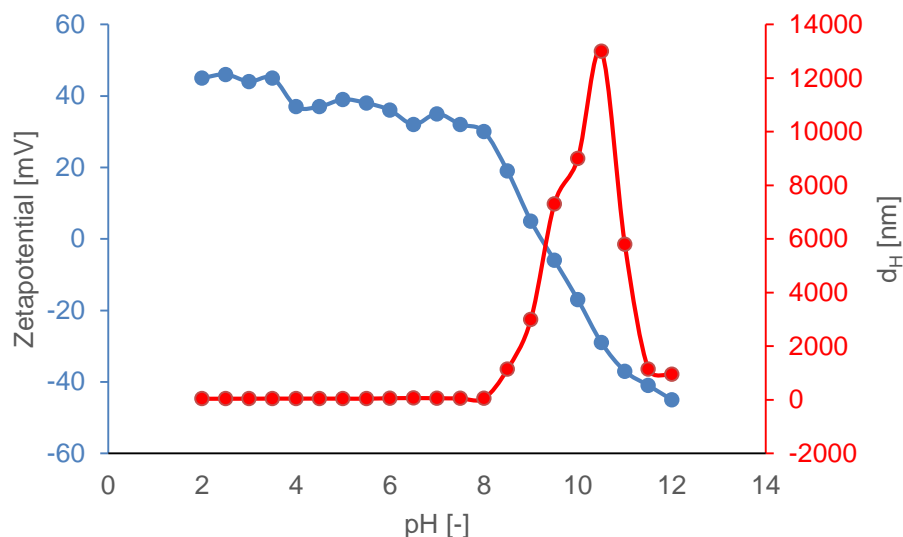
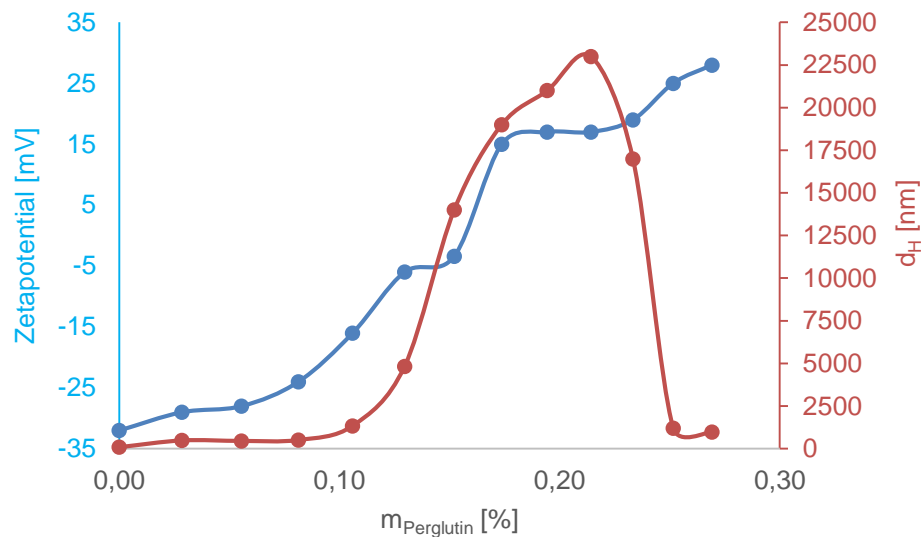


Abbildung 6-53: Zetapotential und dynamische Lichtstreuung von Pergluten K 523 als Funktion des pH-Wertes

Anhand von Abbildung 6-53 ist zu erkennen, dass das verwendete Pergluten im pH Bereich von 2-8 ein positives Zetapotential aufweist. Zwischen 9-9,5 wird der PZC durchlaufen und zwischen 10-12 weist die Pergluten-Dispersion ein negatives Zetapotential auf. Für die Kombination mit Graphen Oxid-Dispersionen wurde ein pH-Wert von 3,5 gewählt.

Vor der Kombination der beiden Dispersionen wurde der pH-Wert der verwendeten Graphen Oxid Dispersionen durch Zugabe von Ammoniak auf den pH-Wert von Pergluten angepasst. Die Kombination der beiden Dispersionen kann als

elektrostatische Abscheidung von Polymer Partikeln auf Graphen Oxid Partikel aufgefasst werden. Zur Charakterisierung der elektrostatischen Abscheidung wurde die Titration von Graphen Oxid mit Pergluten untersucht. Während der Titration wurden das resultierende Zetapotential und die Partikelgröße gemessen. In Abbildung 6-54 ist die Abhängigkeit des Zetapotentials und der Partikelgröße von unterschiedlichen Mengen an Pergluten aufgeführt.



Abbildungung 6-54: *Titration von Graphen Oxid mit Pergluten K523 und die resultierende Partikelgröße und Zetapotential*

Anhand von Abbildung 6-54 ist zu erkennen, dass die Zugabe von Pergluten zu einem Anstieg der Partikelgröße führt. Bis zu einer Zugabe von 0,1 m-% Pergluten weist das resultierende Zetapotential einen negativen Wert auf. Durch weitere Zugabe von Pergluten wird der isoelektrische Punkt durchlaufen und die Partikelgröße steigt weiter an. Pergluten und Graphen Oxid bildeten Assoziate, die durch weitere Zugabe von Pergluten reorganisieren. Ab einer Zugabemenge von ca. 0,25 m-% Pergluten ändert sich das Vorzeichen der Gesamtmischung. Die Ladung der Graphen Oxidpartikel wird durch die entgegengesetzt geladenen Perglutenpartikel abgeschirmt. Die entstandenen Aggregate trugen eine positive Ladung von 25-30 mV.

Um die Vorgänge in der Graphen Oxid-Pergluten Dispersion zu analysieren, wurden Zugabemengen von 0,03 m%, 0,15 m-% und 0,27 m-% REM-Bilder aufgenommen (Abbildungung 6-55). Anhand der REM-Bilder ist zu erkennen, dass bei einer Zugabemenge von 0,03 m-% Agglomerate entstehen. Durch weitere Zugabe an Pergluten nimmt die Agglomerat Dichte sichtbar zu. Bei einer Zugabe von 0,27 m-% an Pergluten sind µm-große Agglomerate zu erkennen. Die Agglomerate weisen die typische Graphen Oxid Schichten Struktur auf. Allerdings ist zu

erkennen, dass die Perglутinpartikel die Graphen Oxidschichtpartikel vollkommen eingehüllt haben.

Die REM-Bilder spiegeln nicht die Messungen der dynamischen Lichtstreuung wieder. Während der Zugabe an Perglутin konnte ein Ausfällen der Dispersion beobachtet werden. Durch die Zugabe des Perglутins können mehrere Graphen Oxid Partikel mit einem Perglутinpartikel wechselwirken, welches zu einer Agglomeratbildung führen kann. Dadurch wäre der rasche Anstieg bei sehr geringen Mengen an Perglутin zu erklären. Zudem wäre es möglich, dass durch die Zugabe von Perglутin hochgeladene Graphen Oxid Partikel gefällt werden und nicht weniger stark geladene Graphen Oxid Partikel in Lösung verbleiben und in der DLS-Messung detektiert werden.

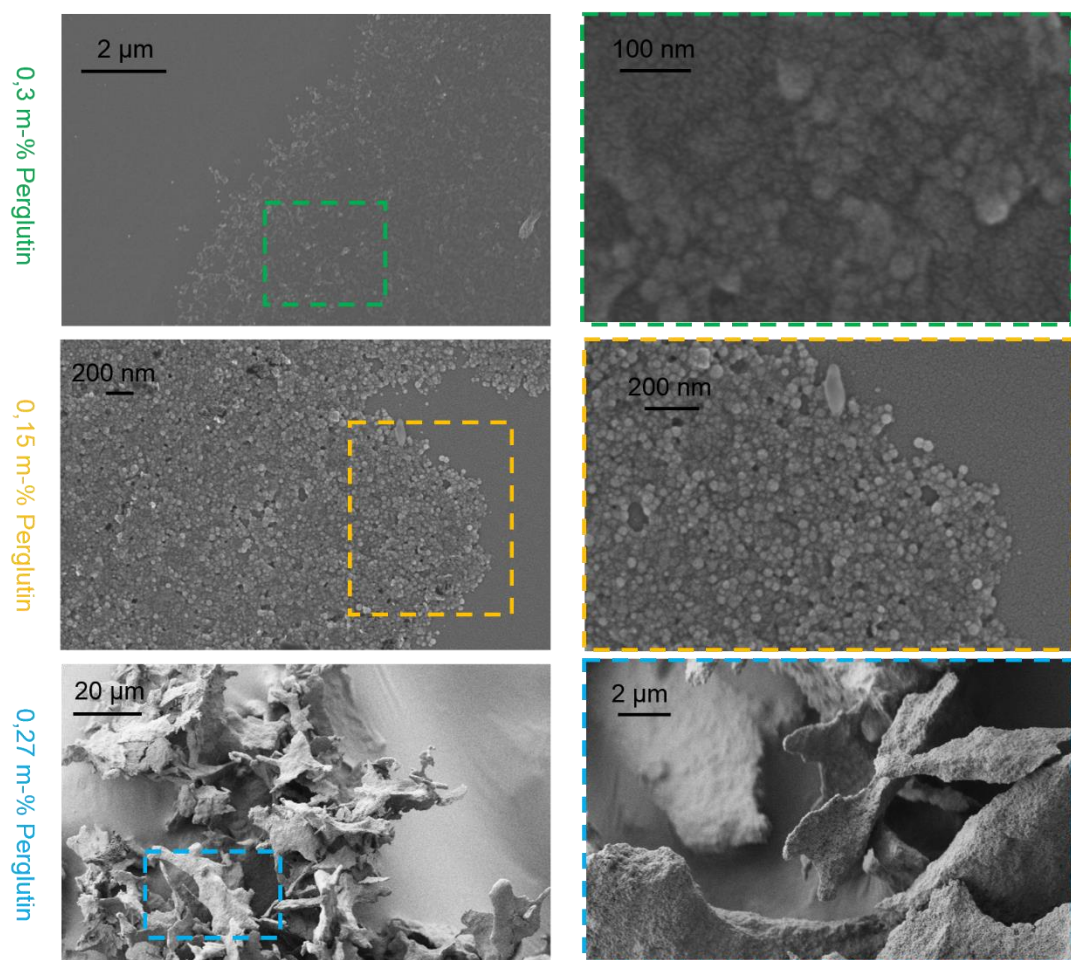


Abbildung 6-55: Graphen Oxid belegt mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Perglутin K532

Neben der direkten Kombination von Graphen Oxid mit Polymerdispersionen wurde versucht Graphenpolymerdispersionen in-situ durch Emulsionspolymerisation von Styrol-Acrylat-Copolymeren zu generieren. In Arbeiten von [134] und [135] konnte gezeigt werden, dass durch den Zusatz von Graphit zur Emulsionspolymerisation von Styrol erfolgreich Graphen-Polymerkomposite hergestellt werden konnten.

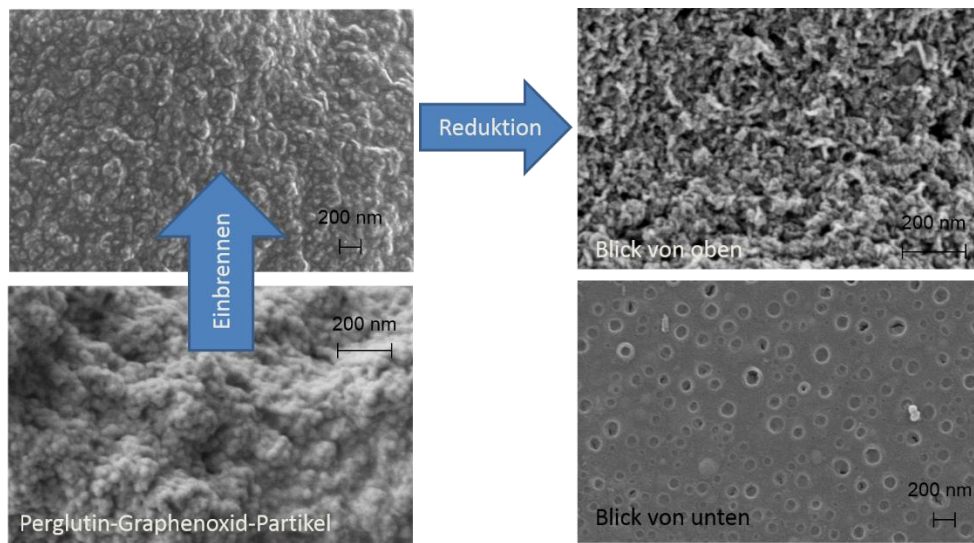
In der vorliegenden Arbeit wurden die Herstellung von Polymerkomposite durch Zusätze von Graphen Oxid und dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid bei der Emulsionspolymerisation von Styrol-Acrylat-Copolymeren getestet. Die Synthese der Graphen Oxid-Polymerdispersionen wurde wie in 4.3 beschrieben durchgeführt. Durch den Zusatz von Graphen Oxid bzw. dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid zu der Emulsionspolymerisation konnten keine Polymerdispersionen hergestellt werden. Durch die unterschiedlichen Zusätze koagulierten die Dispersionen und es wurden Polymerkugeln bis ca. 1 mm Durchmesser erzielt. Der Zusatz von Graphen Oxid in der wässrigen Phase während der Emulsionspolymerisation führt zur Bildung von Agglomeraten.

Bei dem Zusatz von dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxid ist es denkbar, dass die Verbindung eine „zu gute“ Löslichkeit im Styrol aufweist und somit nicht an die Phasengrenze Wasser-Styrol diffundiert, sondern gelöst in den Öltröpfchen des Emulsionspolymerisat vorliegen und somit eine kontrollierte Mizellbildung der Ölphase unterbindet. Um Graphen Oxid erfolgreich in Polymerkomposite durch eine Emulsionspolymerisation zu integrieren, müssen die Graphen Oxidpartikel funktionalisiert werden. Allerdings müssen die Graphen Oxid Partikel durch die eingeführten Gruppen einen tensidartigen Charakter aufweisen.

6.4.2 Thermische Reduktion von aggregationsgesteuerten Graphen Oxid-Nano Komposite

Die resultierenden Perglutin-Graphen Oxid Partikel weisen eine interessante Struktur auf. Das Fällungsprodukt wurde auf einen gereinigten Objektträger aufgebracht und anschließend bei 100 °C eingebrannt. Die Agglomeratstruktur kann als eine Art Graphen Oxidteppich aufgefasst werden, in die Perglutinkugeln eingedrückt sind. Durch die Reduzierbarkeit von Graphen Oxid könnte durch thermische Behandlung interessante Graphen-Morphologie entstehen. Die thermische Reduktion wurde wie in 4.1.3 beschrieben durchgeführt. Dabei wurde ganz bewusst eine langsame Heizrate gewählt, um eine Zerstörung der Morphologie durch die explosionsartige Reduktion zu vermeiden. Um einen genaueren Einblick über die entstehenden Morphologien zu erhalten wurden sowohl der Perglutin-Graphen Oxid-Filme vor und nach dem Einbrennen als auch nach der Reduktion mittels REM analysiert (Abbildung 6-56).

a)



b)

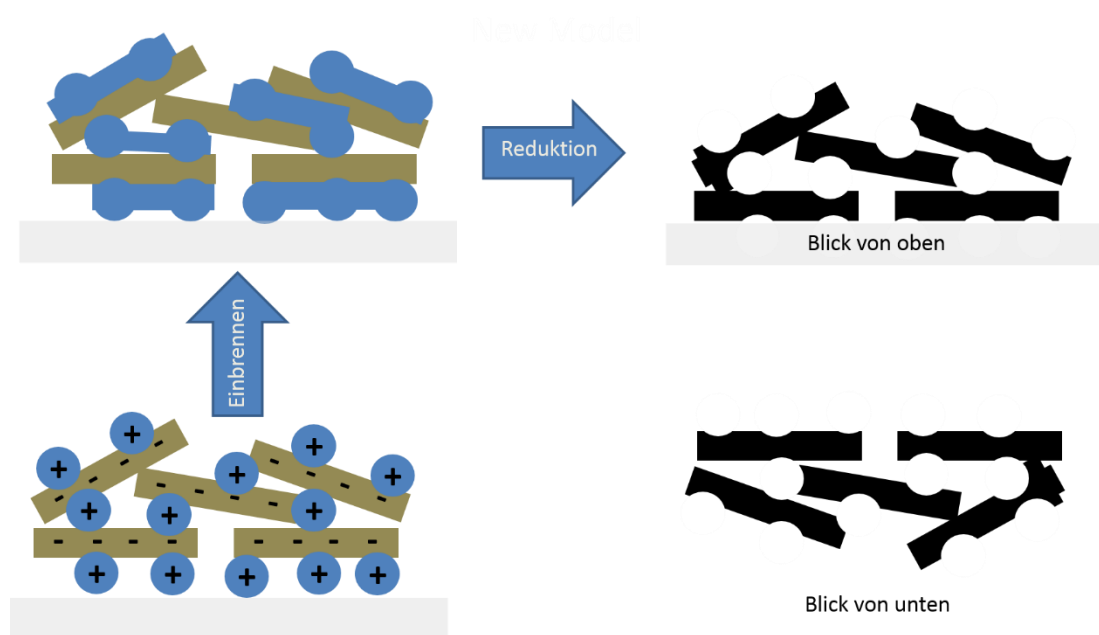


Abbildung 6-56: a) REM-Bilder des Einbrennvorgangs und der Reduktion des Graphen Oxid-Perglutin Komposites. b) Schematische Abbildung der Vorgänge beim Einbrennen und Reduzieren des Graphen Oxid-Perglutin Komposites

Anhand von Abbildung 6-56 ist zu erkennen, dass durch das Einbrennen die Perglутinpartikel einen Film bilden, in dem die Perglутinpartikelkonturen zu erkennen sind. Durch die Reduktion wird der Perglутinfilm entfernt. Vor der Reduktion wirken die Graphen Oxidpartikel elastisch genug um sich an die Kontur der Perglутinpartikel anzupassen. Durch die Reduktion werden die Perglутinpartikel entfernt. Anhand der REM-Bilder ist zu erkennen, dass ein geschlossener Graphenfilm entsteht, der Poren in der Größe der Perglутinpartikel aufweist. Durch den Blick auf die glatte Seite, also der Probenkontaktfläche zum Glas, sind die Poren besonders gut zu erkennen. Es wurden ebenfalls FIB-Schnitte angefertigt, in denen zu erkennen ist, dass die Poren auch im Bulk der Probe entstehen. Durch die Reduktion des Graphen Oxid-Perglутin Komposits entsteht poröses Graphen. Die erzielte Graphenmorphologie bietet Anwendungspotential im Bereich der Membran und Sensortechnologie. Um dieses Potential abzurufen muss die Herstellung der Graphen Oxid-Perglутin-Dispersion und deren Applikation optimiert werden.

6.4.3 Zusammenfassung aggregationsgesteuerte Graphen Oxid-Nano Komposite

Es wurden unterschiedliche Möglichkeiten getestet Graphen Komposite auf Basis von Polymerdispersionen bzw. Emulsionspolymerisaten herzustellen. Die Kombination von bestehenden Polymerdispersionen und Graphen Oxid führte zur Bildung von instabilen Dispersionen. Mittels REM und DLS konnte gezeigt werden, dass Graphen Oxid-Polymeragglomerate gebildet wurden. Durch thermische Reduktion der Graphen Oxid-Polymeragglomerate konnten poröse Graphen-Strukturen erzeugt werden. Dabei weisen die Poren die Größe der eingesetzten Polymerkugeln auf. Die erzeugten Graphen-Strukturen bieten interessantes Potential für die Membrantechnik. Um die Anwendung näher zu erforschen besteht die Notwendigkeit von stabilen Graphen Oxid-Polymerdispersionen. Stabile Graphen Oxid-Polymerdispersionen sind die Voraussetzung von einer definierten und gezielten Applikation.

Zudem wurde getestet, ob durch den Zusatz von Graphen Oxid bzw. dodecylaminfunktionalisiertem Graphen Oxid während der Emulsionspolymerisation von Styrol-Acrylat-Copolymeren, Graphen Oxid-Polymerkomposite erzeugt werden können. Der Zusatz von Graphen Oxid bzw. deren funktionalisiertes Derivat führt zur Bildung von Millimeter großen Polymerkugeln. Um eine erfolgreiche Herstellung von Polymerkompositen durch den Zusatz von Graphen Oxid während der Emulsionspolymerisation zu realisieren, sollte das funktionalisierte Graphen Oxid die Struktur eines Tensids aufweisen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung und Charakterisierung von Graphen-Nano Kompositen erforscht. Die Grundlage der Komposite bilden Epoxid-basierte Polymere, die bereits seit längerem für Komposite mit kohlenstoffbasierten Füllstoffen wie Carbonnanotubes oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden und somit über eine gute Materialkompatibilität verfügen.

Die Dissertation wurde in die Teilziele Partikelherstellung, Kompositherstellung und Partikelmodifikation unterteilt. Im Rahmen des Teilziels Partikelherstellung wurden Graphen Oxid und unterschiedliche Arten an thermisch reduzierten Graphen Oxid hergestellt. Es wurde der Einfluss von unterschiedlichen Prozessparameter auf die Partikeleigenschaften untersucht. Unter anderem wurde der Einfluss der Oxidationszeit bei der Graphen Oxid Synthese auf die chemische Zusammensetzung und die Partikelmorphologie untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die relative Ausbeute durch eine längere Oxidationszeit erhöht wird. Die Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung des Graphit Oxids sind geringfügig. Der Sauerstoffgehalt steigt beim Vergleich der Oxidationszeiten von 6 h auf 120 h um ca. 2 %. Die geringfügigen Auswirkungen der Oxidationszeit auf die Eigenschaften des Graphit Oxids sind durch die intensive Aufreinigung zu erklären.

Der Einfluss der Reduktionstemperatur bei der Herstellung von thermisch reduzierten Graphen Oxid wurde ausgehend von gefriergetrockneten Graphen Oxid Dispersionen untersucht. Für die Reduktion wurden Temperaturen zwischen 300 °C-900 °C gewählt. Es konnte gezeigt werden, dass die Reduktion des gefriergetrockneten Graphen Oxids mit einer Heizrate von 5 °C/min zu einer Graphitisierung des Graphen Oxids führt. Ferner konnte gezeigt werden, dass mit steigender Reduktionstemperaturen, mehr sp^2 Anteile im Material entstehen.

Darüber hinaus wurde Graphen Oxid mit hohen Heizraten reduziert. Anhand von XPS und REM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Reduktion mit einer Heizrate von 520 °C/min nach einer Verweilzeit von einer Minute zu einer deutlichen chemischen- und morphologischen Veränderung des Materials führt. Die schnelle Heizrate führt zu einem Produkt mit sehr feinen und gut exfolierten Partikeln. Anhand von Physisorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die schnelle Heizrate zu einem Produkt mit großer spezifischer Oberfläche führt (455 m^2/g). Die Vororganisation bewirkt eine weitere Steigung der spezifischen Oberfläche des thermisch reduzierten Graphen Oxid (655 m^2/g). Die unterschiedlichen thermisch reduzierten Graphen Oxid Partikel bilden aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und chemische Zusammensetzung eine gute Basis, um Untersuchungen zwischen Struktur- Wirkungsbeziehungen in Graphen-Nano Kompositen durchzuführen.

Für die Herstellung der Graphen-Nano Komposite wurde als Matrixpolymer Epoxid-Amin gewählt. Die Dispergierung des Füllstoffes in die Polymermatrix stellt eine essentielle Voraussetzung für die Entfaltung der Füllstoffeigenschaften dar. Es wurde zunächst ein standardisierter Herstellungsprozess für Epoxid-Amin basierten Graphen-Nanokomposite erarbeitet.

Graphen Oxid kann Aufgrund der Multifunktionalität unterschiedlich mit der Epoxid-Amin Matrix wechselwirken. Für die Untersuchungen der Wechselwirkung wurde das Modellsystem Dodecylamin-Graphen Oxid ausgewählt. Aufgrund der guten analytischen Zugänglichkeit des Dodecylamins konnte eindeutig mittels NMR Spektroskopie nachgewiesen werden, dass zwischen Graphen Oxid und Amin eine Salzbildung stattfindet. Mittels rheologischer Charakterisierung konnte gezeigt werden, dass die Salzreaktion von Graphen Oxid und Polyamin die Gelzeit des Epoxid-Amin Härtungssystems verkürzt.

Die Salzbildung begründet eine Anreicherung des Polyamins an der Grenzfläche zum Graphen Oxids. Aufgrund der Anreicherung resultiert eine höhere Netzwerkdichte, die mit einer flexibilisierenden Wirkung verbunden ist. Die flexibilisierende Wirkung konnten anhand von Erichsen-Tiefung und Scherzugversuche gezeigt werden.

Die Funktionalisierung des Graphen Oxids wurde in Zusammenarbeit mit AK Wilhelm durchgeführt. Der Erfolg der Funktionalisierung wurde sowohl durch AFM-IR als auch durch NMR nachgewiesen.

Zudem konnte mittels statischer Lichtstreuung gezeigt werden, dass ausgehend von den modifizierten Partikeln langzeitstabile Dispersionen angefertigt werden können. Die toluolische Dispersion der modifizierten Partikel wurde dazu genutzt, um durch eine einfache Sprühapplikation dünne Filme auf Stahloberflächen zu erzeugen und diese zu charakterisieren. Dabei zeigten makroskopische Reibungsversuche, dass der resultierende dünne Partikelfilm zu einer erheblichen Verbesserung der Reibungseigenschaften führt. Ferner konnte gezeigt werden, dass die dodecylaminfunktionalisierten Graphen Oxide eine hydrophobierende Wirkung hervorrufen, die zur Korrosionsinhibierung der Stahloberfläche beiträgt.

Neben der Modifizierung der Graphen Oxidpartikel wurde die direkte Funktionalisierung von Graphen untersucht. Ausgehend von in NMP exfolierten Graphen wurde die Funktionalisierung via Diels-Alder Reaktion getestet. Die Reaktion kann als nicht erfolgreich beurteilt werden. Neben einer geringen Ausbeute konnte anhand von REM-Aufnahmen gezeigt, dass kein Graphen sondern Nanographit entstanden ist.

Des Weiteren wurde die direkte Graphen-Funktionalisierung von Graphen via Friedel-Crafts-Acylierung anhand von unterschiedlichen Carbonsäurederivaten ge-

testet. Die eingesetzten Carbonsäurederivate adsorbieren am Graphit bzw. gehen eine Oligomerisierung ein. Eine kovalente Anbindung der untersuchten Reagenzien konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Kombination von bestehenden Polymerdispersionen und Graphen Oxid führte zur Bildung agglomerationsgesteuerten Kompositen. Die anschließende thermische Reduktion des erhaltenen Komposites führt zu einer porösen Graphen Struktur. Mittels REM und DLS konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Graphen Strukturen Poren in der Größe der eingesetzten Polymerkugeln aufweisen. Die erzeugten Graphen-Strukturen bieten interessantes Potential für die Membrantechnik.

Neben der Herstellung von Graphen-Nano Kompositen auf der Basis von Epoxiden wurde die Möglichkeit untersucht, Graphen Oxid bzw. dodecylaminfunktionalisiertes Graphen Oxid als Tensid während einer Emulsionspolymerisation zu verwenden und somit Graphen bzw. Graphen Oxid im resultierenden Polymerkomposit zu integrieren. Der Zusatz von Graphen Oxid bzw. deren funktionalisierten Derivat führt zur Bildung von Millimeter großen Polymerkugeln. Um eine erfolgreiche Herstellung von Polymerkompositen durch den Zusatz von Graphen Oxid während der Emulsionspolymerisation zu realisieren, sollte das funktionalisierte Graphen Oxid die Struktur eines Tensids aufweisen.

8 **Ausblick**

Eine interessante Anwendung der hergestellten Graphen-Nano Kompositen ist die Kombination mit Faser verstärkten Kunststoffen. Durch die Flexibilisierende Wirkung auf das Matrix Harz könnte für eine höhere Biegefestigkeit des Materials resultieren. Eine große Herausforderung in diesem Vorhaben wäre der Herstellungsprozess des Komposites bzw. die daraus hergestellten Bauteile. Aufgrund der hohen Viskosität durch bereits sehr kleine Mengen an Graphen wird das Imprägnieren der Fasern (Gelege, Gewebe) erschwert.

Das eingesetzte Graphen ist ein zweidimensionales Partikel, aufgrund des Aspekt Verhältnisses resultieren bessere Barriere Eigenschaften gegenüber aggressiver Chemikalien. Eine mögliche Anwendung der hergestellten Epoxid-Graphen-Komposite sind Innenrohrbeschichtungen für das Fördern von Rohöl. Neben der höheren Barriere Eigenschaften weisen Graphen Nano Komposite eine höhere Flexibilität auf.

9 Publikationsliste

- [1] A. Wolk, M. Rosenthal, S. Neuhaus, K. Huber, K. Brassat, J. K. N. Lindner, R. Grothe, G. Grundmeier, W. Bremser, R. Wilhelm, *Scientific reports* **2018**, 8, 5843.
- [2] A. Wolk, M. Rosenthal, J. Weiß, M. Voigt, J.-N. Wesendahl, M. Hartmann, G. Grundmeier, R. Wilhelm, G. Meschut, M. Tiemann et al., *Progress in Organic Coatings* **2018**, 122, 280.
- [3] B. Riegraf, A.-L. Berscheid, *WISSENSCHAFT IM ANGESICHT >>GROSSER GESELLSCHAFTLICHER HERAUSFORDERUNGEN<<. Das Beispiel der Forschung an hybriden Leichtbaumaterialien*, transcript Verlag, Bielefeld, **2018**. (Buchbeitrag)
- [4] A. Wolk, *Wasserbasierte Graphen-Dispersionen für neue Graphen-Polymer-Composite*, Hybrid Forum, Stuttgart, **2015**. (Vortrag)
- [5] A. Wolk, *Graphen-Nanokomposite*, GDCh-Lacktagung, Bayreuth, **2018**. (Vortrag)
- [6] A. Wolk, *Variation of the surface area of reduced Graphene oxide*, Coating Science International, Noordwijk, **2017** (Posterpräsentation)

10 Literaturverzeichnis

- [1] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, energy conversion and storage, 347 (2015). doi:10.1126/science.1246501.
- [2] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, of Monolayer Graphene, 321 (2008) 385–389.
- [3] P. Article, The rise of graphene, (n.d.) 183–191.
- [4] M. Zhong, D. Xu, X. Yu, K. Huang, X. Liu, Y. Qu, Nano Energy Interface coupling in graphene / fl uorographene heterostructure for high-performance graphene / silicon solar cells, Nano Energy. 28 (2016) 12–18. doi:10.1016/j.nanoen.2016.08.031.
- [5] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. MCGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K.G.U.N. Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, (n.d.) 563–568. doi:10.1038/nnano.2008.215.
- [6] D. Schmelter, H. Hintze-bruening, Highly Ordered Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Based Polymer Nanocomposites: Promise and Limits for Dynamic Impacts Demonstrated in Model Organic Coatings, (2016). doi:10.1021/acsami.6b04347.
- [7] K. Krishnamoorthy, K. Jeyasubramanian, M. Premanathan, G. Subbiah, H.S. Shin, S.J. Kim, Graphene oxide nanopaint, Carbon N. Y. 72 (2014) 328–337. doi:10.1016/j.carbon.2014.02.013.
- [8] I.V.G. and A.A.F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science (80-.). 306 (2004) 666–669.
- [9] T.H.E. Royal, S. Academy, O.F. Sciences, compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Graphene, 50005 (2010) 0–10.
- [10] E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, A decade of graphene research : production , applications and outlook, Biochem. Pharmacol. 17 (2014) 426–432. doi:10.1016/j.mattod.2014.06.001.
- [11] J. Kauppila, GRAPHENE FROM GRAPHITE BY CHEMICAL AND PHYSICAL, 2014.
- [12] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, 3893 (2009) 1312–1315.
- [13] A.P. Letters, T. Kobayashi, S. Corporation, K. Kadono, S. Corporation, S. Hayazaki, S. Corporation, Y. Mizuguchi, S. Corporation, Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to- roll chemical vapor deposition and ..., (2013). doi:10.1063/1.4776707.
- [14] Y. Zhang, L. Zhang, P. Kim, M. Ge, Z. Li, C. Zhou, Vapor Trapping Growth of Single-Crystalline Graphene Flowers: Synthesis, Morphology, and Electronic Properties, (2012). doi:10.1021/nl300039a.
- [15] U. Khan, A.O. Neill, M. Lotya, S. De, J.N. Coleman, High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene, (2010) 864–871. doi:10.1002/sml.200902066.
- [16] T. Truong, V. Hung, S. Hyun, E. Jung, B. Kong, J. Suk, Journal of Colloid and Interface Science Superior dispersion of highly reduced graphene oxide in N , N-dimethylformamide, J. Colloid Interface Sci. 376 (2012) 91–96. doi:10.1016/j.jcis.2012.03.026.
- [17] K. Balamurugan, V. Subramanian, Adsorption of Chlorobenzene onto (5,5) Armchair

- Single-Walled Carbon Nanotube and Graphene Sheet: Toxicity versus Adsorption Strength, (2013). doi:10.1021/jp403646h.
- [18] E. Schr, Methylbenzenes on graphene, (2016).
- [19] G.H. Jeong, H. Kim, M. Kim, D. Choi, H. Lee, J. Kim, S. Kim, ChemComm Direct synthesis of noble metal / graphene nanocomposites from graphite in water : photo-synthesis w, (2011) 12236–12238. doi:10.1039/c1cc15091j.
- [20] B.C. Brodie, XIII . On the atomic weight of graphite, (1859) 249–259.
- [21] D. Salze, D. Doppel-, D. Reaction, L. Staudenmaier, D. Substanz, I. Zeit, D a r s t e l l u n g der Graphitslure. (Eiogeangeii, (1898).
- [22] Preparation of Graphitic Oxide, 208 (1957) 1937. doi:10.1021/ja01539a017.
- [23] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, 4 (n.d.).
- [24] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, 45 (2007) 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [25] S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, D.A.N. Li, M.B. Mu, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, (2008) 101–105. doi:10.1038/nnano.2007.451.
- [26] L. Guardia, J.I. Paredes, P. Soli, J.M.D. Tasco, Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions ´ n, (2010) 6426–6432.
- [27] H.C. Schniepp, J. Li, M.J. Mcallister, H. Sai, M. Herrera-alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, 2 (2006) 8535–8539. doi:10.1021/jp060936f.
- [28] M.J. Mcallister, J. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, O.M. Herrera-alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud, I.A. Aksay, Expansion of Graphite, (2007) 4396–4404. doi:10.1021/cm0630800.
- [29] F.J. Tölle, K. Gamp, R. Mülhaupt, Scale-up and purification of graphite oxide as intermediate for functionalized graphene, Carbon N. Y. 75 (2014) 432–442. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.022.
- [30] M.L.P. Ha, B.P. Grady, G. Lolli, D.E. Resasco, W.T. Ford, Composites of Single-Walled Carbon Nanotubes and Styrene-Isoprene Copolymer Latexes, (2007) 446–456. doi:10.1002/macp.200600521.
- [31] S. Severtson, H. Xu, P. Associate, J. Zhang, P. Associate, L. Gwin, F. International, C. Houtman, MIGRATION OF SURFACTANTS IN PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE, (n.d.) 23–32.
- [32] S. Niyogi, E. Bekyarova, M.E. Itkis, J.L. Mcwilliams, M.A. Hamon, R.C. Haddon, Solution Properties of Graphite and Graphene, (2006) 7720–7721. doi:10.1021/ja060680r.
- [33] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, (2008) 10876–10877.
- [34] Z. Liu, Y. Xu, X. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, J. Tian, Porphyrin and Fullerene Covalently Functionalized Graphene Hybrid Materials with Large Nonlinear Optical Properties, (2009) 9681–9686.
- [35] L.M. Veca, F. Lu, M.J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, Y. Sun, Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets, (2009) 2565–2567. doi:10.1039/b900590k.
- [36] V.A. Online, ultrafiltration membrane by incorporation of, (2013) 9084–9092. doi:10.1039/c3cp50955a.

- [37] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, 44 (2006) 3342–3347. doi:10.1016/j.carbon.2006.06.004.
- [38] A. Fazli, R. Moosaei, M. Sharif, S.J. Ashtiani, Developments of Graphene-based Polymer Composites Processing Based on Novel Methods for Innovative Applications in Newborn Technologies, 8 (2015) 38–44. doi:10.17485/ijst/2015/v8i.
- [39] G. Chen, H. Wang, W. Zhao, Fabrication of highly ordered polymer / graphite flake composite with eminent anisotropic electrical property, (2008) 1113–1117. doi:10.1002/pat.
- [40] F.M. Uhl, Materials Processes of Graphite Nanostructured Composites Using Ball Milling Materials Processes of Graphite Nanostructured Composites, (2014). doi:10.1081/AMP-200068659.
- [41] E.H. Alsharaeh, A.A. Othman, M.A. Aldosari, Microwave Irradiation Effect on the Dispersion and Thermal Stability of RGO Nanosheets within a Polystyrene Matrix, (2014) 5212–5224. doi:10.3390/ma7075212.
- [42] D.H. Tien, J. Park, S.A. Han, M. Ahmad, Y. Seo, Electrical and Thermal Conductivities of Stycast 1266 Epoxy / Graphite Composites, 59 (2011) 2760–2764. doi:10.3938/jkps.59.2760.
- [43] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, 442 (2006). doi:10.1038/nature04969.
- [44] C. Sci, W. Zheng, S. Wong, Zheng, W. & Wong, S. C. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA / expanded Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA / expanded graphite composites, (2016) 225–235. doi:10.1016/S0266-3538(02)00201-4.
- [45] G. Gedler, M. Antunes, J.I. Velasco, Low density polycarbonate-graphene nanocomposite foams produced by supercritical carbon dioxide two-step foaming. Thermal stability, Compos. Part B. 92 (2016) 299–306. doi:10.1016/j.compositesb.2016.02.025.
- [46] Y.F. Zhao, M. Xiao, S.J. Wang, X.C. Ge, Y.Z. Meng, SCIENCE AND Preparation and properties of electrically conductive PPS / expanded graphite nanocomposites, 67 (2007) 12–14. doi:10.1016/j.compscitech.2006.12.009.
- [47] A. Yasmin, J. Luo, I.M. Daniel, SCIENCE AND Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites, 66 (2006) 1179–1186. doi:10.1016/j.compscitech.2005.10.014.
- [48] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, 446 (2007). doi:10.1038/nature05545.
- [49] D. Gray, A. McCaughan, B. Mookerji, Crystal Structure of Graphite, Graphene and Silicon, 2 (2009).
- [50] D. Mermint, DECEMBER 1968 Crystalline Order, 176 (1968).
- [51] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene: geim, Nano Lett. 8 (2008) 902–907. doi:10.1021/nl0731872.
- [52] C. Republic, Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon Raji Heyrovská Atomic radii and bonding in methane, benzene and graphene, (n.d.) 4–7.
- [53] Y.I. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Graphene and Related Applications, (2013) 2329–2339. doi:10.1021/ar300203n.

- [54] X. Li, L. Colombo, R.S. Ruoff, Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition, (2016) 6247–6252. doi:10.1002/adma.201504760.
- [55] N. Lisi, T. Dikonimos, F. Buonocore, M. Pittori, R. Mazzaro, R. Rizzoli, S. Marras, A. Capasso, Contamination-free graphene by chemical vapor deposition in quartz furnaces, *Sci. Rep.* (2017) 1–11. doi:10.1038/s41598-017-09811-z.
- [56] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant / Water Solutions, (2009) 3611–3620.
- [57] B.B. Copolymers, J.T. Seo, A.A. Green, A.L. Antaris, M.C. Hersam, High-Concentration Aqueous Dispersions of Graphene Using, (2011) 1004–1008.
- [58] J.I. Paredes, A. Marti, J.M.D. Tasco, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, (2008) 10560–10564.
- [59] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors, 2 (2008) 463–470.
- [60] G.I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R.L. Khalfin, Y. Cohen, Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide, 43 (2005) 641–649. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.035.
- [61] D. Yang, A. Velamakanni, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, R.S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, 7 (2008) 1–8. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.045.
- [62] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [63] S. Pei, H. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* (2011) 1–19. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [64] A.M. Dimiev, J.M. Tour, M. Science, C. Science, N. Science, M. Street, U. States, A.Z.E. Materials, M. Avenue, U. States, Terms of Use Mechanism of Graphene Oxide, (2014) 3060–3068. doi:10.1021/nn500606a.
- [65] T.A. Newton, R.F. Jones, Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide, 59 (1982) 973–974. doi:10.1021/ed059p973.3.
- [66] *Chimie des Graphènes*, (2011) 240–249. doi:10.1002/ciuz.201100550.
- [67] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin, Graphene and graphene oxide : biofunctionalization and applications in biotechnology, *Trends Biotechnol.* 29 (2011) 205–212. doi:10.1016/j.tibtech.2011.01.008.
- [68] M. Ye, H. Cheng, J. Gao, C. Li, L. Qu, A respiration-detective graphene oxide/lithium battery, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4 (2016) 19154–19159. doi:10.1039/C6TA08569E.
- [69] B.J. Liu, H. Bai, Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, D.D. Sun, Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications, (2010) 4175–4181. doi:10.1002/adfm.201001391.
- [70] X. Wang, L. Zhi, K. Mu, Transparent , Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, (2008). doi:10.1021/nl072838r.
- [71] D.R. Dreyer, S. Park, W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, (2010). doi:10.1039/b917103g.
- [72] A.H.C. Neto, The electronic properties of graphene, 81 (2009).

- doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [73] E. Graphene, ScanWave : Examples of Scanning Microwave Impedance Microscopy on Graphene sMIM Analysis of Graphene, (n.d.) 3–6.
- [74] A. Dato, Z. Lee, K. Jeon, R. Erni, V. Radmilovic, T.J. Richardson, M. Frenklach, Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase, (2009) 6095–6097. doi:10.1039/b911395a.
- [75] J. Ding, W. Yan, W. Xie, S. Sun, C. Gao, Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution of graphene/YInO₃ nanocomposites under visible light irradiation †, (2014) 2299–2306. doi:10.1039/c3nr05984g.
- [76] Z. Zhou, W.G. Bouwman, H. Schut, T.O. Van Staveren, M.C.R. Heijna, C. Pappas, Influence of neutron irradiation on the microstructure of nuclear graphite : An X-ray diffraction study, J. Nucl. Mater. 487 (2017) 323–330. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.02.004.
- [77] M. Wall, The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness, Thermo Sci. (2011) 5.
- [78] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, Nano Lett. 10 (2010) 751–758. doi:10.1021/nl904286r.
- [79] J. Dai, G. Wang, L. Ma, C. Wu, SURFACE PROPERTIES OF GRAPHENE : RELATIONSHIP TO GRAPHENE-POLYMER COMPOSITES, 40 (2015) 60–71.
- [80] H. Kim, K. Park, J. Hong, K. Kang, between supercapacitors and lithium ion batteries, (2014) 1–8. doi:10.1038/srep05278.
- [81] Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia, L. Xia, Chemical Engineering Research and Design Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon , graphene oxide , and carbon nanotubes, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2012) 361–368. doi:10.1016/j.cherd.2012.07.007.
- [82] P. Montes-navajas, N.G. Asenjo, A. Corma, Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions, (2013). doi:10.1021/la4029904.
- [83] M. Lotya, P.J. King, U. Khan, S. De, J.N. Coleman, High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions, 4 (2010) 3155–3162.
- [84] T. Review, Chem Soc Rev, (2013) 3222–3233. doi:10.1039/c2cs35474h.
- [85] E. Bekyarova, S. Sarkar, S. Niyogi, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Advances in the chemical modification of epitaxial graphene, (2012). doi:10.1088/0022-3727/45/15/154009.
- [86] I.J.E.C.S. Bae, Edge-Functionalization of Pyrene as a Miniature Graphene via Friedel – Crafts Acylation Reaction in Poly (Phosphoric Acid), (2010) 1686–1691. doi:10.1007/s11671-010-9697-8.
- [87] J. Park, M. Yan, Reactive Intermediates, 46 (2013) 181–189. doi:10.1021/ar300172h.
- [88] R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino, White-light-emitting edge-functionalized graphene quantum dots, Angew. Chemie - Int. Ed. 53 (2014) 5619–5623. doi:10.1002/anie.201311248.
- [89] V.A. Online, S.N. Tripathi, G.S.S. Rao, A.B. Mathur, R. Jasra, RSC Advances, (2017) 23615–23632. doi:10.1039/C6RA28392F.
- [90] D. Cai, K. Yusoh, M. Song, The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet / polyurethane composite, (2009). doi:10.1088/0957-4484/20/8/085712.
- [91] S. Park, B. Kim, D. Seo, K. Rhee, Y. Lyu, Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite / epoxy nanocomposites, 526 (2009) 74–78. doi:10.1016/j.msea.2009.07.023.

- [92] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Progress in Polymer Science Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic – inorganic nanocomposites — A review, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1232–1261. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.
- [93] V.D.F. Energie-, V.- Biotechnik, D.B.P. Moller, Carbon Nanotube Dispersionen, (2013).
- [94] A. Abdul, K. Yop, S. Jin, D. Hui, Composites : Part B Epoxy clay nanocomposites – processing , properties and applications : A review, *Compos. Part B.* 45 (2013) 308–320. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.012.
- [95] S. Morimune, T. Nishino, T. Goto, Poly (vinyl alcohol)/ graphene oxide nanocomposites prepared by a simple eco-process, *Polym. J.* 44 (2012) 1056–1063. doi:10.1038/pj.2012.58.
- [96] M.A. Aldosari, A.A. Othman, E.H. Alsharaeh, Synthesis and Characterization of the in Situ Bulk Polymerization of PMMA Containing Graphene Sheets Using Microwave Irradiation, (2013) 3152–3167. doi:10.3390/molecules18033152.
- [97] H.S. Han, J. You, H. Jeong, S. Jeon, Applied Surface Science Synthesis of graphene oxide grafted poly (lactic acid) with palladium nanoparticles and its application to serotonin sensing, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 438–445. doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.116.
- [98] L. Graphene, M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced Mechanical Properties of, 3 (n.d.).
- [99] H. Kim, C.W. Macosko, Morphology and Properties of Polyester / Exfoliated Graphite Nanocomposites, (2008) 3317–3327.
- [100] T. Hirai, K. Kawasaki, K. Tanaka, Interfacial kinetics of a model epoxy – amine addition reaction w, (2012) 13532–13534. doi:10.1039/c2cp42673k.
- [101] V.T. Fraktionen, D. Fraktion, D. Fraktion, D. Substanz, F. Geruch, O. Cha, W. Universitiit, 4811 0.1512, (1909).
- [102] L.B.S.K. N, K.N. Mahendra, REACTIVITY STUDIES OF MALEIMIDE EPOXY RESIN WITH LONG CHAINED AMINES, 3 (2011) 725–728.
- [103] B.L. Burton, Acceleration of Amine-Cured Epoxy Resin Systems, Thermoset Resin Formul. Assoc. (2013) 1–24. [http://www.huntsman.com/performance_products/MediaLibrary/a_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Home_MC348531CFA8BA9A2E040EBCD2B6B7B06/TechnicalPresentati_MC4296668862CCC36E040EBCD2B6B5BA5/files/Acceleration of Epoxy Resin Systems - Burton - Rev 2006.pdf](http://www.huntsman.com/performance_products/MediaLibrary/a_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Home_MC348531CFA8BA9A2E040EBCD2B6B7B06/TechnicalPresentati_MC4296668862CCC36E040EBCD2B6B5BA5/files/Acceleration%20of%20Epoxy%20Resin%20Systems%20-%20Burton%20-%20Rev%202006.pdf).
- [104] S. Vyazovkin, Mechanism and Kinetics of Epoxy - Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry, (1996) 1867–1873. doi:10.1021/ma951162w.
- [105] M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, A. Ma, RSC Advances Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins †, (2016) 23858–23865. doi:10.1039/C6RA00485G.
- [106] K. Sethuraman, P. Prabunathan, M. Alagar, RSC Advances nanocomposites for high k dielectric and ultraviolet radiation-resistant applications †, *RSC Adv.* 4 (2014) 30485–30491. doi:10.1039/C4RA04213A.
- [107] X. Wang, J. Jin, M. Song, Y. Lin, Effect of graphene oxide sheet size on the curing kinetics and thermal stability of epoxy resins, *Mater. Res. Express.* 3 (2016) 105303. doi:10.1088/2053-1591/3/10/105303.
- [108] D. Norm, Ersatz für, (2014).
- [109] L. Stoffe, Din 13 343, (1994).

- [110] D. Norm, "ÄH" 1933770, (2013).
- [111] M. Holst, Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen, Arbeit. (2001) 223. <http://elib.tu-darmstadt.de/diss/000176>.
- [112] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [113] D. Norm, Ersatz für, (2010) 1–8.
- [114] Y. Si, E.T. Samulski, C. Hill, N. Carolina, Synthesis of Water Soluble Graphene 2008, (2008).
- [115] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang, Y. Chen, Letters to the Editor Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 3365–3368. doi:10.1016/j.carbon.2009.07.045.
- [116] C. Gong, M. Acik, R.M. Abolfath, Y. Chabal, K. Cho, Graphitization of Graphene Oxide with Ethanol during Thermal Reduction, (2012). doi:10.1021/jp212584t.
- [117] M. Emami Khansari, C.R. Johnson, I. Basaran, A. Nafis, J. Wang, J. Leszczynski, M.A. Hossain, Synthesis and anion binding studies of tris(3-aminopropyl)amine-based tripodal urea and thiourea receptors: proton transfer-induced selectivity for hydrogen sulfate over sulfate, *RSC Adv.* 5 (2015) 17606–17614. doi:10.1039/C5RA01315A.
- [118] X. Wang, Y. Gao, W. Wang, A. Qin, J.Z. Sun, B.Z. Tang, Different amine-functionalized poly(diphenylsubstituted acetylenes) from the same precursor, *Polym. Chem.* 7 (2016) 5312–5321. doi:10.1039/C6PY01175F.
- [119] X. Wang, J. Jin, M. Song, Cyanate ester resin/graphene nanocomposite: Curing dynamics and network formation, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1034–1041. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.03.012.
- [120] I. Organic, science • technique Morphological properties of fillers for polymeric materials ; the influence on rheological properties of compositions with unsaturated polyester resin science • technique, (2016).
- [121] Y. Wang, D. Ali, L. Qau, P. Donggang Yao, Effect of Additives on the rheological Properties of Fast Curing epoxy resins, *J. Silic. Based Compos. Mater.* 67 (2015) 25–27. doi:10.14382/epitoanyag-jsbcm.2015.21.
- [122] M.R. Acocella, C.E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, G. Guerra, A. Maffezzoli, Catalytic Activity of Oxidized Carbon Black and Graphene Oxide for the Crosslinking of Epoxy Resins, (2017). doi:10.3390/polym9040133.
- [123] H. Xu, L. Xie, J. Chen, X. Jiang, B.S. Hsiao, G. Zhong, Q. Fu, Z. Li, Materials Horizons acid) by mimicking the multifunctional hierarchy of, *Mater. Horizons.* 1 (2014) 546–552. doi:10.1039/C4MH00085D.
- [124] G.B. Olowojoba, S. Eslava, E.S. Gutierrez, A.J. Kinloch, C. Mattevi, V.G. Rocha, A.C. Taylor, In situ thermally reduced graphene oxide/epoxy composites: thermal and mechanical properties, *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 1015–1022. doi:10.1007/s13204-016-0518-y.
- [125] A. Al-ghamdi, A. Abdel-daiem, New Resistive Switching and Self-Regulating Heating in Foliated Graphite / Nickel Polyvinyl Chloride Nanocomposites New Resistive Switching and Self-Regulating Heating in Foliated Graphite / Nickel Polyvinyl Chloride Nanocomposites, (2014). doi:10.1155/2011/694879.
- [126] A.P. Dean, D.C. Sigee, B. Estrada, J.K. Pittman, Using FTIR spectroscopy for rapid determination of lipid accumulation in response to nitrogen limitation in freshwater microalgae, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4499–4507. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.065.

- [127] S. Morsch, B.A. Van Driel, K.J. Van Den Berg, J. Dik, Investigating the Photocatalytic Degradation of Oil Paint using ATR-IR and AFM-IR, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 10169–10179. doi:10.1021/acsami.7b00638.
- [128] S. Centane, O.J. Achadu, T. Nyokong, Effects of Substituents on the Electrocatalytic Activity of Cobalt Phthalocyanines when Conjugated to Graphene Quantum Dots, *Electroanalysis*. (2017) 1–14. doi:10.1002/elan.201700252.
- [129] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, Graphene: A new emerging lubricant, *Mater. Today*. 17 (2014) 31–42. doi:10.1016/j.mattod.2013.12.003.
- [130] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces, *Carbon* N. Y. 54 (2013) 454–459. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.061.
- [131] K. Rieger, United States Patent [19], (1982) 1–4.
- [132] F.G. Rounds, Formation Obtained with Three Additives, 8197 (2017). doi:10.1080/05698196808972205.
- [133] H.P. Mungse, O.P. Khatri, *RSC Advances Synthesis*, dispersion and lubrication potential of nanosheets, *RSC Adv*. 5 (2015) 25565–25571. doi:10.1039/C4RA16975A.
- [134] G. Yin, Z. Zheng, H. Wang, Q. Du, H. Zhang, *Journal of colloid and interface science* 2013, 394, 192.
- [135] H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Zheng, R. Chen, C. Xu, *Chemical Physics Letters* 2010, 484, 247.

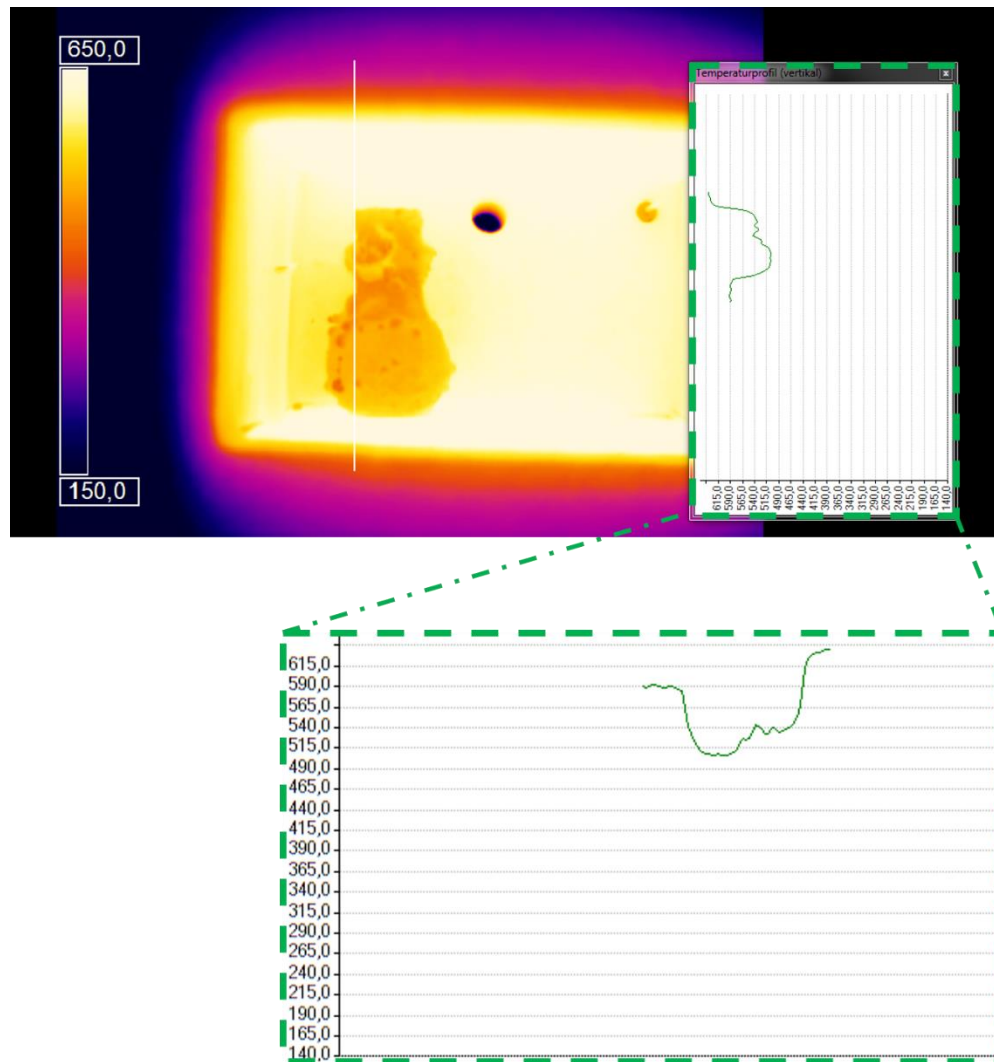
Anhang

Inhaltsverzeichnis

A1 Partikelherstellung	122
A1.1 Wärmebildaufnahmen	122
A2 Komposite	123
A2.1 Umsatz	123
A2.2 TGA-Kurven des gewaschenen Komposits	123
A2.3 Gelzeit: Komposit-1%fdGO	124
A2.4 Original REM-Bilder	125
A3 Partikelfunktionalisierung	126
A3.1 TGA-Messungen	126
A3.2 UV-Messungen der Aufreinigung der Diels-Alder Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Graphen	127
A3.3 DLS-Messungen des Maleinsäureanhydrid funktionalisierten Graphens	127
A3.4 Rem-Bilder Graphen Dispersion	128

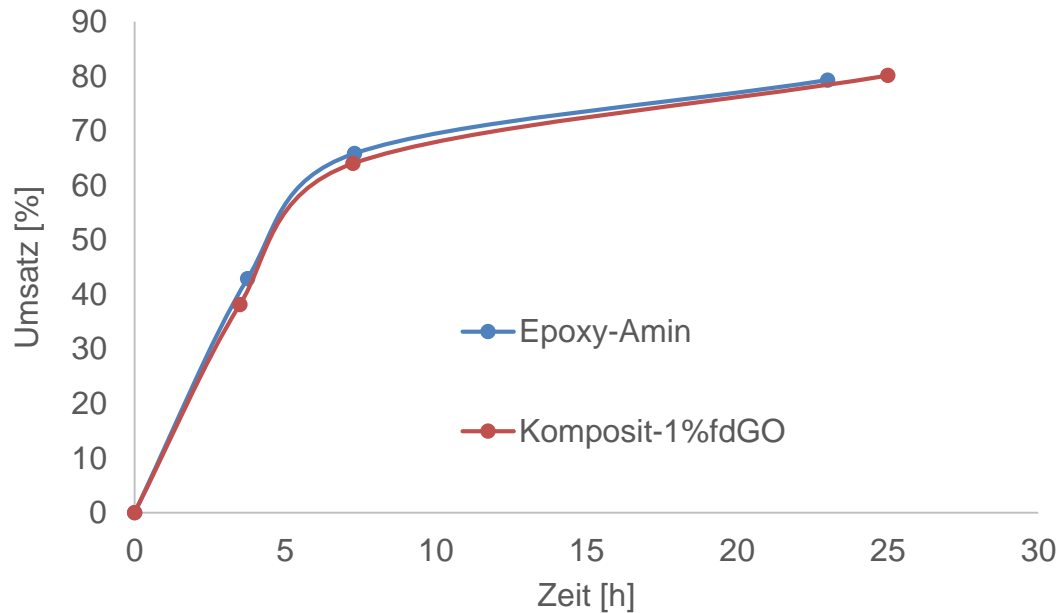
A1 Partikelherstellung

A1.1 Wärmebildaufnahmen

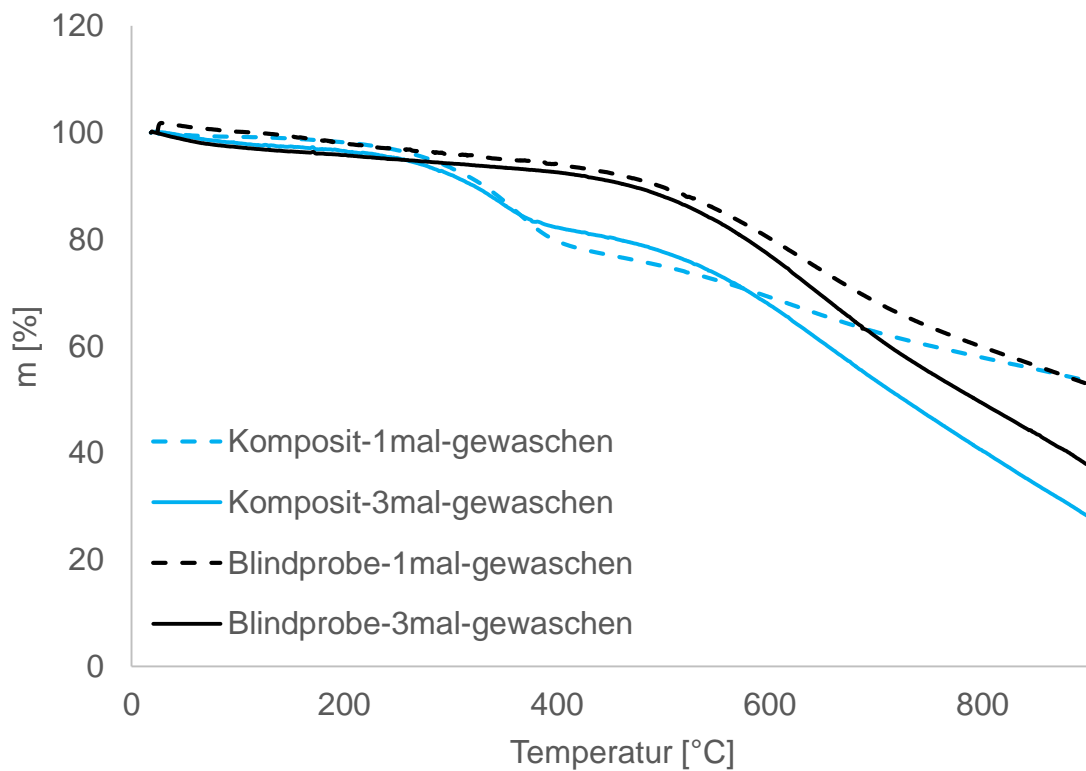


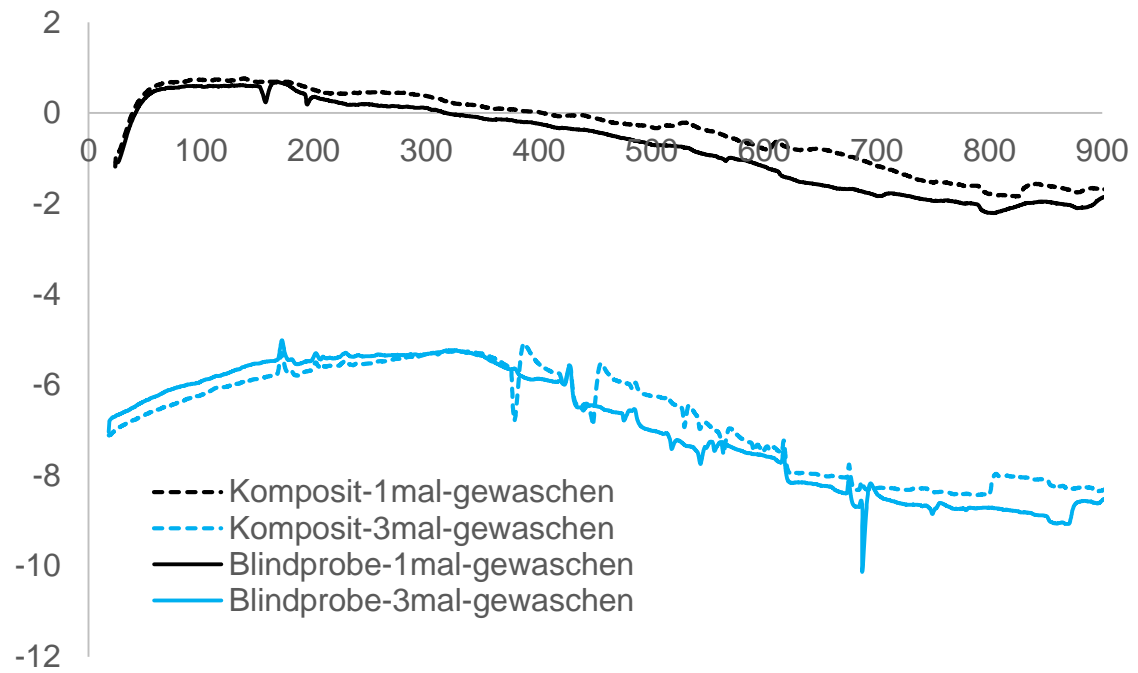
A2 Komposite

A2.1 Umsatz

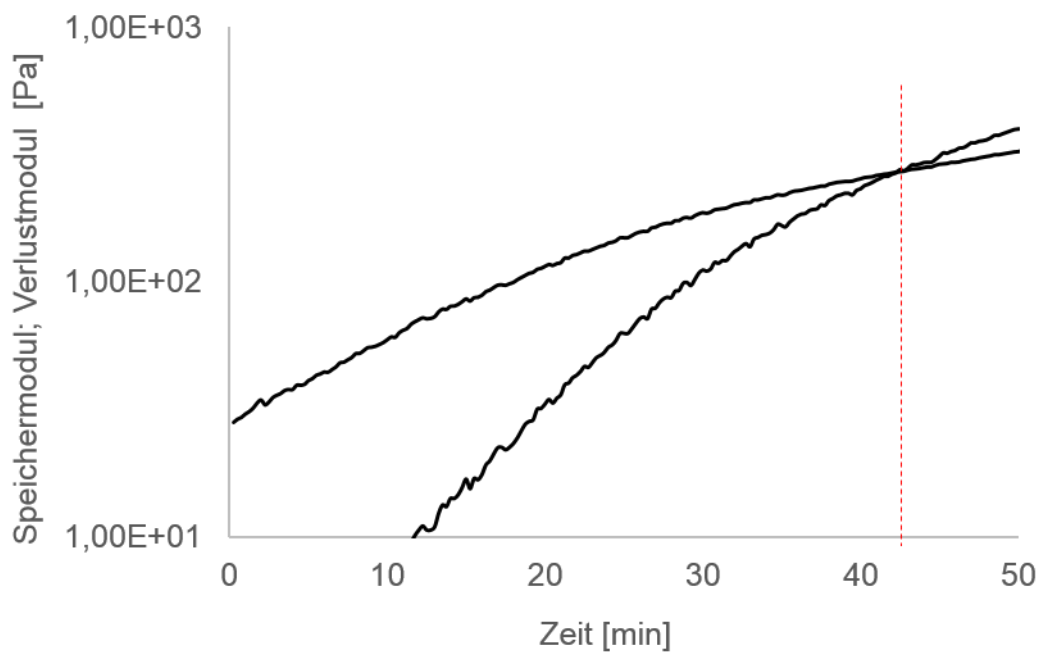


A2.2 TGA-Kurven des gewaschenen Komposits

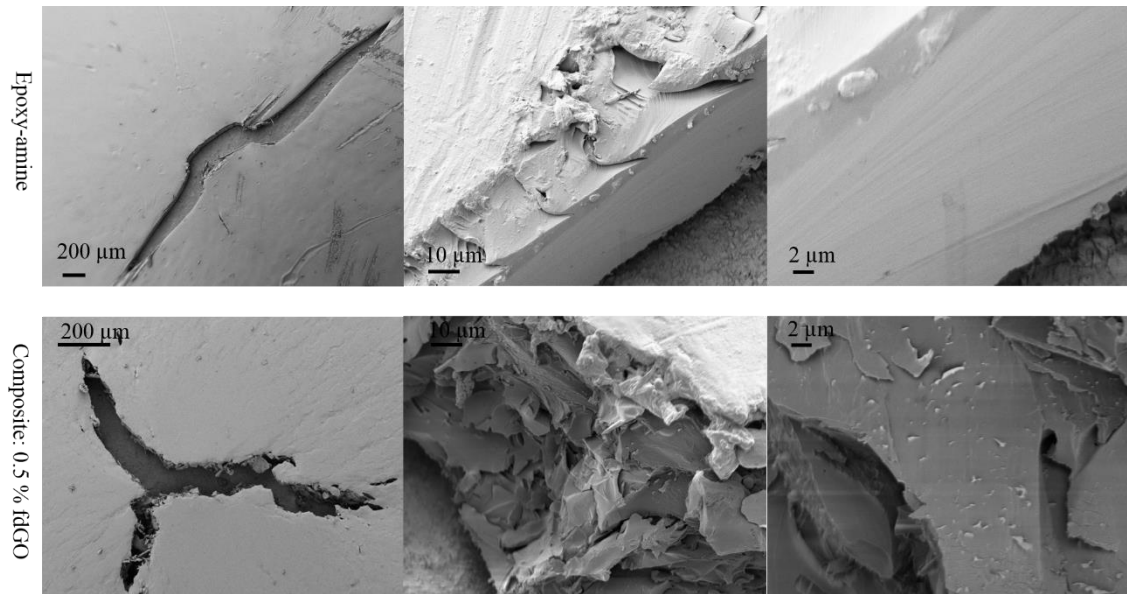




A2.3 Gelzeit: Komposit-1%fdGO

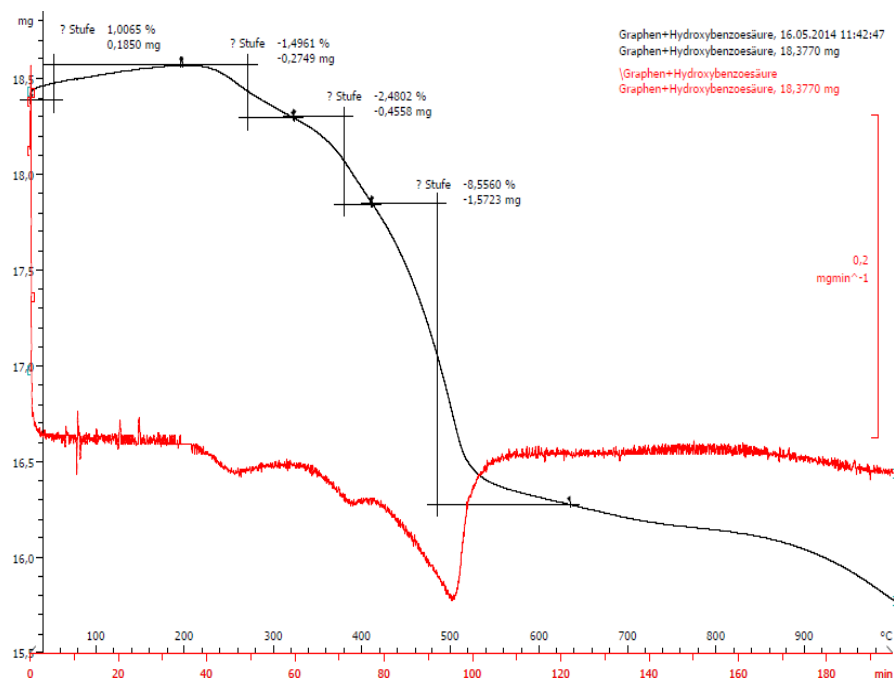
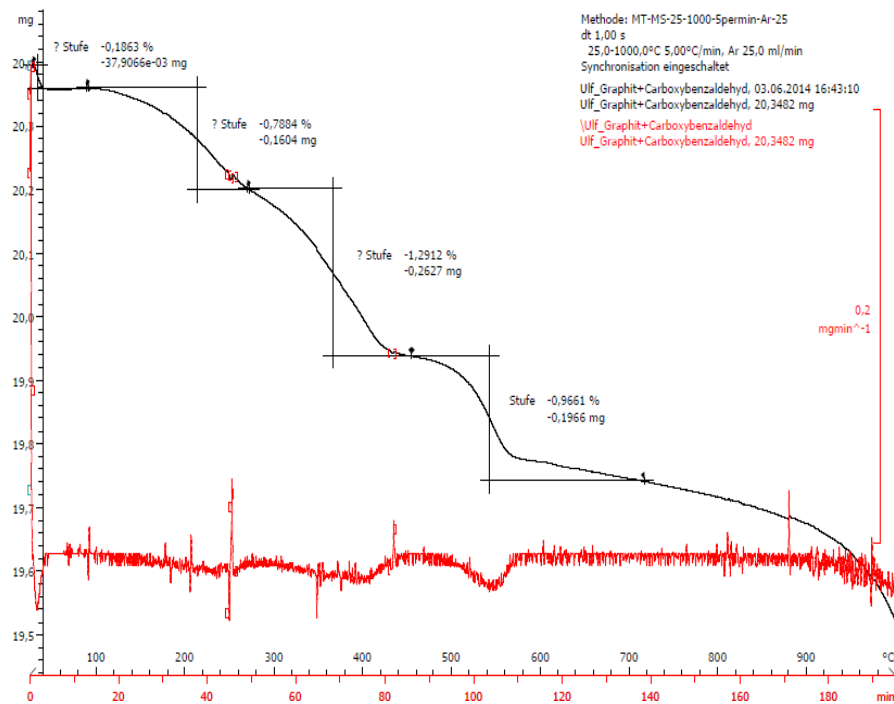


A2.4 Original REM-Bilder

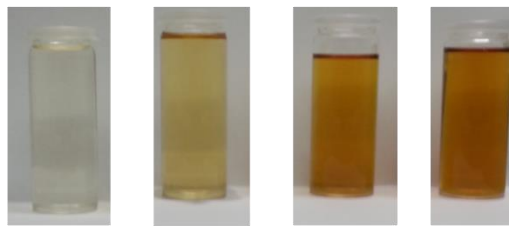
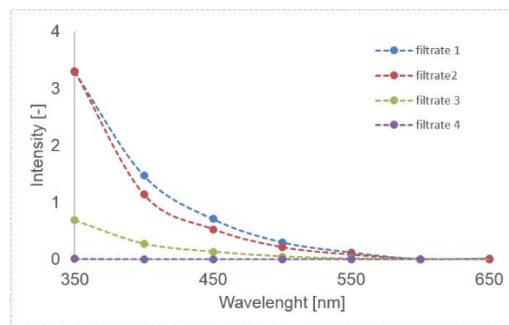


A3 Partikelfunktionalisierung

A3.1 TGA-Messungen

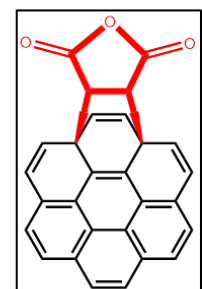
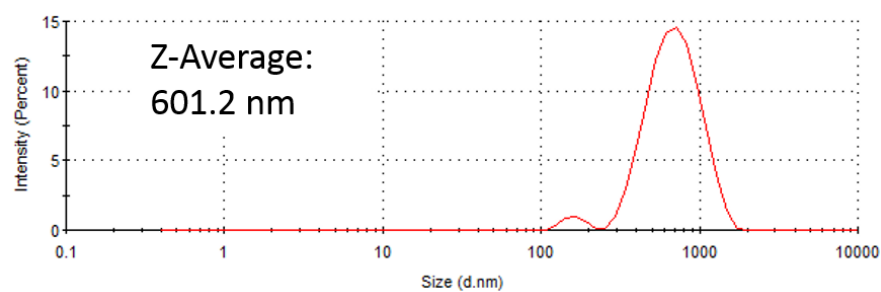
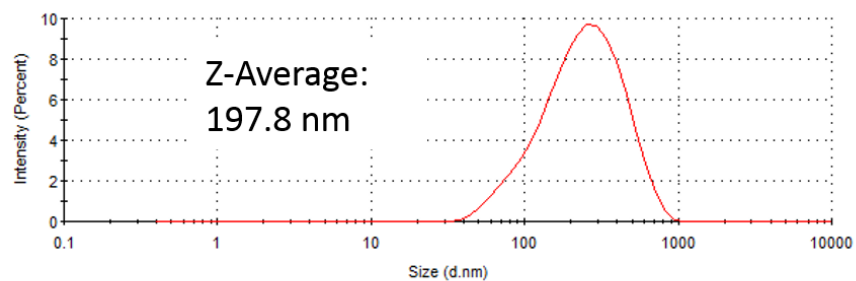


A3.2 UV-Messungen der Aufreinigung der Diels-Alder Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Graphen



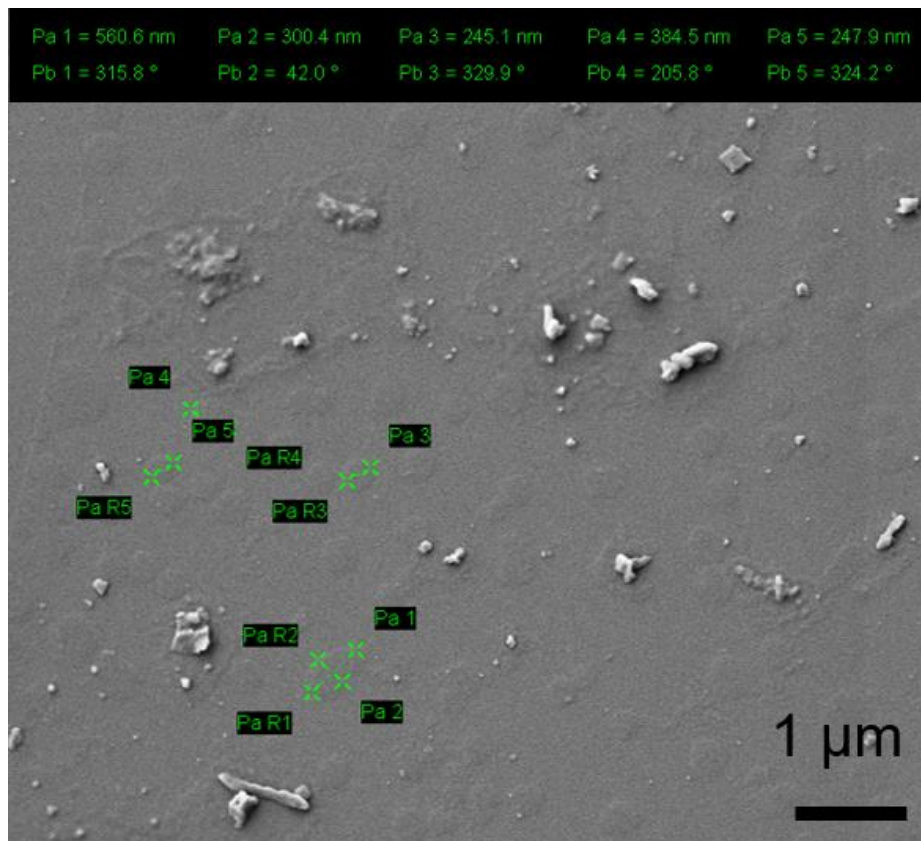
Filtrat 1 Filtrat 2 Filtrat 3 Filtrat 4

A3.3 DLS-Messungen des Maleinsäureanhydrid funktionalisierten Graphens



A3.4 Rem-Bilder Graphen Dispersion

Graphen-MSA EtOH Dispersion



Graphen-NMP Dispersion

