



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 30 719 T2 2005.09.22**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 928 345 B1**

(51) Int Cl.7: **D01F 9/12**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 30 719.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/15550**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 939 793.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/012368**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.09.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **26.03.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **15.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.09.2005**

(30) Unionspriorität:  
**715027 17.09.1996 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:  
**Hyperion Catalysis International, Inc., Cambridge,  
Mass., US**

(72) Erfinder:  
**FISCHER, Alan, Cambridge, US; HOCH, Robert,  
Hensonville, US**

(74) Vertreter:  
**Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München**

(54) Bezeichnung: **PLASMA BEHANDELTE KOHLENSTOFFFIBRILLEN UND HERSTELLUNGSVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft im Allgemeinen die Plasmabehandlung von Kohlenstofffibrillen, darunter Kohlenstofffibrillenstrukturen (d. h. eine miteinander verbundene Vielzahl von Kohlenstofffibrillen). Genauer betrifft die Erfindung die Oberflächenmodifikation von Kohlenstofffibrillen durch Einwirkung eines kalten Plasmas (darunter durch Mikrowellen oder Radiofrequenzen erzeugte Plasmen) oder eines anderen Plasmas. Die Oberflächenmodifikation umfasst die Funktionalisierung, Vorbereitung für die Funktionalisierung, Vorbereitung für das haftende Aufbringen oder eine andere vorteilhafte Modifikation von Kohlenstofffibrillen oder Kohlenstofffibrillenstrukturen.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Diese Erfindung befasst sich mit dem Gebiet der Behandlung graphitischer Fibrillen im Submikronbereich, die manchmal auch als dampfgezüchtete Kohlenstofffibrillen bezeichnet werden. Kohlenstofffibrillen sind wurmartige Kohlenstoffablagerungen mit einem Durchmesser von weniger als  $1,0 \mu\text{m}$ , vorzugsweise weniger als  $0,5 \mu\text{m}$  und stärker bevorzugt weniger als  $0,2 \mu\text{m}$ . Sie liegen in einer Vielzahl von Formen vor und wurden durch die katalytische Zersetzung verschiedener kohlenstoffhaltiger Gase an Metalloberflächen hergestellt. Solche wurmartigen Kohlenstoffablagerungen sind praktisch zu beobachten, seit es die Elektronenmikroskopie gibt. Ein guter früher Überblick bzw. eine Quellenangabe ist in Baker und Harris, "Chemistry and Physics of Carbon", Herausg. Walker & Thrower, Band 14, 1978, S. 83, sowie in N. Rodriguez, J. Mater. Research, Band 8, S. 3233 (1993) zu finden.

**[0003]** 1976 beleuchteten Endo et al. (siehe A. Obelin und M. Endo, "J. of Crystal Growth", Band 32 (1976), S. 335–349) den Grundmechanismus, nach dem solche Kohlenstofffibrillen wachsen. Es zeigte sich, dass sie aus einem Metallkatalysatorteilchen stammten, das in Gegenwart eines kohlenwasserstoffhaltigen Gases mit Kohlenstoff übersättigt wird. Es wird ein zylindrisch angeordneter graphitischer Kern extrudiert, der laut Endo et al. sofort mit einer äußeren Schicht pyrolytisch abgeschiedenen Graphits beschichtet wird. Diese Fibrillen mit einem pyrolytischen Überzug haben typischerweise Durchmesser von mehr als  $0,1 \mu\text{m}$ , spezieller  $0,2$  bis  $0,5 \mu\text{m}$ .

**[0004]** 1984 gelang es Tennent (US-A-4,663,230), zylindrisch angeordnete Graphitkerne zu züchten, die nicht mit pyrolytischem Kohlenstoff kontaminiert waren. Daher erhielt man durch die Erfindung von Tennent Zugang zu kleineren Fibrillen von typischerweise 35 bis  $700 \text{ \AA}$  ( $0,0035$  bis  $0,070 \mu\text{m}$ ) und zu ei-

ner geordneten graphitischen Oberfläche, die "wie gezüchtet" war. Auch fibrillare Kohlenstoffe mit einer weniger perfekten Struktur, aber ebenfalls ohne eine pyrolytische Außenschicht wurden gezüchtet. Diese Kohlenstofffibrillen sind frei von einem zusammenhängenden thermischen Kohlenstoffüberzug, d. h. von pyrolytisch abgeschiedenen Kohlenstoff, der aus dem thermischen Kracken der zu ihrer Herstellung verwendeten Gasbeschickung stammt, und verfügen über mehrere graphitische Außenschichten, die im Wesentlichen parallel zur Fibrillenachse verlaufen. Als solche können sie so charakterisiert werden, dass ihre c-Achsen, die Achsen, die senkrecht zu den gekrümmten Graphitschichten verlaufen, im Wesentlichen senkrecht zu ihren zylindrischen Achsen liegen. Im Allgemeinen haben sie einen Durchmesser von nicht mehr als  $0,1 \mu\text{m}$  und Verhältnisse von Länge zu Durchmesser von mindestens 5.

**[0005]** Die Fibrillen (darunter ohne Einschränkungen "Buckytubes" und Nanofasern), die in dieser Anmeldung behandelt werden, können von zusammenhängenden Kohlenstofffasern unterschieden werden, die im Handel als Verstärkermaterialien erhältlich sind. Im Gegensatz zu Kohlenstofffibrillen, die erwünscht große, aber unvermeidlich endliche Seitenverhältnisse haben, haben zusammenhängende Kohlenstofffasern Seitenverhältnisse (L/D) von mindestens  $10^4$  und oft  $10^6$  oder mehr. Der Durchmesser zusammenhängender Fasern ist auch wesentlich größer als der von Fibrillen und ist immer größer als  $> 1,0 \mu\text{m}$  und typischerweise 5 bis  $7 \mu\text{m}$ .

**[0006]** Das Tennent et al. erteilte Patent US-A-5,171,560 beschreibt Kohlenstofffibrillen, die frei von einem thermischen Überzug sind und Graphitschichten aufweisen, die im Wesentlichen parallel zu den Fibrillenachsen liegen, so dass diese Schichten über eine Entfernung von mindestens zwei Fibrillendurchmessern in die Fibrillenachsen hineinragen. Typischerweise sind solche Fibrillen im Wesentlichen zylindrische, graphitische Nanoröhrchen mit einem im Wesentlichen konstanten Durchmesser und umfassen zylindrische graphitische Flächengebilde, deren c-Achsen im Wesentlichen senkrecht zu ihren zylindrischen Achsen liegen. Sie sind im Wesentlichen frei von pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff, haben einen Durchmesser von weniger als  $0,1 \mu\text{m}$  und ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von mehr als 5.

**[0007]** Kohlenstoffnanoröhrchen mit einer ähnlichen Morphologie wie die vorstehend beschriebenen katalytisch gezüchteten Fibrillen sind in einem Hochtemperaturkohlenstofflichtbogen gezüchtet wurden (Iijima, Nature 354, 56, 1991). Inzwischen wird allgemein akzeptiert (Weaver, Science 265, 1994), dass diese mit Lichtbogen gezüchteten Nanofasern die gleiche Morphologie haben wie die früheren katalytisch gezüchteten Fibrillen von Tennent. Mit Lichtbo-

gen gezüchtete Nanofasern sind ebenfalls brauchbar für die Erfindung.

**[0008]** Moy et al. beschreiben in der am 22. Mai 1992 eingereichten US-Anmeldung Nr. 07/887,307 Fibrillen, hergestellt als Aggregate mit verschiedenen (durch Rasterelektronenmikroskopie bestimmten) makroskopischen Morphologien, in denen sie willkürlich miteinander verhakt werden, um Vogelnestern (birds nest = BN) ähnliche verhakte Fibrillenbälle herzustellen, oder als Aggregate, die aus Bündeln gerader bis leicht gebogener oder gekräuselter Kohlenstoffnanofasern mit im Wesentlichen gleicher relativer Orientierung bestehen und aussehen wie gekämmtes Garn (combed yarn = CY), wobei z. B. die Längsachse jeder Nanofaser (trotz einzelner Krümmungen oder Kräuselungen) sich in die gleiche Richtung erstreckt wie die der umgebenden Nanofasern in den Bündeln; oder als Aggregate, die aus geraden bis leicht gebogenen oder gekräuselten Nanofasern mit einer Vielzahl relativer Orientierungen bestehen und aussehen wie Zuckerwatte (cotton candy = CC); oder als Aggregate, die die aus geraden bis leicht gebogenen oder gekräuselten Fibrillen bestehen, welche lose miteinander verhakt sind, um die Struktur eines offenen Netzes (open net = ON) zu bilden. In ON-Strukturen sind die Nanofasern stärker verhakt als in den CY-Aggregaten (in denen die einzelnen Nanofasern im Wesentlichen die gleiche Orientierung haben), aber nicht so stark wie in "Vogelnestern". CY- und ON-Aggregate lassen sich leichter dispergieren als BN-Aggregate, so dass sie nützlich für die Herstellung von Verbundwerkstoffen sind, in denen einheitliche Eigenschaften in der ganzen Struktur gefragt sind.

**[0009]** Wenn die Graphitschichten um weniger als zwei Fibrillendurchmesser hineinragen, nehmen die Kohlenstoffebenen der Graphitnanofaser im Querschnitt ein Fischgrätmuster an und werden Fischgrät-fibrillen genannt (fishbone = FB). Geus stellt in US-A-4,855,091 ein Verfahren zur Herstellung von Fischgrät-fibrillen vor, die im Wesentlichen keinen pyrolytischen Überzug aufweisen. Diese Fibrillen sind auch für die Ausführung der Erfindung brauchbar.

**[0010]** Weitere Einzelheiten bezüglich der Herstellung von Kohlenstofffibrillenaggregaten sind in den Offenbarungen von Snyder et al., US-Anmeldung Nr. 149/573, eingereicht am 28. Januar 1988, und der PCT-Anmeldung Nr. US89/00322, eingereicht am 28. Januar 1989 ("Carbon Fibrils"), WO89/07163, sowie Moy et al., US-Anmeldung Nr. 413,837, eingereicht am 28. September 1989 und der PCT-Anmeldung Nr. US90/05498, eingereicht am 27. September 1990 ("Fibril Aggregates and Method of Making Same"), WO 91/05089, zu entnehmen, die alle der Anmelderin der vorliegenden Erfindung erteilt wurden.

**[0011]** Die anhängige vorläufige Anmeldung Nr.

60/020,804 ('804) beschreibt starre poröse Kohlenstoffstrukturen aus Fibrillen oder Fibrillenaggregaten, die über eine sehr gut zugängliche, im Wesentlichen von Mikroporen freie Oberfläche verfügen. In '804 geht es um die Steigerung der mechanischen Integrität und/oder Starrheit von porösen Strukturen, die miteinander verschlungene Kohlenstofffibrillen enthalten. Nach '804 hergestellte Strukturen brechen weniger leicht als herkömmliche Fibrillenstrukturen. '804 stellt ein Verfahren zur Verbesserung der Starrheit der Kohlenstoffstrukturen zur Verfügung, indem die Fibrillen dazu gebracht werden, Bindungen einzugehen oder an Fibrillenkreuzungen mit anderen Fibrillen zu verkleben. Diese Bindung kann durch eine bindungsfördernde chemische Modifikation der Fibrillenoberfläche ausgelöst werden, indem man "Klebstoffe" zusetzt und/oder die Fibrillen pyrolysiert, um eine Verschmelzung oder Verbindung der Kreuzungspunkte zu bewirken.

**[0012]** Wie bereits erwähnt, können die Fibrillen getrennt oder in Aggregatform vorliegen. In ersterem Fall sind ziemlich gleichmäßige Eigenschaften zu beobachten. In letzterem Fall entsteht eine Makrostruktur, die miteinander verbundene Partikelaggregate der Komponentenfibrillen und eine Mikrostruktur miteinander verschlungener Fibrillen umfasst.

**[0013]** Die anhängige Anmeldung Nr. 08/057,328 beschreibt eine Stoffzusammensetzung, die im Wesentlichen aus einer dreidimensionalen makroskopischen Assemblage einer Vielzahl willkürlich orientierter Kohlenstofffibrillen besteht. Diese Fibrillen sind im Wesentlichen zylindrisch mit einem im Wesentlichen konstanten Durchmesser, haben c-Achsen, die im Wesentlichen senkrecht zu ihrer zylindrischen Achse sind, sind im Wesentlichen frei von pyrolytisch abgetrenntem Kohlenstoff und haben einen Durchmesser zwischen etwa 3,5 und 70 nm, wobei die Assemblage eine Schüttdichte von 0,001 bis 0,50 g/cc hat. Vorzugsweise hat die Assemblage relativ oder im Wesentlichen gleichmäßige physikalische Eigenschaften entlang mindestens einer dimensional Achse und sollte in einer oder mehreren Ebenen innerhalb der Assemblage relativ oder im Wesentlichen gleichmäßige physikalische Eigenschaften haben, d. h. sie verfügen in dieser Ebene über isotrope physikalische Eigenschaften. Die gesamte Assemblage kann auch bezüglich einer oder mehrerer ihrer physikalischen Eigenschaften relativ oder im Wesentlichen isotrop sein.

**[0014]** McCarthy et al. beschreiben in der am 15. Mai 1989 eingereichten US-Anmeldung Nr. 351,967 Verfahren zur Oxidation der Oberfläche von Kohlenstofffibrillen, bei denen die Fibrillen unter Reaktionsbedingungen (z. B. Zeit, Temperatur und Druck), die ausreichen, um die Oberfläche der Fibrille zu oxidieren, mit einem Oxidationsmittel in Kontakt gebracht werden, das Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Kaliumchlor-

rat (KClO<sub>3</sub>) enthält. Die nach den Verfahren von McCarthy et al. oxidierten Fibrillen sind nicht gleichmäßig oxidiert, d. h. die Kohlenstoffatome sind mit einem Gemisch aus Carboxyl-, Aldehyd-, Keton-, Phenol- und anderen Carbonylgruppen substituiert (McCarthy und Bening, "Polymer Preprints ACS Div. of Polymer Chem." 30 (1) 420 (1990)).

**[0015]** Fibrillen sind auch durch Behandlung mit Salpetersäure ungleichmäßig oxidiert worden. Die internationale Anmeldung PCT/US94/10168 offenbart die Herstellung oxidierter Fibrillen, die ein Gemisch aus funktionellen Gruppen enthalten. M. S. Hoogenraad et al. ("Metal Catalysts supported on a Novel Carbon Support", vorgestellt bei der 6. Internationalen Konferenz über wissenschaftliche Grundlagen zur Herstellung heterogener Katalysatoren, Brüssel, Belgien, September 1994) stellten ebenfalls fest, dass es bei der Herstellung von fibrillengetragerten Edelmetallen vorteilhaft ist, zuerst die Oberfläche der Fibrillen mit Salpetersäure zu oxidieren. Eine solche Vorbehandlung mit Säure ist ein Standardschritt bei der Herstellung kohlenstoffgetragener Edelmetallkatalysatoren, wo sie angesichts der üblichen Quellen dieses Kohlenstoffs ebenso zur Reinigung der Oberfläche von unerwünschten Materialien wie zu ihrer Funktionalisierung dient.

**[0016]** Es sind zwar viele Anwendungen für Kohlenstofffibrillen und Aggregate von Kohlenstofffibrillen, darunter nicht funktionalisierte und funktionalisierte Fibrillen der in den vorstehenden Patenten und Patentanmeldungen beschriebenen Art gefunden worden, doch es besteht nach wie vor Bedarf an einer Technologie, die die praktische und effektive Funktionalisierung oder einer anderen Veränderung der Oberflächen der Kohlenstofffibrillen ermöglicht, sowie an Fibrillen mit einer so behandelten Oberfläche.

**[0017]** EP-A-0 110 118 und US-A-4,487,880 beschreiben ein Verfahren zur Behandlung von Kohlenstofffasern, bei dem man diese Fasern einem Plasma mit niedriger Temperatur aussetzt. Das Plasma wird dadurch erzeugt, dass man eine Spannung zwischen Elektroden anlegt, und es hat sich gezeigt, dass die Spannung, bei der es zur Entladung kommt, besonders kritisch ist.

**[0018]** EP-A-0 280 184 betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Beschichtung von Faserbündeln mit einer Siliciumschicht. Dies erreicht man durch Radiofrequenzsputtern, bei dem eine Siliciumschicht physikalisch abgeschieden wird, um beschichtete Fasern zu bilden, die sich zur Herstellung verstärkter Kunststoffe eignen. Auf ähnliche Weise beschreibt US-A-4,596,741 Kohlenstofffasern, die mit einer Schicht amorphen Siliciumcarbids beschichtet sind. Die resultierenden Fasern verfügen über bessere Beständigkeit gegen die Oxidation an der Luft oder bei hohen Temperaturen. Außerdem haben sie eine ver-

besserte Affinität zu bzw. Benetzbarkeit mit Kunststoffen und geschmolzenen Metallen.

**[0019]** Ein Verfahren zur Verbesserung der Bindung zwischen Graphitfasern und einer Kunststoffmatrix ist in US-A-3,634,220 beschrieben. Die Graphitfasern werden in Kontakt mit Sauerstoffgas gebracht, das der Entladung eines elektrischen Feldes mit Radiofrequenz- oder Mikrowellenenergie ausgesetzt wurde.

#### Aufgaben der Erfindung

**[0020]** Es ist daher eine Hauptaufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Behandlung von Kohlenstofffibrillen mit einem Plasma zur Verfügung zu stellen, um die Oberflächen der behandelten Kohlenstofffibrillen chemisch zu verändern.

**[0021]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Oxidation von Kohlenstofffibrillen und Kohlenstofffibrillenstrukturen zur Verfügung zu stellen, indem man eine Plasmabehandlung in Gegenwart von Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Materials durchführt.

**[0022]** Eine andere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Einleitung von stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen in Kohlenstofffibrillen und Kohlenstofffibrillenstrukturen, indem man eine Plasmabehandlung in Gegenwart eines stickstoffhaltigen Materials durchführt.

**[0023]** Eine weitere und verwandte Aufgabe dieser Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Behandlung von Kohlenstofffibrillen und Kohlenstofffibrillenstrukturen zur Vorbereitung der anschließenden Oxidation, Anreicherung mit Stickstoff, Fluorierung oder einer anderen Funktionalisierung.

**[0024]** Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung besteht in der Bereitstellung eines "trockenen" Verfahrens zur Behandlung oder Funktionalisierung von Kohlenstofffibrillen.

**[0025]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung plasmabehandelter Fibrillen und Fibrillenstrukturen mit modifizierten Oberflächeneigenschaften.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0026]** Die Erfindung umfasst Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffibrillen und Kohlenstofffibrillenstrukturen wie Assemblagen, Aggregaten und harten porösen Strukturen, darunter funktionalisierte Fibrillen und Fibrillenstrukturen, durch In-Kontakt-Bringen einer Fibrille, einer Vielzahl von Fibrillen oder einer oder mehreren Fibrillenstrukturen mit einem Plasma.

Die Plasmabehandlung, die gleichmäßig oder ungleichmäßig sein kann, bewirkt eine (chemische oder sonstige) Veränderung der Oberfläche einer Fibrille oder Fibrillenstruktur und kann die Funktionalisierung bewirken, die Funktionalisierung vorbereiten und viele anderen chemischen oder sonstigen Modifikationen der Eigenschaften der Fibrilloberfläche bewirken, um z. B. einzigartige Stoffzusammensetzungen mit einzigartigen Eigenschaften und/oder behandelte Oberflächen im Rahmen eines "trockenen" chemischen Verfahrens herzustellen.

**[0027]** So besteht die Erfindung in einem ihrer Aspekte aus einem Verfahren zur chemischen Modifizierung der Oberfläche einer Kohlenstofffibrille, das den Schritt des Exponierens der Kohlenstofffibrillen an ein Plasma umfasst.

**[0028]** In einem anderen ihrer Aspekte besteht die Erfindung aus einer modifizierten Kohlenstofffibrille, deren Oberfläche durch In-Kontakt-Bringen mit einem Plasma verändert wurde.

**[0029]** In einem weiteren ihrer Aspekte ist die Erfindung eine modifizierte Kohlenstofffibrillenstruktur, deren Fibrillenbestandteile durch In-Kontakt-Bringen mit einem Plasma an der Oberfläche verändert wurden.

Beschreibung bestimmter bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

**[0030]** Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die chemische Modifikation der Oberfläche einer oder mehrerer Kohlenstofffibrillen und schließt folgende Schritte ein: das Einbringen der Fibrillen in ein Behandlungsgefäß und das In-Kontakt-Bringen der Fibrillen mit einem Plasma innerhalb des Gefäßes für einen vorher festgelegten Zeitraum.

**[0031]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst ein Verfahren zur chemischen Modifikation der Oberfläche einer oder mehrerer Kohlenstofffibrillen, das folgende Schritte umfasst.: Einbringen der Fibrillen in ein Behandlungsgefäß; Schaffen eines gasförmigen Milieus mit niedrigem Druck in diesem Behandlungsgefäß; und Erzeugen eines Plasmas in dem Behandlungsgefäß, so dass sich das Plasma über einen vorher festgelegten Zeitraum in Kontakt mit dem Material befindet.

**[0032]** Die Behandlung kann an einzelnen Fibrillen sowie an Fibrillenstrukturen wie Aggregaten, Matten, harten porösen Fibrillenstrukturen und sogar zuvor funktionalisierten Fibrillen oder Fibrillenstrukturen durchgeführt werden. Die Oberflächenmodifikation von Fibrillen kann durch viele verschiedene Plasmen erfolgen, darunter solche, die auf  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$ , He,  $N_2$

und  $H_2$ , anderen chemisch aktiven oder inerten Gasen basieren, andere Kombinationen aus einem oder mehreren reaktiven und einem oder mehreren inerten Gasen wie Methan, Ethan oder Acetylen. Darüber hinaus bewirkt die Plasmabehandlung diese Oberflächenmodifikation in einem trockenen Verfahren (im Vergleich zu herkömmlichen "nassen" chemischen Techniken unter Beteiligung von Lösungen, Wäschen, Verdampfung usw.). Beispielsweise kann es möglich sein, die Plasmabehandlung an in einem gasförmigen Milieu dispergierten Fibrillen durchzuführen.

**[0033]** Ein normal gebildeter Fachmann, der über die Lehre dieser Erfindung verfügt, wird in der Lage sein, sie unter Einsatz bekannter Plasmatechnologie durchzuführen (ohne dass weitere erfinderische Tätigkeit oder übermäßiges Experimentieren erforderlich wären). Der verwendete Plasmotyp und die Zeitspanne, während der Plasma in Kontakt mit den Fibrillen gehalten wird, hängt von den angestrebten Ergebnissen ab. Wenn die Oberfläche der Fibrillen beispielsweise oxidiert werden soll, würde man ein  $O_2$ -Plasma verwenden, während ein Ammoniakplasma verwendet würde, um stickstoffhaltige funktionelle Gruppen in die Fibrilloberflächen einzubringen. Ein Fachmann, der über die Lehre dieser Erfindung verfügt, wäre (ohne übermäßiges Experimentieren) in der Lage, die Behandlungszeiten zu wählen, um den erwünschten Grad der Veränderung/Funktionalisierung zu erreichen.

**[0034]** Genauer werden Fibrillen oder Fibrillenstrukturen dadurch plasmabehandelt, dass man die Fibrillen in ein Reaktionsgefäß legt, das Plasmen enthalten kann. Ein Plasma kann beispielsweise dadurch erzeugt werden, dass man (1) den Druck des gewählten Gases oder Gasgemischs innerhalb des Gefäßes auf z. B. 100 bis 500 mT senkt und (2) eine Radiofrequenz auf das Gas mit niedrigem Druck einwirken lässt, wodurch das Plasma gebildet wird. Wenn das Plasma erzeugt wurde, belässt man es über einen vorher festgelegten Zeitraum in Kontakt mit den Fibrillen oder den Fibrillenstrukturen. Dieser Zeitraum liegt typischerweise im Bereich von etwa 10 Minuten (obwohl er in einigen Ausführungsformen auch kürzer oder länger sein könnte, je nach Probengröße, Reaktorgeometrie, Reaktorleistung und/oder Plasmotyp). Dabei entstehen funktionalisierte oder ansonsten oberflächenmodifizierte Fibrillen oder Fibrillenstrukturen. Die Oberflächenmodifikationen können die Vorbereitung für die anschließende Funktionalisierung einschließen.

**[0035]** Die Behandlung einer Kohlenstofffibrille oder Kohlenstofffibrillenstruktur wie vorstehend angegeben ergibt ein Produkt mit einer modifizierten Oberfläche und somit veränderten Oberflächeneigenschaften, die besonders vorteilhaft sind. Die Modifikationen können eine Funktionalisierung der Fibrille oder

Fibrillenstruktur (wie eine Chlorierung, Fluorierung usw.) bzw. eine Modifikation, die das Oberflächenmaterial empfänglich für die anschließende Funktionalisierung (ggfs. durch eine andere Technik) oder je nach Wunsch eine andere (chemische oder physikalische) Modifikation sein.

**[0036]** Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher beschrieben, obwohl diese keinesfalls als einschränkend auszulegen sind.

#### Beispiel 1

Verfahren zur Plasmabehandlung von Kohlenstofffibrillen

**[0037]** Eine Matte aus Kohlenstofffibrillen wird durch Vakuumfiltration auf einer Nylonmembran hergestellt. Die Nylonmembran wird dann in die Kammer eines Plasmareinigungsapparates gelegt. Der Plasmareinigungsapparat wird versiegelt und an eine Vakuumquelle angeschlossen, bis ein Umgebungsdruck von 40 mTorr (mT) erreicht ist. Eine Ventilnadel auf dem Plasmareinigungsgerät wird für Luft geöffnet, um einen dynamischen Druck von etwa 100 mT zu erreichen. Wenn der dynamische Druck stabilisiert ist, wird die Radiofrequenzeinstellung auf dem Plasmareinigungsgerät 10 Minuten auf einen mittleren Wert gestellt, um ein Plasma zu erzeugen. Man belässt die Kohlenstofffibrillen weitere 10 Minuten im Plasmareinigungsgerät, nachdem die Radiofrequenz abgestellt wurde.

**[0038]** Die Probe der plasmabehandelten Fibrillenmatte wird durch Elektronenspektroskopie für chemische Analysen (ESCA) analysiert. Dabei zeigt sich im Vergleich zu einer unbehandelten Probe ein Anstieg im atomaren Prozentsatz des Sauerstoffs gegenüber Kohlenstoff. Darüber hinaus zeigt die Untersuchung des Kohlenstoff 1s (C 1s) Peaks des unter Bedingungen höherer Auflösung erzeugten ESCA-Spektrums die Gegenwart von Sauerstoff, der auf verschiedene Weise an Kohlenstoff gebunden ist, darunter Einzelbindungen wie bei Alkoholen und Ethern, Doppelbindungen wie bei Carbonylen oder Ketonen oder höhere Oxidationszustände wie Carboxyl oder Carbonat. Der in seine Einzelteile zerlegte C 1s-Peak zeigt die relativ große Menge an Kohlenstoff in den verschiedenen Sauerstoffbindungsarten. Darüber hinaus zeigt die Gegenwart eines N 1s-Signals, dass N aus dem Luftplasma inkorporiert wurde.

**[0039]** Eine Analyse der Gesamttiefe der plasmabehandelten Fibrillenmatte wird dadurch durchgeführt, dass man ein Stück der Probe an einer Elektrode anbringt und die Form der cyclischen voltammetrischen Kurven in 0,5 M  $K_2SO_4$ -Elektrolyten betrachtet. Ein 3 mal 5 mm Stück der Fibrillenmatte, das sich nach wie vor auf der Nylonmembranunterlage befindet, wird an einem Ende an einem Kupferdraht mit einem leitenden

Silberanstrich befestigt. Der Silberanstrich und der Kupferdraht werden mit einer isolierenden Schicht aus Epoxidklebstoff befestigt. Dabei bleibt eine 3 mal 3 mm Fahne der membrangetragerten Fibrillenmatte als aktiver Bereich der Elektrode exponiert. Zyklische voltammetrische Kurven werden in einer 3-Elektroden-Konfiguration mit einer Drahtnetzgegenelektrode aus einem Pt-Draht und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode aufgezeichnet. Der Elektrolyt wird mit Ar gespült, um vor dem Aufzeichnen der voltammetrischen Kurve den Sauerstoff zu entfernen. Eine unbehandelte Kontrollprobe zeigt rechteckige zyklische voltammetrische Kurven, die zwischen -0,2 V gegen Ag/AgCl und +0,8 V gegen Ag/AgCl mit einem konstanten Strom aufgezeichnet wurden, was ausschließlich auf das Zweisichten-Kapazitätsladen und -entladen der Fibrillen mit großer Oberfläche in der Mattenprobe zurückzuführen ist. Ein Stück der plasmabehandelten Mattenprobe von vergleichbarer Größe zeigt einen großen breiten Peak sowohl im anodischen als auch im kathodischen Teil der zyklischen voltammetrischen Kurve, der über dem Zweisichten-Kapazitätsladen und -entladen, das in der Kontrollprobe zu beobachten ist, liegt. Dies ist den Spuren ähnlich, die bei Fibrillenmatten aufgezeichnet wurden, die aus auf chemische Weise oxidierten Fibrillen hergestellt wurden.

#### Beispiel 2

Plasmabehandlung von Kohlenstofffibrillen mit einem fluorhaltigen Plasma

**[0040]** Die Fluorierung von Fibrillen durch Plasma erfolgt entweder unter Verwendung von Fluorgas oder einem fluorhaltigen Gas, wie z. B. flüchtigem Fluorkohlenstoff wie  $CF_4$ , entweder allein oder verdünnt mit einem Inertgas wie Helium. Die Proben werden in die Kammer des Plasmareaktorsystems gelegt und die Kammer evakuiert. Anschließend wird die Kammer unter dynamischem Druck wieder mit dem Behandlungsgas, wie z. B. 10% Fluor in Helium, auf den gewünschten Betriebsdruck gefüllt. Alternativ wird ein Massenflussregler verwendet, um einen kontrollierten Strom des Behandlungsgases durch den Reaktor zu ermöglichen. Das Plasma wird durch Anlegen eines Radiosignals über einen bestimmten Zeitraum erzeugt. Nachdem das Plasma abgestellt wurde, wird die Probenkammer evakuiert und wieder mit Helium gefüllt, ehe man sie öffnet, um die Proben zu entnehmen.

**[0041]** Die Probe der plasmabehandelten Fibrillen wird durch Standardelementaranalyse analysiert, um das Ausmaß der Fluorinkorporierung in die Fibrille zu dokumentieren.

**[0042]** Auch die Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) wird dazu verwendet, die Probe auf die Fluorinkorporierung zu analysieren, in-

dem man das F 1s-Signal bezogen auf das C 1s-Signal misst. Die Analyse der Form des C 1s-Signals, die unter Bedingungen höherer Auflösung durchgeführt wurde, wird dazu verwendet, das Fluorinkorporierungsmuster zu untersuchen (z. B. -CF, -CF<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>).

### Beispiel 3

Plasmabehandlung von Kohlenstofffibrillen mit einem stickstoffhaltigen Plasma

**[0043]** Die Probe einer Fibrillenmatte wird in einem Ammoniakplasma behandelt, um Amingruppen einzubringen. Die Proben werden in die Kammer des Plasmareaktorsystems gelegt und die Kammer evakuiert. Dann wird die Kammer unter einem dynamischen Vakuum wieder auf den erwünschten Betriebsdruck gefüllt. Alternativ wird ein Massenflussregler verwendet, um einen kontrollierten Strom des Ammoniakgases durch den Reaktor unter einem dynamischen Vakuum zu ermöglichen. Das Plasma wird durch Anlegen eines Radiosignals erzeugt und über einen festgelegten Zeitraum gesteuert und wirken gelassen. Danach wird das Plasma "abgeschaltet". Anschließend wird die Kammer evakuiert und wieder mit Helium gefüllt, ehe man sie öffnet, um die Probe zu entnehmen.

**[0044]** Alternativ wird ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoffgasen in einem kontrollierten Verhältnis als Behandlungsgas verwendet, um Amingruppen in die Fibrillenprobe einzubringen.

**[0045]** Die Probe der plasmabehandelten Fibrillenmatte wird durch eine Standardelementaranalyse analysiert, um die Inkorporierung von Stickstoff und das C : N-Verhältnis zu zeigen. Um geringe Mengen der Inkorporierung nachzuweisen, verwendet man die Kjeldahl-Analyse.

**[0046]** Außerdem wird die Probe der plasmabehandelten Fibrillenmatten durch die Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) analysiert, um die Inkorporierung von Stickstoff in das Fibrillenmaterial anzuzeigen. Die Gegenwart und Größe des N 1s-Signals zeigt die Inkorporierung von Stickstoff und das prozentuale Atomverhältnis bezogen auf die anderen Elemente im Fibrillenmaterial. Das N 1s-Signal zeigt die Inkorporierung von Stickstoff in allen Formen. ESCA wird auch eingesetzt, um spezifisch die Inkorporierung primärer Amingruppen zu messen. Dazu setzt man zuerst die Probe der plasmabehandelten Fibrillenmatte mit Pentafluorbenzaldehyddampf (PFB) um, um Komplexe zwischen dem PFB und den primären Amingruppen auf der Probe zu bilden. Dann quantifiziert man das Fluorsignal mit ESCA.

**[0047]** Nachdem die Anmelderin die bevorzugten

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung hier im einzelnen beschrieben hat, weist sie darauf hin, dass die durch die beigefügten Ansprüche definierte Erfindung nicht auf die speziellen Details in der vorstehenden Beschreibung beschränkt ist. Vielmehr sind zahlreiche offenkundige Abwandlungen möglich, ohne dass dadurch der Charakter oder Rahmen der Erfindung verlassen würde.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum chemischen Modifizieren der Oberfläche von einer oder mehreren Kohlenstofffibrillen, welches Verfahren das Exponieren der Kohlenstofffibrillen an ein Plasma umfasst, wodurch funktionale Gruppen auf der Oberfläche der Kohlenstofffibrillen eingeführt werden, worin die Kohlenstofffibrillen einen Durchmesser von kleiner als 1 µm aufweisen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Fibrillen in einem Behandlungsbehältnis angeordnet werden und mit einem Plasma für eine vorbestimmte Zeit in Kontakt gebracht werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin eine gasförmige Niederdruckumgebung in dem Behandlungsbehältnis geschaffen und das Plasma in dem Behandlungsbehältnis erzeugt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die Fibrillen in Form einer Kohlenstofffibrillenstruktur vorliegen.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die gasförmige Umgebung Fluor, Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff oder Sauerstoff umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die gasförmige Umgebung außerdem eines oder mehrere Inertgase umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 5, worin die gasförmige Umgebung Luft umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die vorbestimmte Zeit nicht länger als 10 Minuten ist.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin der Niederdruck nicht größer als 66,67 Pa (500 milli Torr) ist.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Plasma ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Niedertemperaturplasmen, Radiofrequenzplasmen und Mikrowellenplasmen.

11. Eine oder mehrere Plasma behandelte Kohlenstofffibrillen, herstellbar über das Verfahren nach

einem der vorstehenden Ansprüche.

12. Modifizierte Kohlenstofffibrille oder Kohlenstofffibrillenstruktur, deren Fibrillenoberfläche durch In-Kontakt-Bringen derselben mit einem Plasma geändert ist, wodurch funktionale Gruppen auf der Oberfläche der Kohlenstofffibrille eingeführt werden, worin die Kohlenstofffibrille einen Durchmesser von weniger als 1  $\mu\text{m}$  aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen