



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 44 312 A1** 2004.04.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 44 312.2**

(22) Anmeldetag: **23.09.2002**

(43) Offenlegungstag: **01.04.2004**

(51) Int Cl.7: **H02N 2/00**  
**B82B 3/00**

(71) Anmelder:  
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Kolaric, Ivica, 73728 Esslingen, DE; Vohrer, Uwe,  
72076 Tübingen, DE; Fraysse, Jérôme, Dr.,  
Arcens, FR**

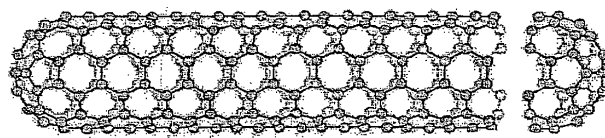
(74) Vertreter:  
**Mammel & Maser, 71065 Sindelfingen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Aktuator mit Nanotubes, insbesondere Carbon-Nanotubes, Schichten aus Kohlenstoff-Nanotubes sowie ihre Herstellung und Anwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen elektromechanischen Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht aufweist, wobei die Nanotubes in der Schicht gemittelt über die Nanotube-Anordnungen eine Vorzugsrichtung aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Elektrolyte für die Aktuatoren, Aktuatoren in Multilayer-Anordnung, geometrischen Anordnungen der Nanotube-Schichten, Aktuatoren mit verbesserter Ansteuerung, spezieller Kinematik, Scherkraftentkopplung, Relaxationselektroden und Mitteln zur Erhöhung der Ionengeschwindigkeit. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung und Verwendung der Aktuatoren.



## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Aktuatoren auf der Basis von Nanotubes, insbesondere mikro-mechanische Aktuatoren aus Carbon-Nanotubes, Schichten aus Nanotubes (Bucky-Paper), ihre Herstellung und Anwendung.

[0002] In den letzten Jahren wurde an einer Reihe von Aktuatoren bzw. Mikroaktuatoren, d.h. kleinsten Systemen zur Umwandlung von elektrischer in mechanische Energie („künstliche Muskeln“) geforscht, die auf neuartigen Materialien wie keramischen Systemen, piezoelektrischen Polymeren, elektrostriktiven Polymeren, polyelektrolytischen Polymeren, leitenden Polymeren und Nanotubes beruhen.

[0003] Aktuatoren umfassen im allgemeinen wenigstens zwei Elektroden und zumindest eine Schicht, die ihre Ausdehnung durch den Einfluss elektrischer Energie in wenigstens einer Dimension verändert.

[0004] Aus dem Artikel von Baughman et al. in Science 1340 (1999) ist bekannt, dass Single-Wall Nanotubes (SWNT) bei Anlegung einer elektrischen Spannung ihre Länge und ihren Durchmesser verändern. Single-Wall Nanotubes sind einwandige Kohlenstoffröhrchen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern und einer Länge im Mikro- bis Millimeterbereich. Die Längen- und Durchmesseränderungen der Nanotubes beruhen auf der Veränderung der Länge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in Abhängigkeit von der Menge der injizierten Ladung infolge quantenmechanischer Vorgänge.

[0005] Im Idealfall kann bei Nanotubes durch das Anlegen einer Spannung eine Längenänderung von ca. 1% erreicht werden.

[0006] Carbon-Nanotubes zeichnen sich durch hervorragende mechanische und thermische Eigenschaften aus. Sie sind im Gegensatz zu Polymeraktuatoren, die bereits bei Temperaturen von 70°C keine Aktuation mehr zeigen, je nach Bedingungen bis zu 750°C oder im Vakuum gar bis 2.800°C stabil. Auch wird davon ausgegangen, dass sie biokompatibel sind, was ihre Anwendung in der Medizintechnik ermöglicht. Mit Carbon-Nanotubes sind darüber hinaus weitaus größere Kräfte erzeugbar, als es bei den bislang bekannten Polymer- und Piezoaktuatoren der Fall ist. Auch können Carbon-Nanotubes prinzipiell mit einer sehr geringen Versorgungsspannung von 1 Volt betrieben werden, wohingegen bei Polymeraktuatoren Versorgungsspannungen von 70 – 300 V und bei Piezoaktuatoren sogar Versorgungsspannungen von bis zu 1000 V erforderlich sind. Weiterhin zeigen die Carbon-Nanotubes kein Überschwingverhalten.

[0007] Verschiedene Arbeitsgruppen haben sich damit beschäftigt, möglichst große Aktuatoreffekte zu erzielen. In diesem Zusammenhang wurde versucht, große Ladungsmengen in der elektrochemischen Doppelschicht an den Carbon-Nanotubes zu speichern, indem Schichten von Carbon-Nanotubes (Bucky-Paper) hergestellt, diese in einen Elektrolyten

getaucht und ein elektrochemisches Potential angelegt wird.

[0008] Baughman et al. beschreiben in Science 1340 (1999) Untersuchungen von elektromechanischen Aktuatoren aus Kohlenstoff-Nanotube-Papieren, die in 1 m NaCl als Elektrolyt durchgeführt wurden. Auch wird in diesem Artikel über die Bestimmung der gravimetrischen Kapazität in den Elektrolyten 38 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie LiClO<sub>4</sub> in Acetonitril oder Propylencarbonat berichtet. Auch in dem Artikel "Electro-mechanical behavior of carbon nanotube sheets in electrochemical actuators" in „Smart Structures and Materials“ 25 (2000) von Mazzoldi et. al. werden Aktivitätsmessungen von Nanotube-Papieren in 1 m NaCl vorgestellt.

[0009] Zur Herstellung der bislang bekannten Bucky-Paper wird eine Suspension von Nanotubes auf einem PTFE-Filter einer Vakuumfiltration unterzogen und anschließend wird das getrocknete Nanotube-Papier (Bucky-Paper) vom Filter abgezogen. Durch dieses Verfahren werden Bucky-Paper mit einer statistischen Anordnung der Nanotubes erhalten.

[0010] Die Veränderung in der Längs- und Querachse, die bei den bislang bekannten Bucky-Papern erreicht wird, liegt weit unterhalb der im Idealfall beobachteten Längen- und Querveränderung von ca. 1% bei einzelnen Nanotubes. Mit zunehmender Schichtdicke eines Bucky-Papers nimmt die Veränderung in der Längs- und Querachse weiter ab und die Aktuationsgeschwindigkeit sinkt weiter.

[0011] Die bislang bekannten Nanotube-Aktuatoren weisen eine zu geringe Aktuationsamplitude, d.h. zu geringe Veränderung in der Längs- und Querachse der Nanotubes in dem Bucky-Paper und eine zu geringe Kraft auf. Bislang beschränken sich Entwicklungen auf dem Gebiet des Bucky-Paper und der Nanotubes im wesentlichen auf die Grundlagenforschung.

[0012] Aus den oben genannten Gründen ist bislang kein industriell einsetzbarer Nanotube-Aktuator verfügbar.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Aktuatoren mit besseren Aktuationscharakteristiken, insbesondere größeren Aktuationsamplituden und größerer Aktuationsgeschwindigkeiten, bereitzustellen und Verfahren ihrer Herstellung und Anwendung anzugeben.

[0014] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 5, 11, 16 bis 25 gelöst.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass eine Verbesserung der Aktuationscharakteristik von Nanotube-Aktuatoren, insbesondere von Carbon-Nanotube-Aktuatoren, erreicht werden kann, wenn die in der Schicht aus Nanotubes (nachfolgend kurz „Bucky-Paper“) verteilten Nanotubes nicht statistisch in der Bucky-Paper-Schicht verteilt sind sondern Bemittelt über alle Lagen eine Vorzugsrichtung aufweisen. Die Erfindung sieht deshalb vor, die Nanotubes im wesentlichen wenigstens teilweise bezogen auf ihre Längsachse in einer Vorzugsrichtung in der Papierebene anzuordnen. Bezogen

auf die Vorzugsrichtung sollten die Nanotubes im wesentlichen in einem Winkel kleiner als  $90^\circ$ , bevorzugt kleiner als  $60^\circ$  und besonders bevorzugt kleiner als  $45^\circ$ , bis hin zur parallelen Anordnung ausgerichtet sein.

[0016] Durch diese Anordnung kann das bei der statistischen Anordnung bekannte destruktive Aktuationsverhalten reduziert und damit die Aktuationsamplitude erhöht werden.

[0017] Es zeigt sich, dass die mechanischen Eigenschaften von Bucky-Paper mit hochgradig ausgerichteten Nanotubes im Vergleich zu Bucky-Paper mit statistisch verteilten Nanotubes abnehmen, so dass zum Beispiel die elastischen Eigenschaften verschlechtert werden. Die Verwendung von Zusatzstoffen wie zum Beispiel Verbindungen, die die Adhäsion erhöhen oder die ausgerichteten Nanotubes flexibel einbetten, ohne ihre Ausdehnung zu beeinträchtigen, werden dann bevorzugt.

[0018] Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Carbon-Nanotubes, insbesondere Single-Wall Nanotubes aus Kohlenstoff, eingesetzt. Prinzipiell ist es jedoch ebenfalls möglich, Multi-Wall Carbon-Nanotubes einzusetzen oder gar Nanotubes aus anderen Elementen oder Verbindungen wie beispielsweise Bornitrid (BN), Metallsulfide ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) oder Metalloxide (z. B.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) zu verwenden. Prinzipiell können alle tube-förmigen Materialien verwendet werden, die unter Anlegung elektrischer Größen, wie zum Beispiel Spannung oder Strom, eine mechanische Auslenkung zeigen.

[0019] Soweit nachfolgend der Begriff „Bucky-Papers“ verwendet wird, beinhaltet er nicht nur Schichten aus Carbon-Nanotubes, sondern auch Schichten aus anderen Nanotubes.

[0020] Eine weitere Verbesserung des Aktuationsverhaltens bei Aktuatoren aus Carbon-Nanotubes kann erreicht werden, wenn das Bucky-Paper weitgehend frei von Verunreinigungen wie Fullerenen, Graphitpartikeln und Katalysatorzusätzen ist, da diese Verunreinigungen zu einem schlechten Aktuationsverhalten beitragen. Die Verunreinigungen können durch hydrothermische oxidative Verfahren und anschließende Behandlung in Säuren entfernt werden. Die Reinheit des Nanotube-Papiers sollte wenigstens 60 %, vorzugsweise wenigstens 80 %, betragen.

[0021] Die Ausrichtung der Nanotubes in dem Bucky-Paper kann während der Herstellung des Bucky-Paper durch Ausrichtung der Nanotubes mittels physikalischer oder chemischer Methoden erfolgen. Beispielsweise können die Nanotubes durch ein elektrisches, magnetisches und/oder elektromagnetisches Feld und/oder unter Einfluss von Ultraschall in einer Tensidsuspension ausgerichtet werden. Die unter diesen Bedingungen durchgeführte Sedimentation oder die Übertragung auf ein geeignetes Substrat, in Anlehnung an die Langmuir-Blodgett-Technik, ermöglicht einen höheren Ausrichtungsgrad.

[0022] Die Ausrichtung der Nanotubes kann auch

durch Rotationsverfahren, bei denen die Nanotubes in einer Suspension durch Rotation im wesentlichen entlang ihrer Längsachse parallel ausgerichtet werden und die ausgerichtete Nanotube-Schicht anschließend abgeschöpft beziehungsweise auf einen Träger übertragen und getrocknet wird, erfolgen.

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde weiterhin festgestellt, dass sich die Aktuationsamplitude und die Aktuationsgeschwindigkeit durch geeignete Auswahl der Elektrolyte vergrößern lassen.

[0024] Eine Steigerung der Aktuationsamplitude kann durch Einsatz von Elektrolyten mit großen Ionen und/oder hoher Ladungszahl erreicht werden. Vorzugsweise werden Elektrolyte mit großen Anionen eingesetzt, wenn die Bucky-Paper mit dem Pluspol verbunden sind und Elektrolyte mit großen Kationen, wenn die Bucky-Paper mit dem Minuspol verbunden sind.

[0025] Die Art des Elektrolyten hat jedoch auch einen Einfluss auf die Aktuationsgeschwindigkeit. Durch den Einsatz von schnellen Ionen, d.h. hoch geladenen, kleineren Ionen, kann die Aktuationsgeschwindigkeit gesteigert werden.

[0026] Da mit großen Ionen eine hohe Aktuationsamplitude erreicht werden kann, jedoch die Aktuationsgeschwindigkeit vermindert wird und umgekehrt, gilt es, geeignete Elektrolyte auszuwählen, bei denen sowohl für die Aktuationsamplitude, als auch für die Aktuationsgeschwindigkeit gute Werte erreicht werden.

[0027] Prinzipiell können die Elektrolyte aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalisalze, aber auch Aluminiumsalze beziehungsweise Metallsalze der Halogenide, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Dihydrogenphosphate, Halogenate und Perhalogenate, Hydroxide, Acetate, Oxalate oder – soweit beständig – deren Säuren ausgewählt wie beispielsweise  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  oder die entsprechenden Fluoride,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaP}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  oder die entsprechenden Lithium oder Kaliumsalze oder Erdalkalisalze.

[0028] Auch Elektrolytmischungen können zur Optimierung eingesetzt werden.

[0029] Als Lösungsmittel für die Elektrolyte ist Wasser oder ein anderes polares Lösungsmittel, das die Dissoziation der Ionen ermöglicht, geeignet. Auch gelförmige hochviskose Elektrolyte, wie zum Beispiel Polyelektrolyte, Ionomere oder mit Elektrolyt gequollene Hydrogele können eingesetzt werden, um zum Beispiel die Viskosität einzustellen.

[0030] Vorzugsweise beträgt die Konzentration des Elektrolyten in dem Lösungsmittel zwischen 0,1 und 5 mol/l, besonders bevorzugt sind 0,2 bis 2 mol/l.

[0031] Wird  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt eingesetzt, so beträgt die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Konzentration in der wässrigen Lösung vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 mol/l, besonders bevorzugt etwa 1 mol/l.

[0032] Werden Phosphate beziehungsweise Hydrogenphosphate als Elektrolyt eingesetzt, so beträgt

die Phosphatkonzentration in der wässrigen Lösung vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 mol/l, besonders bevorzugt etwa 0,5 mol/l.

[0033] Die Löslichkeit kann gegebenenfalls durch Einstellen des pH-Wertes variiert werden.

[0034] Die Phosphate, zum Beispiel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , zeigen in wässriger Lösung zusätzlich eine höhere Viskosität, so dass Dichtungsprobleme bei Anwendung der In-Case Technologie bei Multilayern an der Stelle des Stößels vermindert werden. Besonders gute Ergebnisse wurden mit einer ca. 1 m wässrigen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt erzielt. Auch ist die chemische Reaktivität, insbesondere die Korrosion, von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt gegenüber Kochsalzlösung vermindert.

[0035] Um die Aktuationsamplitude des Bucky-Paper in einem Aktuator weiter zu verbessern, sieht eine bevorzugte Ausführungsform eines Aktuators vor, mehrere dünne, Nanotubes umfassende Schichten, vorzugsweise sehr dünne Schichten der Bucky-Paper, zu Multilayern bis zum Erreichen der gewünschten Aktuatordicke zu stapeln. Sehr dünne Schichten der Bucky-Paper sind Schichten von wenigstens einer Monolage, vorzugsweise mehreren Monolagen, bevorzugt im Bereich zwischen 100 nm und 100  $\mu\text{m}$ . Möglich sind auch Dicken bis in den Millimeterbereich.

[0036] Unter Multilayern werden wenigstens zwei, vorzugsweise wenigstens 5 und besonders bevorzugt wenigstens 10, übereinander gestapelte Nanotube-Schichten verstanden. Eine Beschränkung hinsichtlich der Maximaldicke des Aktuators besteht prinzipiell nicht.

[0037] Falls gewünscht, kann zwischen den Bucky-Paper-Lagen eine vorzugsweise poröse Kontaktierungsschicht vorgesehen sein, auch um den schnellen Durchtritt des Elektrolyten zu ermöglichen. Ohne eine Kontaktierungsschicht verringert sich der Wirkungsgrad des Multilayerstapels, da das Bucky-Paper an sich im ersten Moment bei Belastung nachgibt. Die steife Kontaktierungsschicht dient quasi als Gegenlager der Aktuation.

[0038] Ein Vorteil der Kontaktierung ist neben der größeren Kraft die schnellere Aktuation, da die gesamte Oberfläche des Bucky-Paper kontaktiert ist.

[0039] Anwendungsgebiete von Multilayern mit Kontaktierungsschicht sind beispielsweise: Schnelle und starke Aktuatoren, wie z. B. Stellglieder.

[0040] Die Kontaktierungsschicht kann aus einem elektrisch leitenden Material bestehen. Als elektrisch leitende Materialien eignen sich Metalle wie insbesondere Edelmetalle wie Silber, Gold, Platin, Kupfer, aber auch Aluminium, elektrisch leitende Polymere u.a. Die Materialien können als Folie auf dem Bucky-Paper aufgewalzt oder aufgeklebt werden. Auch ist möglich, die Metallschicht mittels Sputtern, Aufdampfen, CVD oder PVD-Verfahren oder Spincoating auf dem Bucky-Paper aufzubringen. Auch kann das Aufwachsen des Bucky-Papers auf einer Metallschicht durchgeführt werden.

[0041] Die Dicke der Kontaktierungsschicht beträgt

vorzugsweise zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise etwa 5 bis 10  $\mu\text{m}$ , um sowohl der Anforderung einer dünnen, als auch einer starren Schicht gerecht zu werden, was selbstverständlich von den jeweiligen Eigenschaften des Kontaktierungsmaterials abhängig ist.

[0042] Prinzipiell kann die Multilayer-Technik sowohl bei den bislang bekannten, als auch bei dem erfindungsgemäßen Bucky-Paper angewandt werden, wobei letzteres bevorzugt ist.

[0043] Durch diese Multilayer-Anordnung kann die Aktuationskraft um die Anzahl der einzelnen Layer-schichten der Bucky-Papers vervielfacht werden.

[0044] Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, jede einzelne Kontaktierungsfolie in dem Multilayer an ihrer über die einzelnen Bucky-Paper-Schichten hinaus stehenden Ende zu kontaktieren.

[0045] Eine weitere Ausführungsform sieht vor, die Multilayer-Stapel konzentrisch oder nach dem Zwiebel-Prinzip aufzubauen. Hierdurch wird eine große Kraft und schnelle Aktuation erreicht, so dass eine spezifische Nutzung der Aktuation durch Multilayer-Technik, z. B. radial, axial, linear, erfolgen kann.

[0046] Ein derartiger Aktuator in Multilayer-Anordnung kann ohne Elektrolyt durch direkte elektrische Kontaktierung angesteuert werden, wobei bevorzugt, jedoch nicht unbedingt erforderlich ist, die Bucky-Paper-Schicht mit dem Minus- und die Kontaktierungsschicht mit dem Pluspol zu verbinden.

[0047] Neben der Optimierung des Elektrolyten besteht auch die Möglichkeit, elektrolytfrei eine Aktuation des Bucky-Papers zu erzwingen. Dazu müssen Spannung und Stromstärke angepasst werden. Vorzugsweise wird eine Spannung zwischen 0,5 und 100 V, besonders bevorzugt kleiner 10 V (wegen späterer Einsatzgebiete), verwendet. Die Ströme liegen im Bereich von Mikro- bis Milliampere.

[0048] Selbst die Aktuation von Bucky-Paper-Schichten oder Multilayern allein durch E-Feld ohne physikalische Kontaktierung ist möglich.

[0049] Auch kann ein auf der Multilayer-Technologie basierender Aktuator in einem Elektrolyten, vorzugsweise dem erfindungsgemäßen Elektrolyten, eingesetzt werden. Um ein besseres Eindringen des Elektrolyten zu gewährleisten, sind die Kontaktierungsschichten – wie die Bucky-Paper-Schichten – vorzugsweise porös. Die Anwendung des auf der Multilayer-Technologie basierenden Aktuators basiert vorzugsweise auf der In-Case-(Hüllen-) Technologie. Hierbei werden Bucky-Paper- und die Kontaktierungsschichten in einem Elektrolyten zu einem Aktuatorenstrang in einer Hülle integriert. Um die einzelnen Bucky-Paper-Schichten aufzubauen, können die einzelnen Bucky-Paper-Schichten in Bondingtechnik kontaktiert werden.

[0050] Vorzugsweise ist die Hülle zumindest in einer Dimension veränderbar, insbesondere in einer Hauptbewegungsrichtung des Aktuators. Die Hülle kann beispielsweise als Dichtschlauch aus polymerem, elektrolytresistentem Material, insbesondere als

Polymergehäuse, ausgebildet sein.

[0051] Bei Anwendung der In-Case-Technologie sollte der flüssige Elektrolyt eine nicht zu geringe Viskosität aufweisen, um ein Herauslaufen am Stösel, an dem die Kraft abgenommen wird, zu verhindern. Somit können durch geeignete Auswahl des Elektrolyten Dichtigkeitsprobleme verringert werden. Eine hinreichende Dichtigkeit wurde zum Beispiel mit gesättigten  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  erzielt.

[0052] Mit der Multilayer-Technik können einerseits Stellantriebe für kleine Wegstrecken (künstliche Muskeln) bereitgestellt werden. Die Umwandlung von elektrischer in mechanische Energie kann jedoch auch umgekehrt werden, so dass die auf der Multilayer-Technik basierenden Aktuatoren beispielsweise auch als Kraftmessdose eingesetzt werden können, d.h. durch eine auf den Stapel wirkende Kraft erfolgt eine Spannungsänderung, die gemessen und aus der die Kraft bestimmt wird.

[0053] Zusätzlich zu der oben beschriebenen Standardkonfiguration in der In-Case-Technologie kann das Bucky-Paper während der Relaxationsphase frei von Ionen gehalten werden, wenn eine zusätzliche Relaxationselektrode eingesetzt wird. Somit kann sowohl Kraft als auch Geschwindigkeit des Aktuators positiv beeinflusst werden.

[0054] Die Aktuationscharakteristik der Aktuatoren hängt weiterhin auch von der Art der elektrischen Ansteuerung des Aktuators ab. Erfindungsgemäß erfolgt die Ansteuerung des Aktuators vorzugsweise durch Änderung der Spannung. Prinzipiell ist es jedoch ebenfalls möglich, eine stromgeregeltere Ansteuerung vorzusehen. Die stromgeregeltere Ansteuerung hat den Vorteil, dass eine größere Kraft erzielt werden kann.

[0055] Die Aktuationsamplitude kann weiterhin durch eine dem Elektrolyten entsprechende elektrische Polarität gesteigert werden. Dies kann durch einen gezielten Wechsel der elektrischen Polarität softwareseitig oder auch über eine Flip-Flopschaltung erreicht werden.

[0056] Prinzipiell ist es möglich, sowohl den Plus als auch den Minuspol mit dem Bucky-Paper zu kontaktieren, bevorzugt wird jedoch eine Minuskontaktierung am Bucky-Paper und eine Pluskontaktierung an der Kontaktierungsschicht.

[0057] Weiterhin wurde festgestellt, dass auch die Geometrie der Bucky-Paper im Elektrolyten die elektrischen Felder beeinflusst. Vorzugsweise wird Bucky-Paper mit runden Geometrien eingesetzt. Längliche oder streifenförmige Geometrien der Bucky-Paper sind weniger geeignet, ihr Einsatz ist jedoch prinzipiell möglich.

[0058] Aufgrund der mechanischen und chemischen Eigenschaften der Bucky-Paper wird vorzugsweise eine spezielle Applikationstechnik, insbesondere Scherkraftentkopplung, eine spezielle Kinematik und die Anwendung der bereits beschriebenen In-Case-Technologie, angewandt.

[0059] Bei der Scherkraftentkopplung wird der Aktu-

ator in einem Schutzgehäuse bereitgestellt, wobei das Schutzgehäuse Scherkräfte aufnimmt und Scherkräfte auf den Aktuator vermieden werden. Solche Schutzgehäuse können beispielsweise aus Edelstahl oder Hochleistungspolymeren, wie zum Beispiel PEEK, bereitgestellt werden.

[0060] Vorzugsweise werden zudem die Aktuationsamplitude und die Maximalkraft zusätzlich über eine spezielle Kinematik vergrößert. So kann durch Hebelgeometrien oder durch spezielle Geometrien und Anordnungen der Bucky-Paper im Raum wie Faltung oder Spiralförmigkeit der Weg oder die Kraft vergrößert werden.

[0061] Die Aktuationscharakteristik kann weiterhin durch Erhöhung der Ionen-Geschwindigkeit verbessert werden, in dem eine geometrisch nahe Anordnung der Elektroden und deren Isolierung gewählt wird. Zur weiteren Erhöhung der Ionen-Geschwindigkeit können die Elektrolytbecken in Form von Venturi-Röhren gestaltet sein. Auch ist es möglich, gezielt elektrische Felder zu erzeugen, auf deren Bahnen sich die Ionen besonders schnell bewegen.

[0062] Der erfindungsgemäß optimierte Nanotube-Aktuator zeichnet sich gegenüber den bekannten Aktuatoren durch folgende Vorteile aus:

Er kann mit der geringen Spannung von nur einem Volt betrieben werden, somit mit einer um den Faktor 1000 geringeren Spannung als bei keramischen Systemen. Mit dem erfindungsgemäßen Aktuator können weit aus größere Kräfte als in Polymersystemen und größere Ausdehnungen als in keramischen Systemen erzielt werden. Es werden Wirkungsgrade von fast 1 erreicht. Im Gegensatz zu Piezosystemen wird die maximale Ausdehnung ohne Überschwingungen erreicht. Da zudem ein nahezu linearer Verlauf zwischen Längenveränderung und angelegter Spannung vorliegt und die Aktuationsgeschwindigkeit kurz ist, können die Aktuatoren auch in mehreren Stufen – auch in kurzen zeitlichen Abständen – angesteuert werden.

[0063] Der erfindungsgemäße Aktuator ist mit einer Dichte von  $\delta = 1,4 \text{ g/mm}^3$  wesentlich leichter als Legierungen. Er weist zudem eine hohe Temperaturbeständigkeit auf, das Rohmaterial Kohlenstoff ist kostengünstig. Auch ist das Baumaß klein und die Effizienz hoch.

[0064] Anwendungsgebiete des erfindungsgemäßen Aktuators sind u.a. die Robotik, die Medizintechnik, die Mikropositioniertechnik, die Automobilindustrie, die Luft- und Raumfahrt, die Feinwerktechnik, die Produktionstechnik und die Messtechnik.

[0065] Aufgrund der genannten Vorteile können neben der Substitution von klassischen Aktuatoren auch neue hochspannungskritische Anwendungsgebiete wie beispielsweise in der Medizintechnik (Implantate, Endoskopie) oder der Kfz-Innenausstattung erschlossen werden.

[0066] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher beschreiben.

[0067] **Fig. 1** zeigt eine schematische Darstellung eines Nanotubes,

[0068] **Fig. 2** zeigt eine schematische Draufsicht auf die Anordnung der Nanotubes in dem erfindungsgemäßen Bucky-Paper,

[0069] **Fig. 3** zeigt eine schematische Darstellung eines Bucky-Paper-Multilayers,

[0070] **Fig. 4** zeigt eine schematische Darstellung eines Bucky-Paper-Multilayers in In-Case-Technologie,

[0071] **Fig. 5** zeigt eine schematische Darstellung eines Bucky-Paper-Multilayers in In-Case-Technologie mit zusätzlicher Relaxationselektrode,

[0072] **Fig. 6** zeigt die Anstiegszeiten von Aktuatoren aus Carbon-Nanotube-Schichten in verschiedenen Elektrolyten bis zur halben (weiß) und vollen (schwarz) Ausdehnung,

[0073] **Fig. 7** zeigt die Aktuatorenkraft in Abhängigkeit von den eingesetzten Elektrolyten,

[0074] **Fig. 8** zeigt den Einfluss der Polarität auf die Kraftänderung in Abhängigkeit von der Zeit,

[0075] **Fig. 9** zeigt die Kraftveränderung/Volumen in Abhängigkeit von der Kontaktierung,

[0076] **Fig. 10** zeigt die Aktuationsamplitude mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt in Abhängigkeit von der Zeit,

[0077] **Fig. 11** zeigt schematisch den Einsatz des Aktuators als künstlichen Muskel in der Medizintechnik,

[0078] **Fig. 12** zeigt die prozentuale Ausdehnung verschiedener bislang bekannter Aktuatoren im Vergleich zu Nanotube-Aktuatoren,

[0079] **Fig. 13** zeigt die zulässige Höchsttemperatur bislang bekannter Aktuatoren im Vergleich zu Nanotube-Aktuatoren und

[0080] **Fig. 14** zeigt die Versorgungsspannung bislang bekannter Aktuatoren im Vergleich zu Nanotube-Aktuatoren.

[0081] Die in **Fig. 1** schematisch dargestellten Single-Wall Nanotubes (SWNT) aus Kohlenstoff sind einwandige Kohlenstoffröhrchen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern und einer Länge im Mikrometerbereich. Herstellungsverfahren dieser Nanotubes sind im Stand der Technik bekannt (z.B. Science 1340 (1999) mit weiteren Literaturangaben).

[0082] Erfindungsgemäß sind die Nanotubes in der Schicht des Bucky-Paper nicht statistisch angeordnet, sondern weisen in der Schicht Bemittelt über die Nanotube-Anordnungen eine Vorzugsrichtung auf, wie die schematische Draufsicht auf das erfindungsgemäße Bucky-Paper in **Fig. 2** zeigt. Insbesondere beträgt der Winkel zwischen den Längsachsen der Nanotubes und der Vorzugsrichtung im wesentlichen weniger als  $90^\circ$ , vorzugsweise weniger als  $60^\circ$  und besonders bevorzugt weniger als  $45^\circ$ , bis hin zu einer besonders bevorzugten Anordnung, bei der die Längsachsen im wesentlichen parallel der Vorzugsrichtung orientiert sind. Zum Erreichen der erforderlichen Festigkeit und der Elastizität der Schichten umfasst die Schicht vorzugsweise Zusatzstoffe, die beispielsweise die Adhäsion erhöhen und/oder die Na-

notubes flexibel einbetten.

[0083] Die erfindungsgemäße Anordnung der Bucky-Paper in Form von Multilayern ist in **Fig. 3** dargestellt. Die Bucky-Paper **11**, die vorzugsweise jeweils aus einer wenigen Monolagen dicken Schicht der in **Fig. 2** dargestellten, im wesentlichen ausgerichteten Nanotubes bestehen, sind auf die gewünschte Aktuatorendicke  $d$  gestapelt. Zwischen den einzelnen Bucky-Paper-Lagen befinden sich Kontaktierungsschichten **12** aus elektrisch leitenden Materialien.

[0084] Die Anwendung der Aktuatoren in Multilayer-Technik mit Elektrolyt in der In-Case-Technologie ist in **Fig. 4** dargestellt. Der in **Fig. 3** bereits beschriebene Multilayer aus den Bucky-Paper- **11** und den Kontaktierungsschichten **12** ist zusammen mit dem Elektrolyten **13** und der Konterelektrode **18** in einer Hülle **14** aus einem polymeren Material integriert. Kontaktierungsschichten **12** und Bucky-Paper **11** sind in Reihe geschaltet. An die obere Bucky-Paper-Schicht grenzt der Stösel **16**, mittels dessen die Kraft übertragen wird. An den Stösel **16** angrenzend befindet sich im Bereich der Hülle **14** eine Dichtlippe **17**, die das Herausfließen des Elektrolyts verhindert.

[0085] **Fig. 5** zeigt den zusätzlichen Einsatz einer Relaxationselektrode **19** in dem in **Fig. 4** beschriebenen System. Durch die Relaxationselektrode **19** kann die Aktuationskraft und die Aktuationsgeschwindigkeit erhöht werden.

[0086] Die Anstiegszeiten von Aktuatoren mit Bucky-Papern bis zur halben ( $F_{\max}/2$ , weiß) und vollen ( $F_{\max}$ , schwarz) Ausdehnung sind für verschiedene Elektrolyte in wässriger Lösung in **Fig. 6** dargestellt. Besonders kurze Anstiegszeiten bis zur halben und maximalen Ausdehnung werden in 1 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , in 0,1 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sowie in 0,1 m  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  beobachtet.

[0087] Gemäß **Fig. 7** werden in 1 m KCl und 1 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  die größten Maximalkräfte erzielt. Nur etwa die Hälfte der Maximalkraft mit 1 m KCl wird mit 1 m  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erreicht. Bei niederen Elektrolytkonzentrationen geht die Maximalkraft deutlich zurück.

[0088] Der Graph gemäß **Fig. 8** zeigt die Kraftänderung/Volumen bei positiver Konnektierung (Bereich **1**), anschließender Diskonnektierung (Bereich **2**), anschließender negativer Konnektierung (Bereich **3**) und abschließender Diskonnektierung (Bereich **4**), jeweils der Bucky-Paper Schichten. Bei negativer Konnektierung der Bucky-Paper Schichten wird eine weitaus größere Kraftänderung beobachtet.

[0089] **Fig. 9** zeigt die Kraftänderung in Abhängigkeit von der Zeit für Multilayer mit verschiedenen Kontaktierungen. Der Graph belegt, dass die beste Anordnung in dem Multilayer Bucky-Paper/Kontaktierungsschicht/Bucky-Paper/Kontaktierungsschicht usw. ist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Steifheit der Kontaktierungsschicht die Aktuation positiv beeinflusst. Andere Möglichkeiten, wie Kontaktierungsschicht/Bucky-Paper/Bucky-Paper/Kontaktierungsschicht zeigen keine so guten Werte.

[0090] **Fig. 10** zeigt die Aktuationsamplitude in

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Funktion der Zeit. An Bucky-Paper wurde 0,8 V/5 mA angelegt und nach Erreichen der Maximalkraft nach 5 min. getrennt. Anschließend wurde nach 10 Minuten wieder Spannung angelegt. Der Graph zeigt, dass die Aktuierung reproduzierbar ist (zwei Wellen). Zum Erreichen der Maximalkraft benötigt ein 0,1 mm dickes Bucky-Paper 5 Minuten. Die Maximalkraft von 0,12 N wird ohne Überspringen erreicht.

[0091] **Fig. 11** zeigt ein Anwendungsbeispiel des Aktuators in der Medizintechnik (Implantattechnik). Der Multilayer-Aktuator **21** (anstelle des Multilagen-Aktuators kann in Abhängigkeit der erforderlichen Kraft auch ein Einschicht-Bucky-Paper eingesetzt werden) befindet sich beidseitig der künstlichen Linse **22** eines Auges und ist mit der Linse durch Klemmen verbunden. Mittels eines elektrischen Steuergeräts **23** erfolgt eine Längenveränderung der Bucky-Papers, die die Linse – wie in der rechten Abbildung dargestellt – gegenüber dem Zustand in der linken Abbildung verändert und somit eine Fokussierung des Lichtes auf den Sehnerv ermöglicht.

[0092] Die **Fig. 12 – 14** zeigen Gegenüberstellungen verschiedener Aktuatoren in Bezug auf die Ausdehnung, zulässige Höchsttemperatur und Versorgungsspannung. (IPMC und IPM sind Polymeraktuatoren, Shape Memory Alloys sind Formgedächtnismetalle). Die Nanotube-Aktuatoren zeichnen sich durch extreme Temperaturbeständigkeit und die geringste Versorgungsspannung aller bislang bekannten Systeme aus. Die Ausdehnung des Nanotubes ist im Vergleich zu anderen Systemen zwar gering. Allerdings bewirkt die vergleichsweise geringe Ausdehnung des Nanotube-Systems aufgrund der Hebelgesetze eine weitaus größere Kraft als die, die in Systemen in hoher Ausdehnung, wie beispielsweise Polymere, beobachtet wird.

### Patentansprüche

1. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (**11**) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nanotubes in der Schicht gemittelt über die Nanotube-Anordnungen eine Vorzugsrichtung aufweisen.

2. Aktuator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanotubes in der Schicht wenigstens teilweise, bezogen auf ihre Längsachse, in einer Vorzugsrichtung angeordnet sind, wobei die Nanotubes, bezogen auf die Vorzugsrichtung, im wesentlichen in einem Winkel kleiner als  $90^\circ$ , bevorzugt kleiner als  $60^\circ$ , besonders bevorzugt kleiner als  $45^\circ$ , bis hin zur parallelen Anordnung ausgerichtet sind.

3. Aktuator nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanotubes Single- oder Multi-Wall Carbon-Nanotubes oder Nanotubes aus anorganischen Komponenten, wie zum Beispiel BN,  $\text{MoS}_2$  oder  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sind.

4. Aktuator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Kohlenstoff-Nanotubes bestehende Schicht (Bucky-Paper-Schicht) (**11**) im wesentlichen frei von Fullerenen, Graphitpartikeln und Katalysatorzusätzen ist.

5. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (**11**) aufweist, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Aktuator einen Elektrolyten umfaßt, der aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkali-, Aluminium- und Metallsalze der Halogenide, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Dihydrogenphosphate, Hydrogenphosphate, Halogenate, Perhalogenate, Hydroxyde, Acetate, Oxalate oder deren Säuren oder deren Mischungen ausgewählt wird.

6. Aktuator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt aus der aus  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  oder den entsprechenden Lithium-, Kalium- oder Erdalkalisalzen und den entsprechenden Säuren bestehenden Gruppe ausgewählt wird.

7. Aktuator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel des Elektrolyten Wasser oder ein polares Lösungsmittel ist.

8. Aktuator nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Elektrolyten in dem Lösungsmittel zwischen 0,1 und 5 mol/l, insbesondere zwischen 0,2 und 2 mol/l, beträgt.

9. Aktuator nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine 0,5 bis 2 molare, insbesondere etwa 1 molare wässrige  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung ist.

10. Aktuator nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt zusätzlich Gelbildner und/oder hochviskose Elektrolyte, wie zum Beispiel Polyelektrolyte, Ionomere oder mit Elektrolyte gequollene Hydrogele umfaßt.

11. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (**11**) aufweist, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens zwei, vorzugsweise mehr als 5 und besonders bevorzugt mehr als 10 Nanotubes umfassende Schichten (**11**) zu wenigstens einem Multilayer gestapelt sind.

12. Aktuator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanotubes umfassenden Schichten (**11**) sehr dünne Schichten von wenigstens einer Monolage, vorzugsweise mehreren Monolagen und besonders bevorzugt Dicken im Bereich zwischen

100 nm und 100 µm, sind.

13. Aktuator nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Nanotubes umfassenden Schichten (11), vorzugsweise den Bucky-Paper-Schichten, wenigstens eine Kontaktierungsschicht (12), vorzugsweise jeweils zwischen zwei Nanotubes umfassenden Schichten eine Kontaktierungsschicht aus einem elektrisch leitenden Material vorgesehen ist.

14. Aktuator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktierungsschicht (12) porös ist und/oder ein Metall, insbesondere einem Edelmetall oder Aluminium oder ein leitendes Polymer umfaßt.

15. Aktuator nach einem der Ansprüche 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass er wenigstens einen Multilayer (11, 12) und einen flüssigen Elektrolyten (13) umfasst, welche in eine in wenigstens einer Dimension veränderbaren Hülle (14) integriert sind, die Schichten aus Nanotubes (11) und Kontaktierungsschichten (12) in Reihe geschaltet sind und die Schichten aus Nanotubes vorzugsweise in Bonding-technik kontaktiert sind.

16. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (11) aufweist, insbesondere nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Ansteuerung des Aktuators ein gezieltes Wechseln der Polaritäten durch eine Hardware- und/oder Softwareschaltung, insbesondere eine Flip-Flop-Schaltung, vorgesehen ist.

17. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (11) aufweist, insbesondere nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanotubes umfassende(n) Schichten im wesentlichen runde Geometrien aufweisen.

18. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (11) aufweist, insbesondere nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine Scherkraftentkopplung vorgesehen ist.

19. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (11) aufweist, insbesondere nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zur Vergrößerung der makroskopischen Auslenkungen eine spezielle Kinematik wie zusätzliche Hebel oder eine gefaltete oder spiralförmige Anordnung der Nanotube-Schichten vorgesehen ist.

20. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktu-

ator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (11) aufweist, insbesondere nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine Relaxationselektrode (19) vorgesehen ist.

21. Elektromechanischer Aktuator, welcher Aktuator wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (11) aufweist, insbesondere nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhöhung der Ionengeschwindigkeit eine geometrisch nahe Anordnung der Elektroden und Isolierung gewählt wird und/oder die Elektrolyt-Becken in Form von Venturi-Röhren gestaltet sind und/oder zusätzlich elektrische Felder zur Beschleunigung der Ionen vorgesehen sind.

22. Verwendung eines Aktuators nach einem der Ansprüche 1 bis 21 als Stellantrieb für kleine Wegstrecken, als Kraftmessdose, in der Medizintechnik, der Automobilindustrie, der Robotik, der Mikropositioniertechnik, der Luft- und Raumfahrttechnik, der Feinwerktechnik, der Messtechnik oder der Produktionstechnik.

23. Verfahren zur Herstellung eines Aktuators, der wenigstens eine Nanotubes umfassende Schicht (11) aufweist nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanotubes entweder durch ein elektrisches, magnetisches oder elektromagnetisches Feld oder unter dem Einfluss von Ultraschall in einer Tensidsuspension ausgerichtet werden oder die Nanotubes in einer Suspension durch ein Rotationsverfahren ausgerichtet werden, damit die Nanotubes in der Schicht im wesentlichen eine Vorzugsrichtung aufweisen.

24. Verfahren zur Herstellung einer Kohlenstoff-Nanotubes umfassenden Schicht (11) für einen Aktuator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigungen durch hydrothermische oxidierende Verfahren und anschließende Behandlung in Säuren entfernt werden.

25. Verfahren zur Herstellung von Aktuatoren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, die Multilayer (11, 12) aus Nanotubes umfassenden Schichten (11) und Kontaktierungsschichten (12) umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktierungsschichten (12) auf den Nanotubes umfassenden Schichten (11) durch Sputtern, Aufdampfen, CVD- oder PVD-Verfahren oder Spincoating aufgebracht werden oder die Nanotubes umfassende Schicht auf einer Metallschicht aufwächst.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

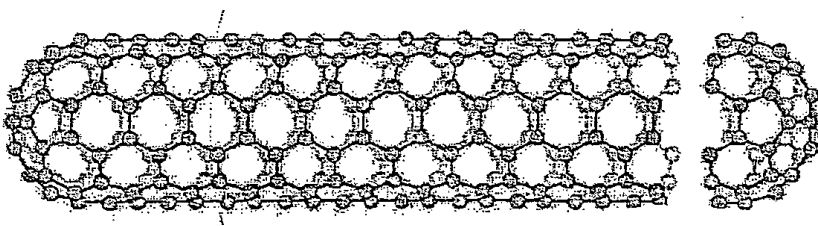


Fig. 1

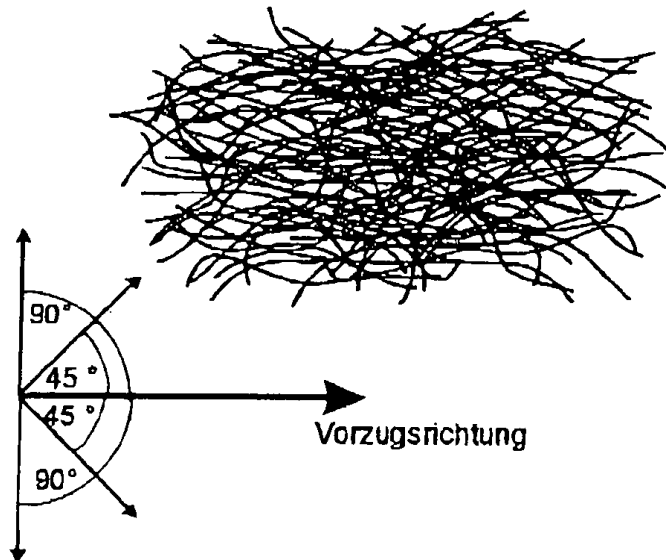


Fig. 2

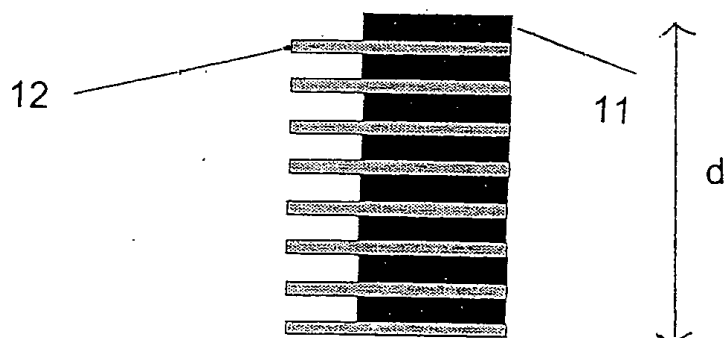


Fig. 3

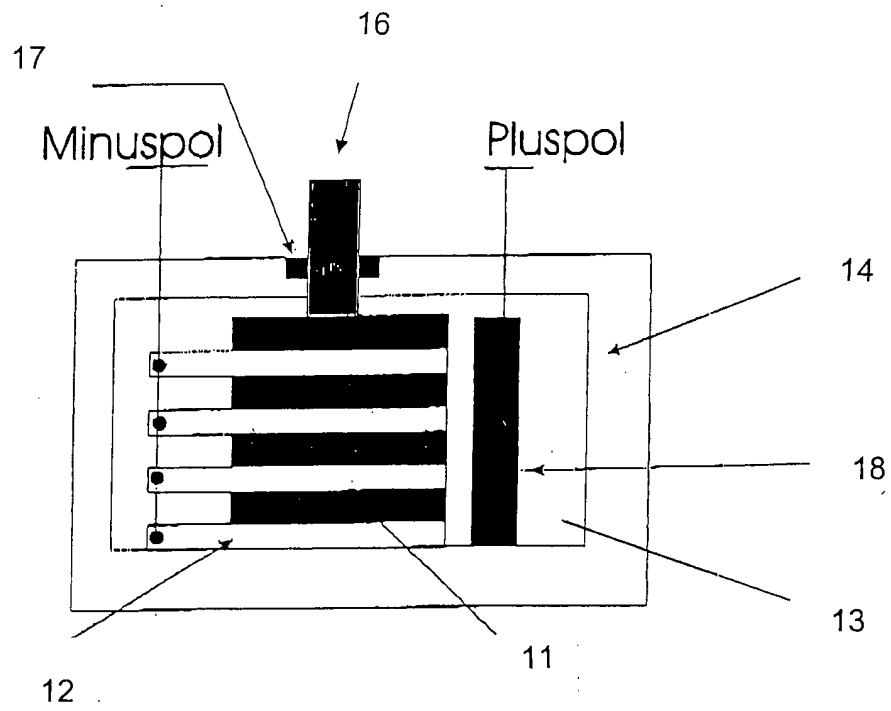


Fig. 4

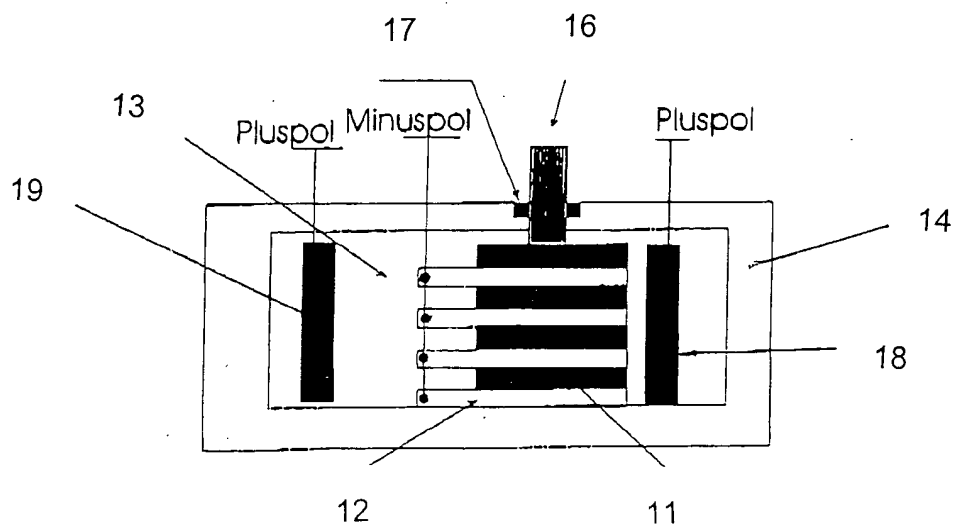


Fig. 5

## Anstiegszeiten in Abhängigkeit des Elektrolyten

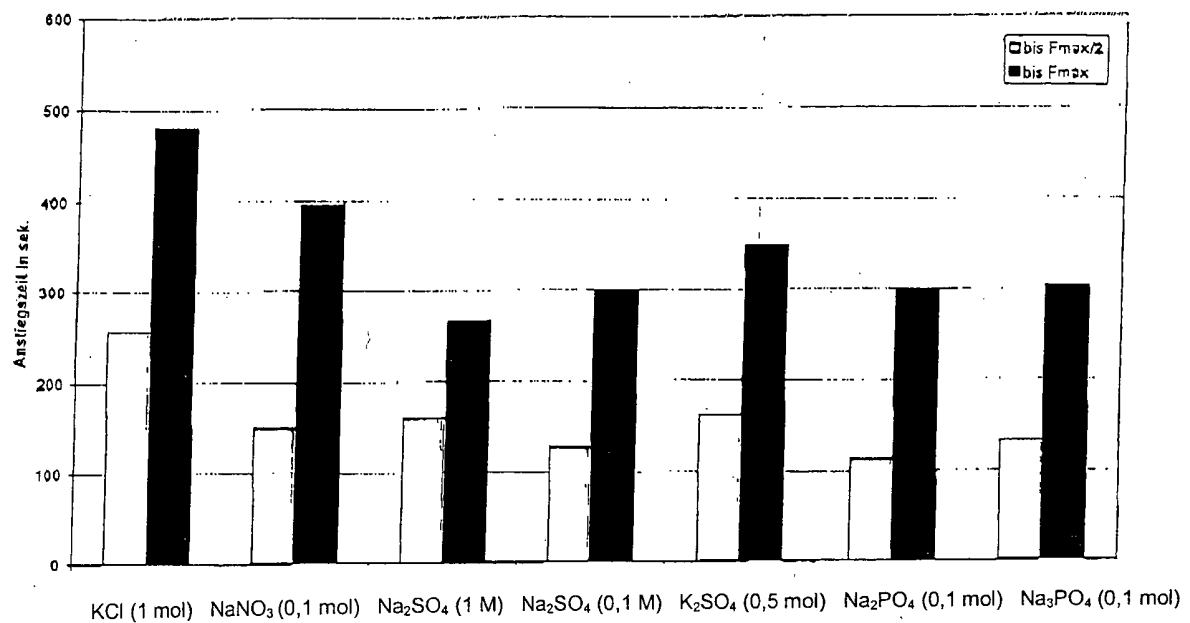


Fig. 6

## Aktuatorenkraft in Abhängigkeit der Elektrolyte.

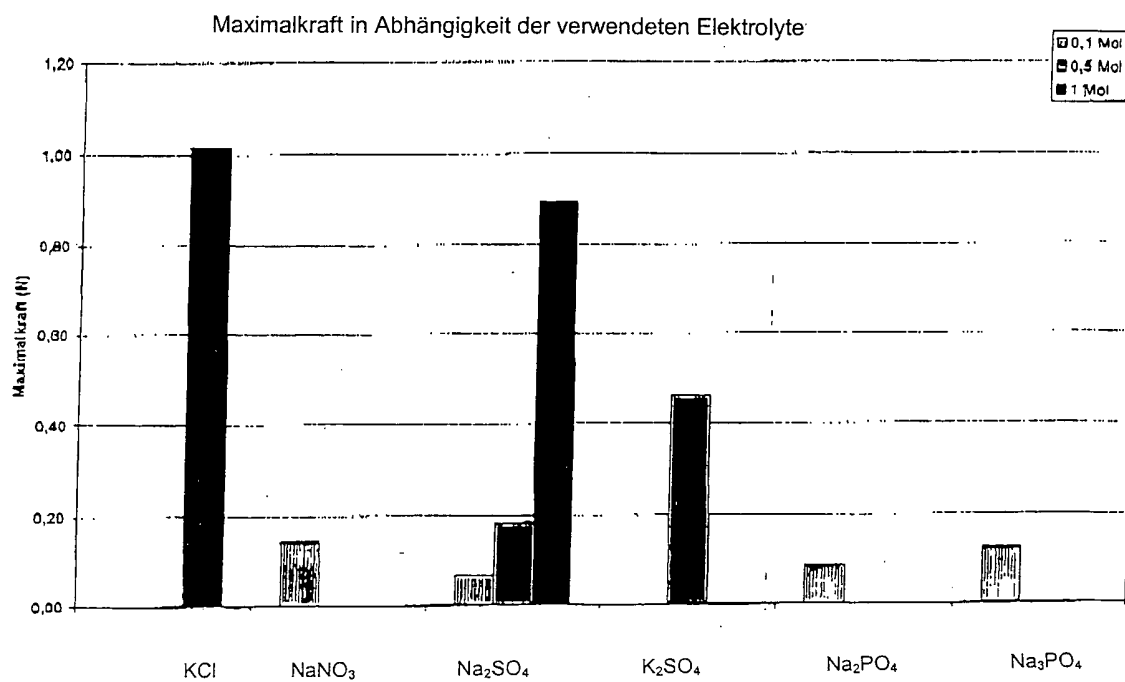


Fig. 7

## Einfluss der Polarität

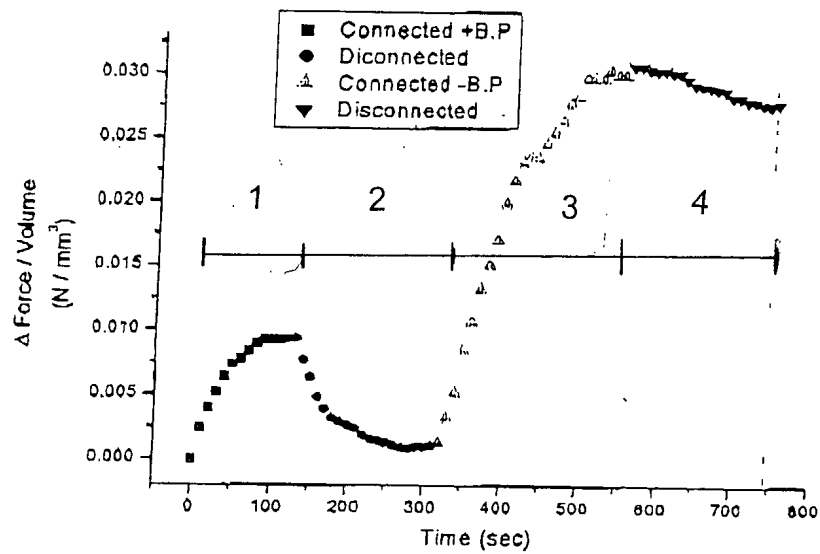


Fig. 8

## Multilayer

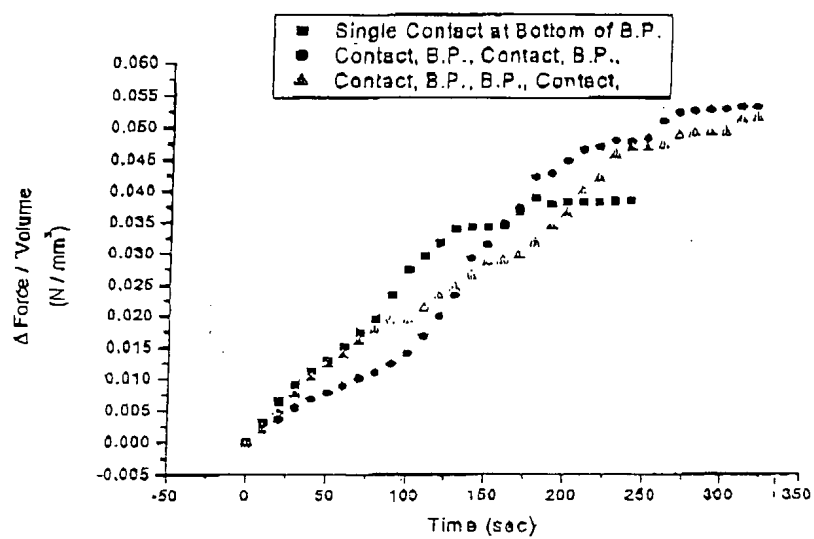


Fig. 9

Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>

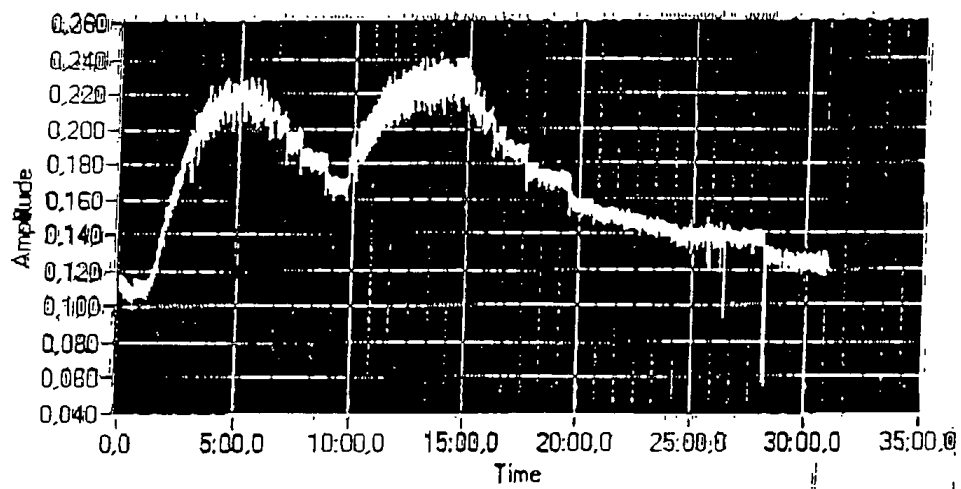


Fig. 10

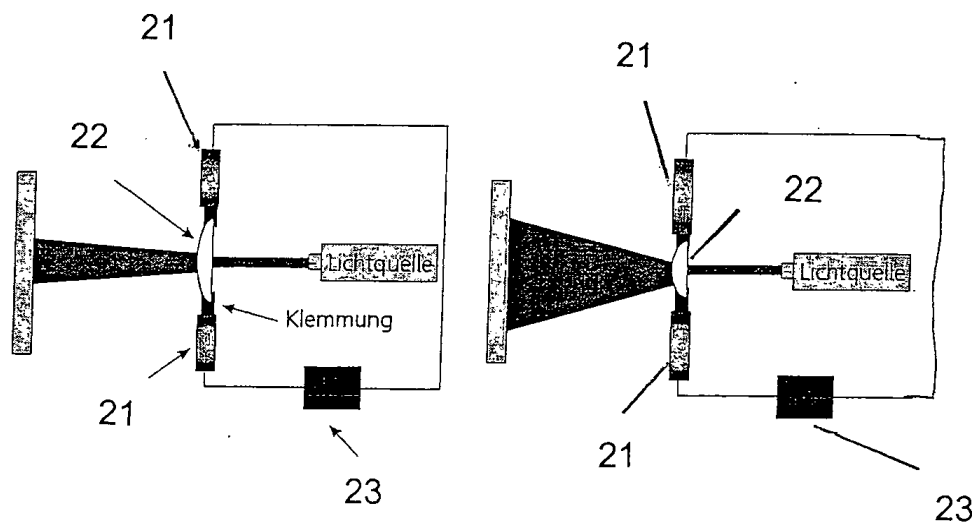


Fig. 11

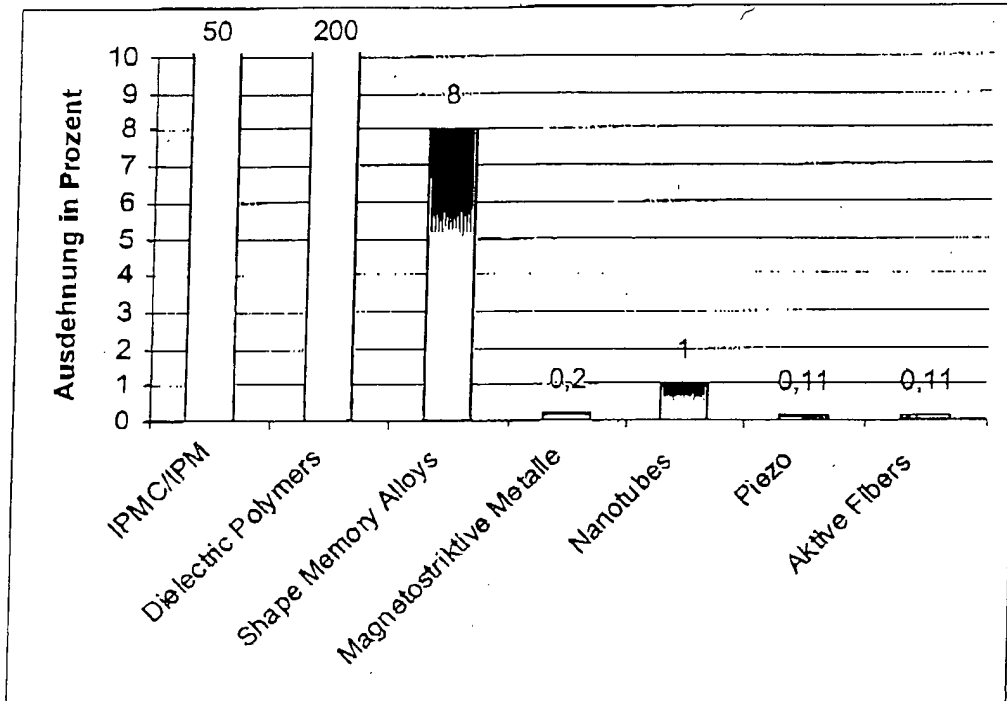


Fig. 12

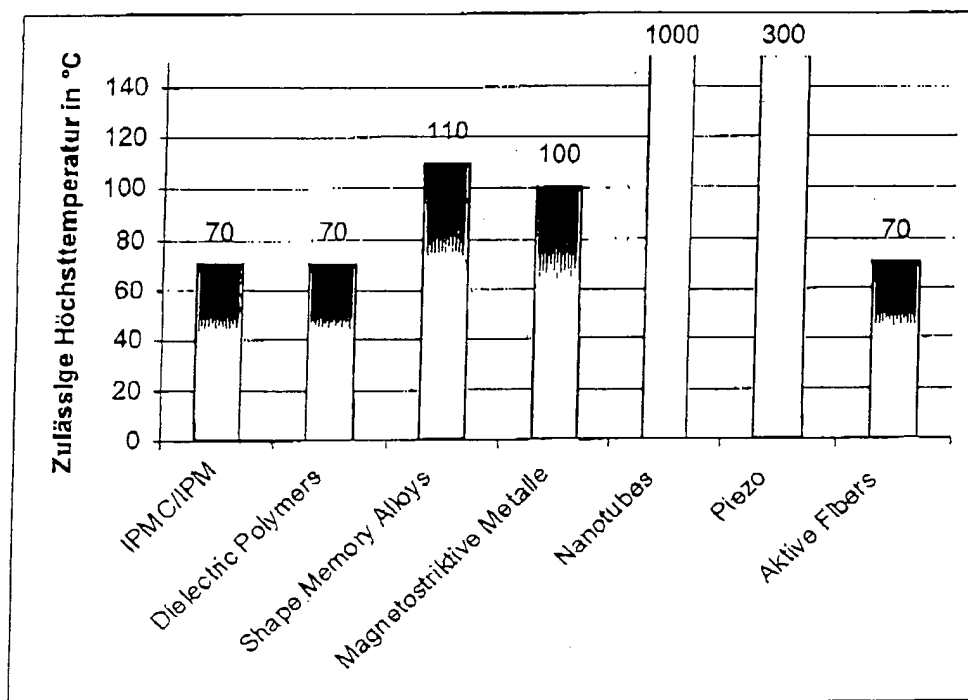


Fig. 13

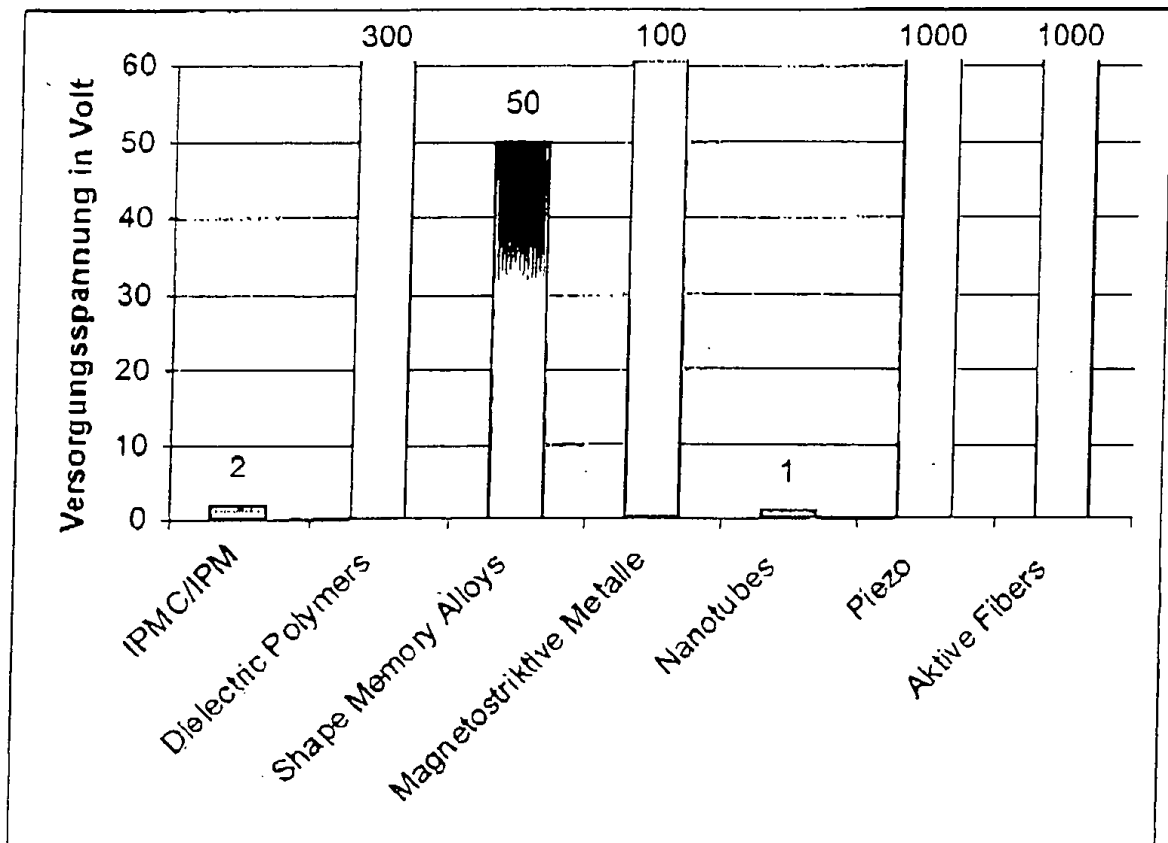


Fig. 14