2 Grundlagen

2.1 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Für das Verständnis der folgenden Kapitel ist es hilfreich, die Syntheseverfahren für die Herstellung von CNT zu erläutern. Zum einen soll so ein Überblick gegeben werden, welche Methode zu welchem Zweck geeignet ist. Zum anderen können so die Unterschiede der mikroskopischen Zusammensetzung der Dispersionen verstanden werden, wie sie im Kapitel 4.1 diskutiert werden.

Kohlenstoffnanoröhren werden durch Verfahren der Gasphasenabscheidung hergestellt. Es gibt Verfahren für die physikalische Gasphasenabscheidung - *physical vapour deposition* (PVD) von CNT, wie das Lichtbogen-Gasentladungsverfahren - *arc discharge* oder die gepulste Laserverdampfung - *pulsed laser vaporization* (PLV). Auch die chemische Gasphasenabscheidung - *chemical vapour deposition* (CVD) wird für die CNT-Synthese verwendet. Beispiele sind das Co-Mo-*catalytic* (CoMoCAT)- und das *high pressure carbon monoxid* (HiPCO)-Verfahren.

Bereits in den 1970er Jahren gab es Untersuchungen an fadenförmigen Kohlenstoffstrukturen. Auf hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen von Kohlenstofffasern befanden sich Objekte, die heute als CNT bezeichnet werden [65]. Die Arbeit fand allerdings wenig Beachtung. Dann, Anfang der 1990er Jahre entstand aus dem allgemeinen Interesse für Fullerene die Idee, quasi längliche Fullerene zu synthetisieren. Iijima produzierte dabei als erster 1991 MWCNT in einem *arc discharge*-Verfahren [35]. Durch Zugabe von Eisen in die Graphitelektroden und mit einer Methan-Argon-Atmosphäre konnte er 1993 SWCNT herstellen [36]. Mit CVD-Verfahren wurden 1993 erstmals MWCNT hergestellt [22]. Seit 1998 kann man größere Mengen von SWCNT auf diese Weise herstel-

F. Ostermaier, *Krümmungssensitive Biomembransensoren,* MatWerk,
DOI 10.1007/978-3-658-11926-3_2, © Springer Fachmedien Wiesbaden 2016

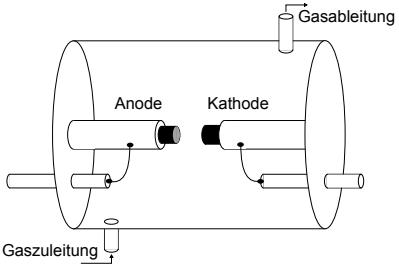


Abbildung 2.1: Die Skizze zeigt den schematischen Aufbau einer *arc discharge*-Anlage [89].

len [30]. Der HiPCO-Prozess ist seit 1999 bekannt und zeichnet sich durch SWCNT mit besonders kleinen Durchmessern aus [63].

Herstellungsverfahren für Kohlenstoffnanoröhren unterscheiden sich zunächst nach dem Röhrentyp: MWCNT oder SWCNT. Die Verfahren unterscheiden sich zudem in dem Anteil an Katalysatorpartikeln im Produkt, im Durchsatz bzw. ihrer Skalierbarkeit, dem Energieaufwand, der Durchmesserverteilung, der Selektivität für bestimmte Chiralitäten und der Art und Weise wie das Produkt am Ende vorliegt (als loses Pulver, als *nanotube forest* oder ausgerichtet auf einem Substrat). Nachfolgend sollen einige Verfahren im Detail vorgestellt werden.

Die Abbildung 2.1 zeigt schematisch einen Apparat zur *arc discharge*-Synthese von CNT. Bei dem *arc discharge*-Verfahren wird zwischen Graphitelektroden mit einem Abstand von $1\,\mathrm{nm}$ bis $2\,\mathrm{nm}$ und einem Durchmesser von $10\,\mathrm{mm}$ unter Schutzgasatmosphäre (Helium oder Argon) ein Lichbogen gezündet, bei dem bei $20\,\mathrm{V}$ Ströme um $200\,\mathrm{A}$ fließen [36]. Die Kohlenstoffnanoröhren wachsen im Plasma zwischen den Elektroden, wobei die Graphitelektroden als Kohlenstoffquelle dienen. Zur Herstellung von SWCNT fügt man den Graphitelektroden verschiedene Metalle zu, zum Beispiel Fe, Co, Gd, Co-Pt, Co-Ru, Co, Ni-Y, Rh-Pt und Co-Ni-Fe-Ce [94]. Mit dieser Methode werden Ausbeuten von mehr als 90 % SWCNT erreicht. Typisch sind durchschnittliche Durchmesser um $1.4\,\mathrm{nm}$ [44]. Durch die Verwendung der unterschiedlichen Metalle und Legierungen wird versucht, Einfluss auf die Durchmesserverteilung zu gewinnen. Allerdings ist die Än-

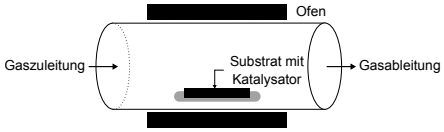


Abbildung 2.2: Die Skizze zeigt den schematischen Aufbau einer CVD-Anlage [89].

derung der Prozessbedingungen im Lichtbogen (z.B. Temperatur) schwierig. Deshalb zeigt das *arc discharge*-Verfahren nur bedingt Möglichkeiten für selektives Wachstum bezüglich Durchmesser und Chiralität. Die Größe der Katalysatorpartikel ist nach unten limitiert, durch die Notwendigkeit sie in die Graphitelektroden zu integrieren.

Wie im Kapitel 4.1 gezeigt werden wird, weisen die SWCNT aus dem *arc discharge*-Verfahren, durch die etwas größeren und breiter verteilten Durchmesser eine sehr große Fülle unterschiedlicher Chiralitäten auf.

Bei einer weiteren Herstellungmethode, der gepulsten Laser-Verdampfung (PLV), wird mit einem Laser in Pulsen ein Graphittarget in einem Ofen beschossen [29]. Der mit Argon gefüllte Ofen wird dabei bei $1.200\,^{\circ}\mathrm{C}$ gehalten. Das CNT-Material wird durch einen Gasstrom zu einem gekühlten Kupfer-Kollektor transportiert. Den Graphittargets müssen Katalysatoren beigemengt werden (z.B. Co/Ni), um SWCNT herzustellen [95]. Ähnlich wie die *arc discharge*-SWCNT besitzen PLV-SWCNT typischerweise Durchmesser von $1.2\,\mathrm{nm}$ bis $1.4\,\mathrm{nm}$ [50].

Abbildung 2.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer CVD-Anlage. Bei den CVD-Verfahren wird zur Herstellung von CNT ein kohlenstoffhaltiges Gas katalytisch gespalten. Zum ersten Mal wurden 1993 bei Verwendung eines Wasserstoff-Benzol-Gemischs MWCNT auf einem Graphitblock bei $1.000\,^{\circ}\mathrm{C}$ synthetisiert [22]. Die Herstellung von SWCNT gelang bei $850\,^{\circ}\mathrm{C}$ auf Metallnanopartikeln (Mo oder Fe/Mo) die sich wiederum auf $10\,\mathrm{nm}$ bis $20\,\mathrm{nm}$ großen Aluminiumpartikeln befanden [30].

CVD-Verfahren bieten die Möglichkeit, die Katalysatorzusammensetzung und Größe, die Kohlenstoffquelle (C_2H_2, C_2H_4, C_6H_6, ...) und die Temperatur zu wählen. Es können auch Substrate genutzt werden, auf denen der Katalysator immobilisiert ist [89]. Schon 1998 konnten so vergleichswei-

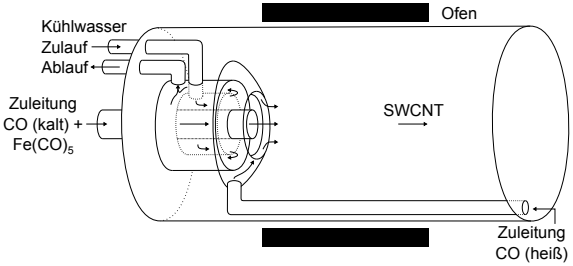


Abbildung 2.3: Die Skizze zeigt den schematischen Aufbau einer HiPCO-Anlage [63].

se monodisperse SWCNT mit Durchmessern von $0.8\,\mathrm{nm}$ bis $0.9\,\mathrm{nm}$ hergestellt werden [30]. Durch Wechselwirkungen mit dem Substrat können horizontal ausgerichtete SWCNT auf *stable temperature cut*-Quartz wachsen [108]. Senkrechte Ausrichtungen zu *nanoforests* sind ebenso möglich [88].

Mit einem speziellem Co/Mo-Katalysator kann in einem CoMoCAT genannten Verfahren ein sehr selektives Wachstum erreicht werden. Wie im Kapitel 4.1 gezeigt werden wird, zeichnen sich CoMoCAT-SWCNT durch ihre schmale Durchmesserverteilung und kleine Durchmesser aus. Im speziellen Fall sind 50 % der SWCNT vom Typ (6,5) oder (7,5) (vgl. Kapitel 4.1.3) [5].

Ein HiPCO-Apparat ist schematisch in der Abbildung 2.3 gezeigt. Das HiPCO-Verfahren wurde von Richard E. Smalleys Gruppe entwickelt [63]. Bei dieser Syntheseart wird Kohlenmonoxid als Kohlenstoffquelle kontinuierlich in eine Kammer geströmt und es entsteht elementarer Kohlenstoff: $2\,\mathrm{CO} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{CO_2}$. Der Katalysator entsteht erst in der Kammer aus der Abspaltung und anschließenden Nukleation des Eisens aus der Verbindung $\mathrm{Fe(CO)_5}$. Dadurch können SWCNT auf den Nukleationskeimen wachsen, sobald diese die Mindestgröße für stabile SWCNT von $0.7\,\mathrm{nm}$ erreicht haben [85]. HiPCO-SWCNT zeichnen sich deshalb durch sehr kleine Durchmesser um $0.93\,\mathrm{nm}$ mit einer schmalen Verteilung von $0.6\,\mathrm{nm}$ bis $1.3\,\mathrm{nm}$ aus [4]. Die Ausbeute kann bei diesem Verfahren bis zu $97\,\mathrm{mol\%}$ SWCNT erreichen. Bereits 2001 konnten so $450\,\mathrm{mg\,h^{-1}}$ hergestellt werden [10].

Neue Ansätze zur Herstellung von SWCNT haben unter anderem zum Ziel, SWCNT selektiv mit nur einer Chiralität wachsen zu lassen. Mögliche Methoden basieren beispielsweise auf Templaten für das Wachstum. Dazu wurden Kohlenstoffkappen aus vorbehandelten Fullerenen in einem CVD-Verfahren verwendet [34, 107]. Ein anderer Ansatz benutzt als Templat Paracyclophane [67]. Dabei handelt es sich um Ringe aus Benzolringen, die gleichbedeutend mit einem ein- bis zwei Atome dicken Ausschnitt aus einer Kohlenstoffnanoröhre sind. Ein schnelles Verfahren ohne die Notwendigkeit einer Schutzatmosphäre nutzt die Pyrolyse von Ferrocen durch Mikrowelleneinstrahlung auf eine Kohlenstofffaser [62].

2.2 Strukturelle Eigenschaften von CNT

Nachfolgend sollen die strukturellen Eigenschaften von SWCNT ausgehend von Graphen erläutert werden. Dazu wird eine Reihe von Formeln eingeführt, so wie es Mildred Dresselhaus in ihrer Arbeit 2005 getan hat [19].

Als Graphen wird eine einzelne Lage des bekannteren Graphit bezeichnet. Im Graphen bildet sp^2-hybridisierter Kohlenstoff eine hexagonale Struktur. Jedes C-Atom hat dabei drei Bindungspartner in einer Ebene im Abstand $a_{cc} = 0.142\,\mathrm{nm}$ und in Winkeln von 120°. Senkrecht zu dieser Ebene sitzt das vierte Valenzelektron in einem π-Orbital.

SWCNT können konstruiert werden, indem ein Ausschnitt einer Graphenlage so aufgerollt wird, dass die periodischen Eigenschaften erhalten bleiben. Das ist gewährleistet, wenn entlang des Umfanges der SWCNT ein Vektor existiert, der als Linearkombination von Graphengittervektoren äquivalente Punkte im Gitter verbindet. Deshalb wird der Chiralitätsvektor $\vec{C_h}$ wie folgt eingeführt (siehe Abbildung 2.4) [20]:

$$\vec{C_h} = n \cdot \vec{a_1} + m \cdot \vec{a_2}. \tag{2.2.1}$$

$\vec{a_1}$ und $\vec{a_2}$ sind die Basisvektoren des Graphengitters. Um SWCNT eindeutig zu unterscheiden, genügt somit die Angabe der ganzzahligen chiralen Indizes n und m, da dadurch die Struktur der SWCNT vollständig festgelegt ist. Als Konvention wird $n \leq m$ vereinbart. Somit liegen die Chiralitätsvektoren zwischen $(n,0)$ und (n,n). Der Winkel zwischen dem Vek-

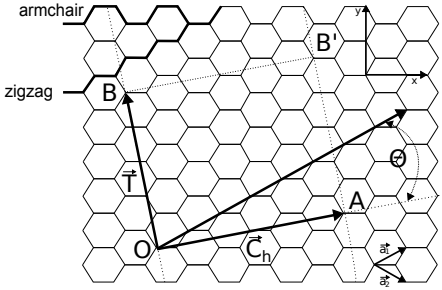
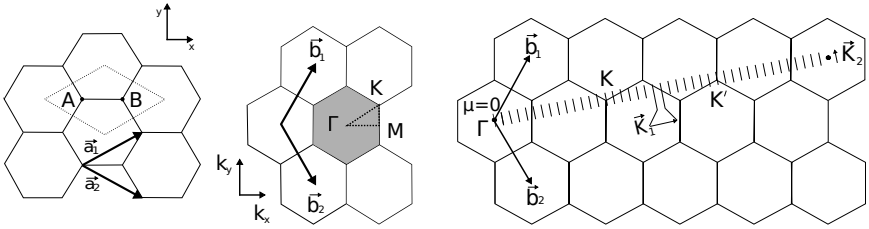


Abbildung 2.4: Die Linearkombination der Einheitsvektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ ergibt den Chiralitätsvektor $\vec{C}_h$, hier dargestellt für ein $(4,2)$-SWCNT. Der Winkel zwischen dem Vektor $(n,0)$ (*zigzag*-Linie) und dem Chiralitätsvektor wird Chiralitätswinkel Θ genannt. Das Rechteck OBB'A ist die Einheitszelle des SWCNT. Der Vektor $\vec{T}$ verläuft im SWCNT parallel zur Längsachse und gibt die Periodizität in dieser Richtung an [19].

tor mit $(n,0)$ und dem Chiralitätsvektor wird Chiralitätswinkel Θ genannt. SWCNT mit $\Theta = 0°$ werden als *zigzag*-SWCNT bezeichnet, wegen dem Verlauf der C-C-Bindungen entlang des Umfangs. Im anderen Extremfall mit $\Theta = 30°$, also $n = m$, handelt es sich um *armchair*-SWCNT. Alle SWCNT mit $0° < \Theta < 30°$ heißen *chiral*. Ohne die Konvention $n \leq m$ sind auch linkshändige SWCNT möglich mit $30° < \Theta < 60°$. In Abbildung 2.4 zeigt das Rechteck OBB'A die Einheitszelle eines $(4,2)$-SWCNT.

Die Einheitszelle von Graphen im Realraum (gestrichelter Rhombus) und die erste Brillouin-Zone von Graphen im reziproken Raum (graues Hexagon) sind in Abbildung 2.5(a) dargestellt. Die Vektoren $\vec{a}_i$ und $\vec{b}_i$ mit $i = 1, 2$ kennzeichnen die Basisvektoren im Real- bzw. im reziproken Raum. Γ, K und M bezeichnen die Punkte höchster Symmetrie. Dabei ist $\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2)$ und $\vec{a}_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2)$. Die Länge der Basisvektoren ergibt sich aus der C-C-Bindungslänge zu $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}{\cdot}0.142\,\mathrm{nm} = 0.246\,\mathrm{nm}$. Mit den üblichen Rechenregeln ergibt sich für die reziproken Gittervektoren $\vec{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a)$ und analog $\vec{b}_2 = (2\pi/\sqrt{3}a, -2\pi/a)$ mit der Gitterkonstanten des reziproken Gitters von $4\pi/\sqrt{3}a$.



(a) Basiszellen (b) *cutting lines*

Abbildung 2.5: In Abbildung (a) ist links die Basiszelle des Graphens im Realraum dargestellt. Die durch A und B markierten Atome befinden sich nicht an identischen Gitterpunkten, weshalb die Basiszelle zwei Atome beinhaltet. Im rechten Teil der Abbildung (a) ist die Basiszelle des Graphens im reziproken Raum dargestellt. Die Punkte Γ, K und M sind Punkte hoher Symmetrie. Zu beachten ist, dass das reziproke Gitter gegenüber dem Realraum um 30° gedreht ist. Die Abbildung (b) zeigt, wie mit Hilfe der Vektoren $\vec{K}_1$ und $\vec{K}_2$ die *cutting lines* konstruiert werden können [19].

Um die Einheitszelle von eindimensionalen SWCNT zu definieren, wird die kürzeste Wiederholungslänge entlang der SWCNT-Achse, der Translationsvektor $\vec{T}$, benötigt (siehe Abbildung 2.4).

$$\vec{T} = t_1\vec{a_1} + t_2\vec{a_2} \equiv (t_1,t_2), \tag{2.2.2}$$

t_1 und t_2 sind mit n und m verknüpft über

$$t_1 = (2m+n)/d_R, \qquad t_2 = -(2n+m)/d_R, \tag{2.2.3}$$

d ist der größte gemeinsame Teiler von n und m und d_R ist der größte gemeinsame Teiler von $2n+m$ und $2m+n$. Es gilt:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{wenn } n-m \text{ kein Vielfaches von 3d,} \\ 3d, & \text{wenn } n-m \text{ Vielfaches von 3d.} \end{cases} \tag{2.2.4}$$

Die Einheitszelle des SWCNT ist dann definiert durch die von $\vec{T}$ und $\vec{C}$ aufgespannte Fläche. Die Anzahl der Hexagone N in der Einheitszelle der SWCNT lassen sich aus (n,m) berechnen:

$$N = 2(m^2 + n^2 + nm)/d_R. \tag{2.2.5}$$

Das Hinzufügen eines Hexagons in Abbildung 2.4 entspricht der Ergänzung um zwei Kohlenstoffatome. Zum Beispiel besitzt die Einheitszelle eines $(4,2)$-SWCNT 28 Hexagone.

Die zu dem Chiralitätsvektor und dem Translationsvektor korrespondierenden Vektoren im reziproken Raum sind $\vec{K}_1$ entlang des Umfangs und $\vec{K}_2$ entlang der SWCNT-Achse. Da die Einheitszelle von SWCNT im Realraum viel größer ist als die von Graphen, ist die Brillouin-Zone viel kleiner als bei Graphen. Wegen der starken Verwandschaft des Graphengitters mit dem SWCNT-Gitter lassen sich die Dispersionsrelationen für Elektronen $E(k)$ und Phononen $\omega(q)$ durch Faltung der Brillouin-Zone abschätzen. Für sehr kleine Radien d_t führt das allerdings zu Abweichungen.

Mit der Laue-Bedingung $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ für die Gittervektoren $\vec{R}_i$ im Realraum und $\vec{K}_j$ im reziproken Raum können mit Hilfe der Gleichungen 2.2.2 und 2.2.3 die möglichen Wellenvektoren wie folgt berechnet werden:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b_1} + t_1\vec{b_2}), \qquad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b_1} - n\vec{b_2}). \tag{2.2.6}$$

Wenn SWCNT als quasi unendlich lang betrachtet werden, können parallel zum Translationsvektor $\vec{T}$ kontinuierliche Wellen angesetzt werden. Im Gegensatz dazu gibt es durch das Aufrollen des Graphens entlang des Chiralitätsvektors $\vec{C}_h$ periodische Randbedingungen. Für einen Zustand mit dem reziproken Gittervektor $\vec{k}$ muss deshalb gelten:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = \mu\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \mu \cdot 2\pi \qquad \text{mit} \qquad 0 \leq \mu \leq N-1 \qquad \text{und } \mu \in \mathbb{Z}. \tag{2.2.7}$$

Die diskreten Werte μ erzeugen eine Schar von *cutting lines* [81] bzw. Unterbändern. Dabei ist die N-te Linie äquivalent zur nullten Linie, weshalb nur die ersten N betrachtet werden. Jedes μ erzeugt so ein σ- und ein σ^*-Band.

Nur wenn die *cutting lines* K-Punkte einschließen, ergeben sich metallische SWCNT. Das trifft auf alle *armchair*-SWCNT zu, also SWCNT mit

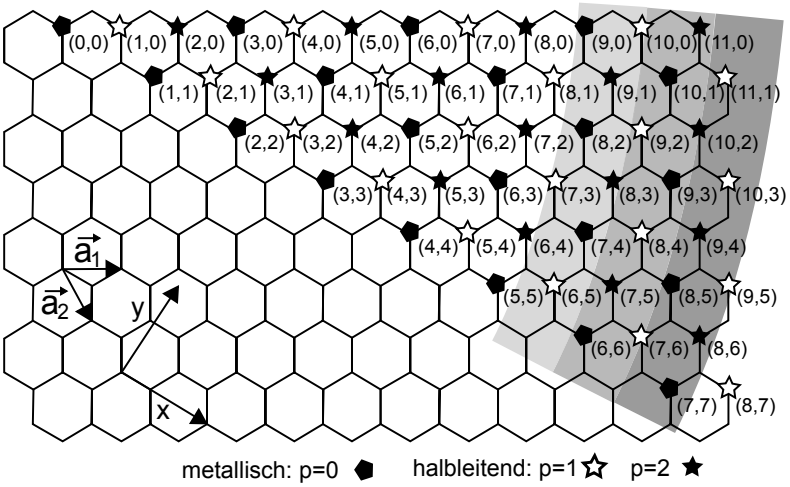
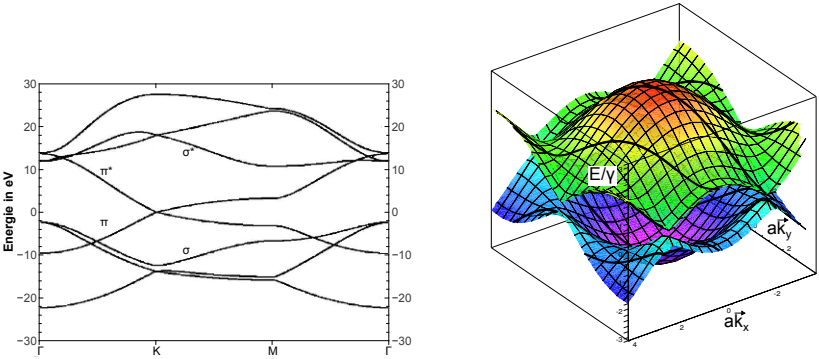


Abbildung 2.6: Die Abbildung zeigt die Zuordnung der Chiralität zur elektronischen Struktur und der Zugehörigkeit zu einer Familie p (siehe Kapitel 2.3.2). Die Zuordnung illustriert auch das Zustandekommen des Verhältnises von einem Drittel metallischen zu zwei Dritteln halbleitenden SWCNT [81]. Grau hinterlegt sind Linien mit Durchmessern von $0.7\,\mathrm{nm}...0.8\,\mathrm{nm}$ (links), $0.8\,\mathrm{nm}...0.9\,\mathrm{nm}$ (mitte) und ab $0.9\,\mathrm{nm}$ (rechts).

(n,n). Bei ihnen liegt die *zigzag*-Linie parallel zum Translationsvektor und entlang dieser Linie kann Strom fließen. Daran ändert sich auch durch die Quantisierung oder die Krümmung zum SWCNT nichts. Die Röhren mit $n - m = 3j$, wobei j eine ganze Zahl ist, haben sehr kleine Bandlücken. Die K-Punkte werden durch die *cutting lines* fast berührt, jedoch ist die *zigzag*-Linie nicht parallel zur SWCNT-Achse. Die Bandlücke ist dabei so klein, dass sich diese SWCNT bei Raumtemperatur wie Metalle verhalten. Alle anderen SWCNT besitzen große Bandlücken und sind somit Halbleiter. Aus rein geometrischen Überlegungen folgt, dass zwei Drittel der SWCNT halbleitend und ein Drittel metallisch sind (siehe Abbildung 2.6).

Neben dieser geometrischen Herleitung hilft es, sich die Verhältnisse im Graphen zu verdeutlichen, um den Ursprung typischer Absorptionsbanden für SWCNT zu verstehen. Innerhalb des Graphens gibt es starke kovalente



(a) Bandstruktur von Graphen.

(b) π-Bänder von Graphen und *cutting lines*.

Abbildung 2.7: Dargestellt in Abbildung (a) ist die, mittels LCAO-OO berechnete Bandstruktur von Graphen entlang der Linien hoher Symmetrie [15]. Die π-Bänder berühren sich genau bei $E = 0$, der Fermi-Energie. In der Abbildung (b) ist farbig die Energie der π-Bänder dargestellt. Diese wurden mit Maple nach [80] berechnet. Als schwarze Linien sind die *cutting lines* eines metallischen $(3,0)$-SWCNT dargestellt.

σ-Bindungen. Senkrecht zur Ebene liegen die π-Orbitale. Diese sind zum Beispiel für die schwache Van-der-Waals-Bindung zwischen den 2D-Graphenlagen im 3D-Graphit verantwortlich.

Im Gegensatz zu den σ-Bändern liegen im Graphen die π-Bänder in der Nähe der Fermi-Energie (siehe Abbildung 2.7(a)). Elektronen können deshalb optisch vom π-Valenzband in das π^*-Leitungsband angeregt werden. An den K-Punkten berühren sich die Bänder bei der Fermi-Energie, damit ist Graphen ein Halbmetall [79].

Abbildung 2.7(b) veranschaulicht wie durch den Schnitt mit den *cutting lines* aus dem dreidimensionalen Plot der π-Bänder von Graphen die Dispersionsrelationen von SWCNT folgen.

http://www.springer.com/978-3-658-11925-6

Krümmungssensitive Biomembransensoren
Ein Aufbau mit Kohlenstoffnanoröhren
Ostermaier, F.
2016, XIX, 178 S. 79 Abb. in Farbe., Softcover
ISBN: 978-3-658-11925-6