

Kohlenstoff in 1-D, 2-D und 3-D

Mit Materialchemie zu kohlenstoffbasierten
Katalysatoren und Sensoren

Prof. Dr. Jörg J. Schneider
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt

Das Element Kohlenstoff sorgt wie kein anderes Element des Periodensystems der Elemente seit nunmehr als 25 Jahren in regelmäßigen Abständen weltweit für intensive Forschungsaktivitäten über alle Wissenschaftsdisziplinen hinweg. War es Mitte der 80er-Jahre die Entdeckung der gezielten Synthese der sphärischen Allotrope des Kohlenstoffs, allen voran des C₆₀, gefolgt von seinen größeren und kleineren Geschwistern wie etwa des C₇₆, C₈₀, C₈₂ oder des C₂₀-Gerüsts, so kamen Anfang der 90er-Jahre mit den Kohlenstoffnanoröhren (CNT) die eindimensionalen Strukturvarianten des Kohlenstoffs hinzu.

So wie schon in der Familie der Fullere, in denen die Vielfalt geschlossener, aber auch offener sphärischer Strukturen rasch zunahm und mittlerweile zahlreich ist, existiert für CNT ebenfalls eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturvarianten. Ihre Palette schließt die der offenen, geschlossenen, der endohedral gefüllten sowie der ein- und mehrlagigen Röhrenstrukturen ein.

Interdisziplinäre Forschungsaktivitäten weltweit

Betrachtet man den zu Anfang der 2000er-Jahre bereits existierenden Kenntnisstand auf dem Gebiet zweidimensionaler Kohlenstoffstrukturen, dann war ein weiterer Höhepunkt in der Elementchemie des Kohlenstoffs, der in der gezielten Erzeugung, Charakterisierung und Bestimmung der Funktionseigenschaften einlagiger Graphenschichten durch A. Geim und K. Novoselov kulminierte, nicht gänzlich unerwartet. Erstmals wurde gezeigt, grundlegend neuartige physikalische Eigenschaften solch ideal aufgebauter 2-D-Kohlenstoffstrukturen auch experimentell zu studieren. Nicht unerwähnt bleiben soll, dass gezielte Untersuchungen zur Graphensynthese von einem Pionier der Graphenchemie, H. P. Boehm, bereits erfolgreich in den frühen 60er-Jahren des vorigen Jahrhunderts, beginnend am Eduard-Zintl-Institut in Darmstadt und dann am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg, durchgeführt und publiziert wurden.

In der Folge sind mit den o.g. Entdeckungen der gezielten Herstellung solcher unterschiedlicher Kohlenstoffvarianten kontinuierliche und langfristige intensive Forschungsaktivitäten weltweit sowohl in Chemie, Physik bis hin zur Biologie als auch in den angrenzenden Ingenieurwissenschaften verbunden. Neben dem prinzipiellen Verständnis von Struktur-Wirkungsbeziehungen in diesen Materialien ist letztlich auch das hohe Anwendungspotenzial eine wichtige Antriebsfeder und sichtbares Zeichen dieser weltweiten Forschungsbemühungen.

Funktionseigenschaften im Fokus

In Darmstadt beschäftigt sich unsere Arbeitsgruppe in der anorganischen Chemie seit zehn Jahren intensiv mit der Chemie und dem



- ANWENDUNGEN**
- Destillieren
 - Verdampfen
 - Filtration
 - Absaugen
 - Dosieren
 - Pipettieren
 - Exsikkation
 - Geltrocknung



PUMPEN UND VAKUUMSYSTEME



■ Die drehzahlgeregelten Vakuumpumpensysteme arbeiten mit einer hohen Genauigkeit und lassen sich über eine Funkfernbedienung steuern.



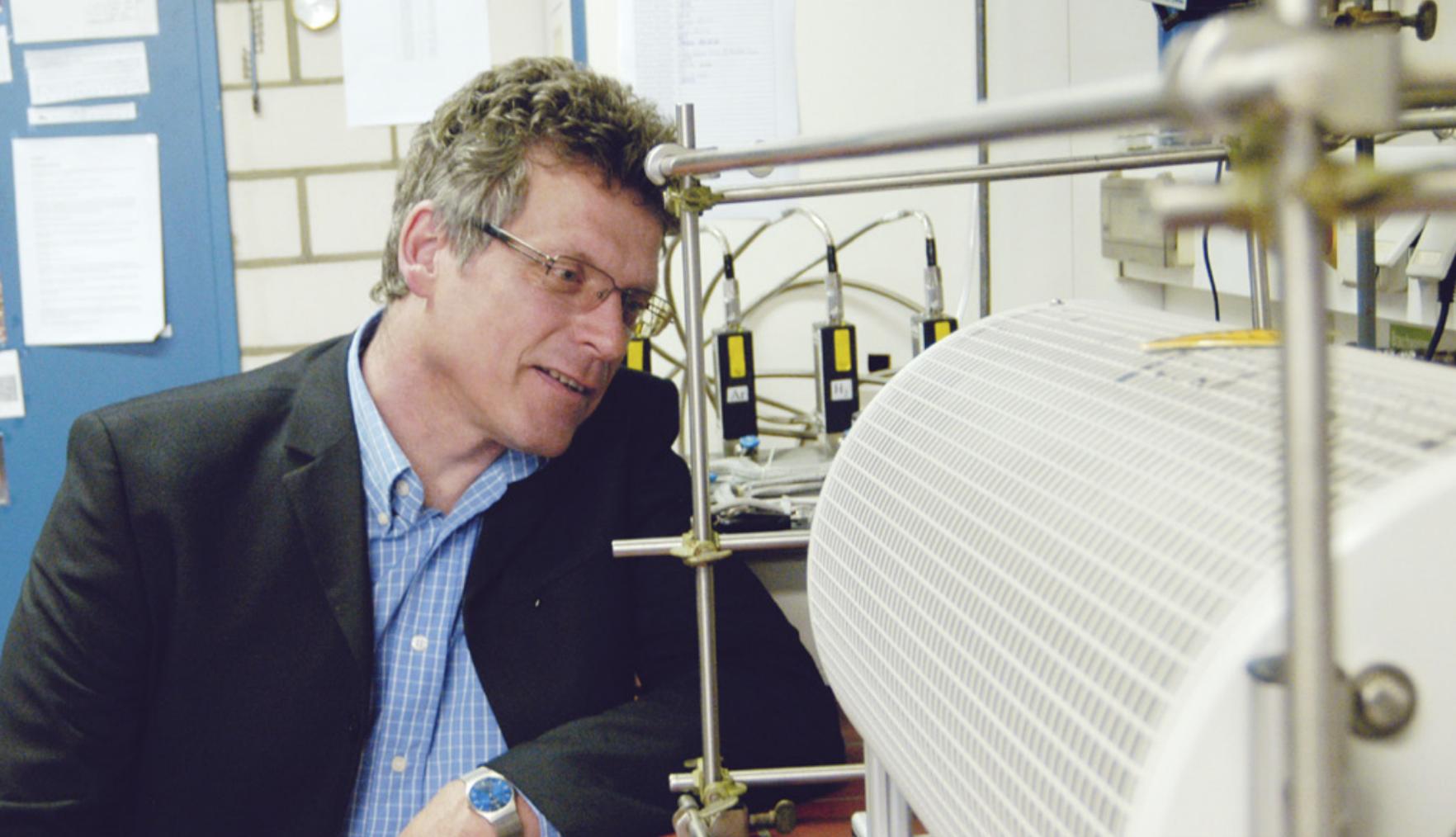
■ Membran-Dosierpumpen bieten eine hohe Reproduzierbarkeit und sind einfach zu bedienen.

■ Membran-Vakuumpumpen für den vielseitigen Einsatz im Labor.



KNF Neuberger GmbH
Alter Weg 3 · D-79112 Freiburg
Tel. +49(0)7664/5909-0 · Fax -99
info@knf.de · www.knf.de





Jörg J. Schneider, geb. 1960, studierte Chemie an der Philipps-Universität Marburg, wo er 1986 promovierte. Anschließend forschte er während eines Postdoc-Aufenthaltes an der Kansas-State University, USA. Von 1998–1994 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

Von 1994–1999 war er Heisenbergstipendiat der DFG am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen. Dort vertrat er auch für ein Jahr eine Professur für anorganische Chemie. Von 2000–2003 hatte er den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Karl-Franzens-Universität Graz, Österreich inne. Seit 2003 ist Jörg J. Schneider Professor für Anorganische Chemie an der TU Darmstadt.

Foto: Jürgen Brickmann

Anwendungspotenzial insbesondere von Kohlenstoffnanoröhren (CNT). In den vergangenen beiden Jahren ist zusätzlich das Forschungsgebiet Graphen hinzugekommen. Neben der Synthese und Charakterisierung dieser Nanomaterialien stehen insbesondere die Funktionseigenschaften dieser nanostrukturierten Materialien im Fokus. Im Bereich der CNT sind dies ihre katalytischen, sensorischen und elektronischen Eigenschaften. Im Bereich der Katalyse nutzen wir die besonderen Eigenschaften von mechanisch stabilen, mehrwandigen CNT, um darauf nanoskalige Metalle, aber auch Metalloxide abzuscheiden. Solche Hybridmaterialien eignen sich dann als heterogene Katalysatoren z.B. für Selektivoxidationen oder auch C-C-Verknüpfungen [1]. Vorteilhaft ist hierbei zum einen die gezielt einstellbare chemische Funktionalität an der Oberfläche der Röhren, wie sie z. B. durch Anbringen von Carboxyl-, Keto- oder Aminostrukturen erreicht werden kann. Zum anderen ist aber auch eine – durch Defektstrukturen (z.B. sog. 5, 7 Ringdefekte) gestörte – strukturelle Ordnung der CNT für deren Eignung in der heterogenen Katalyse vorteilhaft. Solche Defektstrukturen entstehen häufig bereits im Herstellungsprozess.

Gesteuertes Wachstum von CNT

Eine besondere Herausforderung stellt die Nutzung von CNT-Strukturen in mikrostrukturierten Einheiten dar. Zu lösende Fragestellungen betreffen hierbei insbesondere auch die Kontaktierung und damit die Ankopplung solcher Nanostrukturen an mikro- und makroskopische Einheiten. Sie bilden damit die Brücke unserer Forschungsaktivitäten zu aktuellen Fragestellungen ingenieurwissenschaftlicher Forschung. Wichtiges Ziel unserer Arbeiten ist es, das große Aspektverhältnis der CNTs möglichst weitestgehend und gezielt zu nutzen, um sowohl auf der inneren als auch auf der äußeren Oberfläche dieser Nanostrukturen physikalische und chemische Prozesse zu initiieren. Dies kann realisiert werden, wenn es gelingt, ein gerichtetes Wachstum solcher CNT-Strukturen in mikro- und auch makroskopischen Bereichen zu ermöglichen. Dies erreichen wir zum einen über eine durch nano-poröse Template gesteuerte Synthese, zum anderen über ein substratbasiertes und durch Katalysatoren gesteuertes Wachstum von CNT. Hierbei wachsen CNT auf einem mit Katalysatorpartikeln vorstrukturierten Substrat in dichten Strukturen mit wenigen Nanometern Abstand über größere Bereiche von

einigen mm² bis zu mehreren Quadratzentimetern. In dem durch Templates gesteuerten Verfahren ist es möglich, auch vollständig katalysatorfrei zu arbeiten (Abb. 1). Der CNT-Röhrendurchmesser wird dann durch den Innendurchmesser des Templates festgelegt, wohingegen die Größe des Katalysators im substratbasierten Verfahren die Anzahl der einzelnen Graphenlagen und den CNT-Durchmesser festlegt.

In beiden Verfahren lassen sich routinemäßig CNT-Dichten von einigen 10⁶ CNTs pro Quadratmillimeter mit Aspektverhältnissen von über 50.000 erzeugen. Typische aktive Oberflächen dieser Materialien liegen im Bereich von 600 m²/g.

Einsatz in taktilen mechanischen Sensoren

Strukturen, wie sie exemplarisch in Abbildung 2 dargestellt sind, haben wir z. B. in Hinblick auf ihre Eigenschaften als mikrostrukturierte Bauteile in taktilen mechanischen Sensoren als auch Gassensoren z. B. für die Detektion von H₂ und CO aktuell untersucht [2]. Bereits bei Druckänderungen auf die 3-D-CNT-Struktur im Bereich von einigen µN lassen sich signifikante Änderungen des elektrischen Widerstandes mes-

sen. Die messbaren Druckänderungen liegen dabei im Bereich der Druckempfindlichkeit menschlicher Haut (z. B. der eines Fingers, Abb. 3). Auf mikroskopischer Ebene entscheidend dafür ist einerseits die hohe Flexibilität der einzelnen CNT, die auch für die hohe Reversibilität der Struktur bei Druckbelastung verantwortlich ist, zum anderen die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit individueller CNTs durch die Deformation wie auch deren elektrischer Kontaktschluss in der Blockstruktur während der inkrementellen äußeren Druckbelastung.

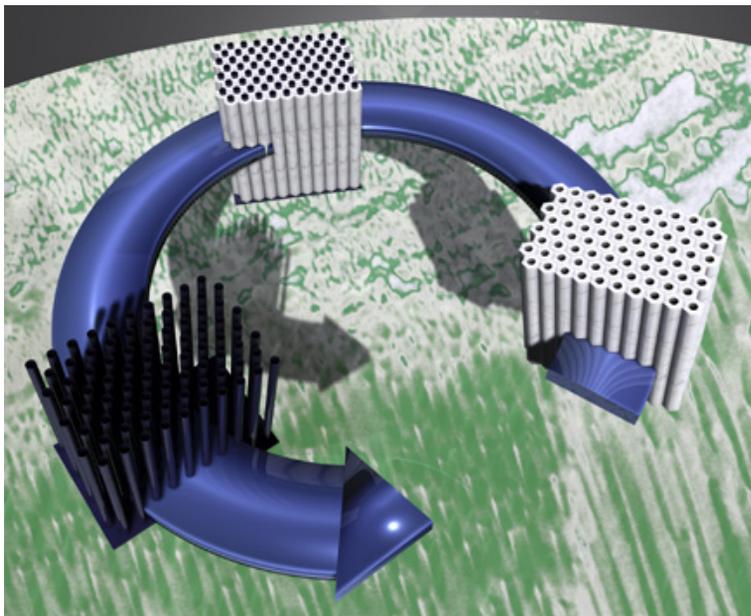


Abb.1 Schematische Darstellung der zentralen Schritte des templatgestützten Syntheseprozesses für CNT.

Von rechts nach links gezeigt: In einem geeigneten temperaturstabilen Substrat (z. B. poröses Al_2O_3) werden über einen Gasphasenabscheidungsprozess Kohlenstoffnanoröhren erzeugt. Nach Entfernen des Templates werden angeordnete, vertikal ausgerichtete CNT-Strukturen erhalten. Das Hintergrundbild zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Al_2O_3 /CNT-Kompositstruktur vor dem Entfernen des strukturgebenden Templates. *Grafik J. Engstler, TU Darmstadt*

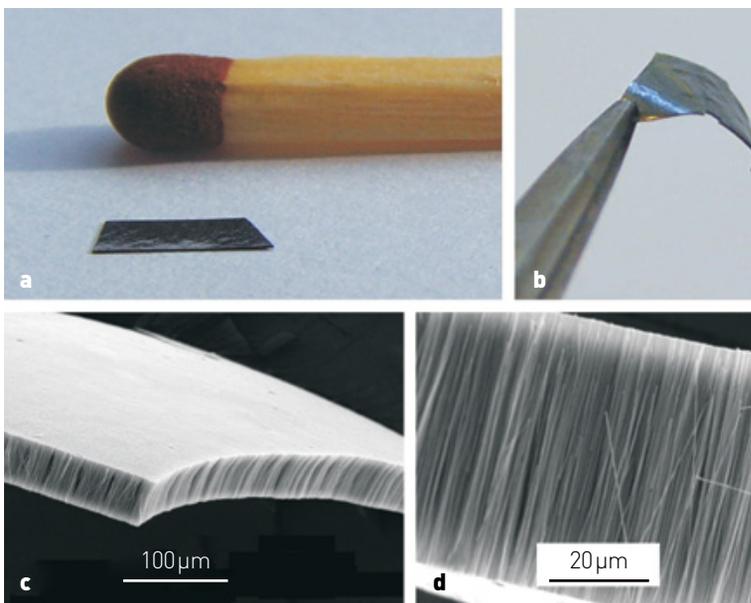


Abb.2 Freitragende 3-D-CNT-Struktur, erhalten nach dem Templatverfahren, b) wie a), c) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von a), d) Vergrößerung von c), die hohe parallele Ausrichtung der Röhren ist gut zu erkennen.



special Life Science

++ ZELLKULTUR +++ ZELLKULTUR +++

Top Angebote für

- Western-Blotting
- ELISA
- Photometrie

im aktuellen Th. Geyer
Life Science special

Mehr Infos
unter :



www.thgeyer.de/LS-special

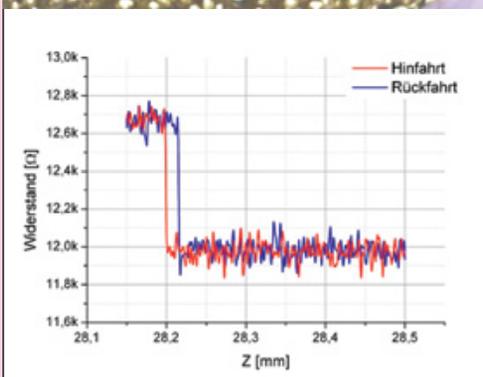
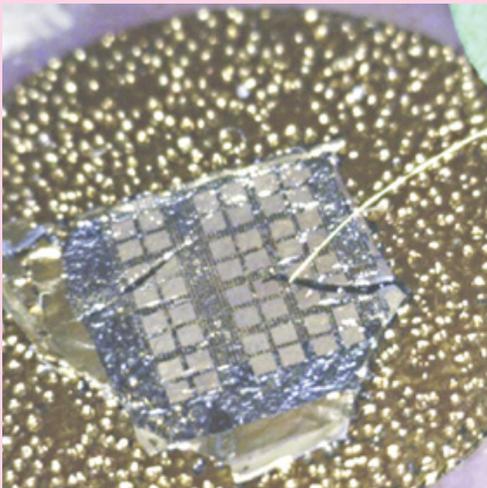


Abb. 3 **Oben:** 12 Anordnungen von je 4x4 elektrischen Kontaktflächen auf einem 3-D-CNT-Array. Von oben rechts kommend wird über ein Frey-Haar-Filament ein definierter Druck von 30 nN aufgebracht. **Unten:** Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung des Frey-Filaments.

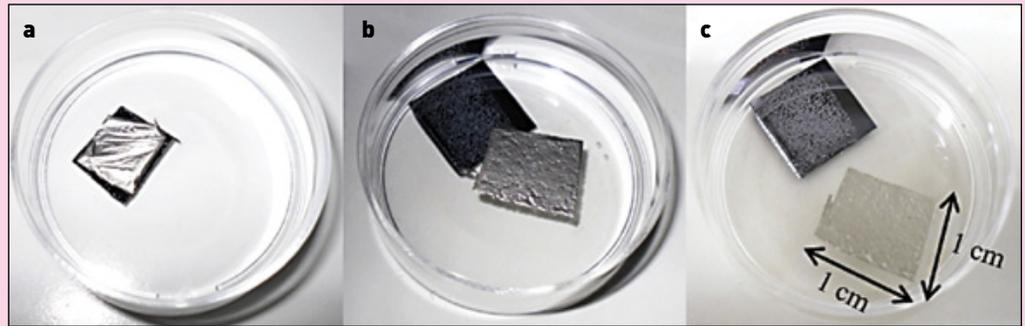


Abb. 4 **a)** Über einen CVD-Prozess erzeugte Graphenschicht auf einem Nickelsubstrat in einer wässrigen HCl-Lösung kurz nach dem Ablösungsbeginn vom Substrat, **b)** die Graphenschicht hat sich mit der Katalysatorschicht bereits vom Substrat gelöst, **c)** der Katalysator ist nun bereits weitestgehend vom Graphen abgelöst.

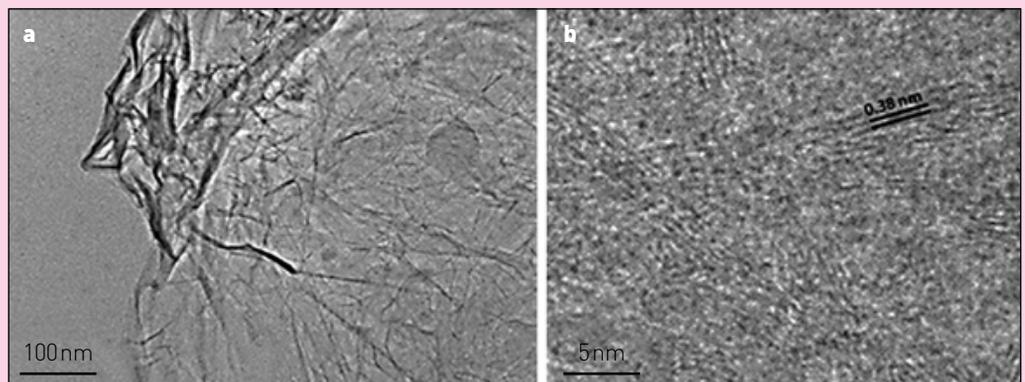


Abb. 5 **a)** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Graphenschichten, die über einen chemischen Oxidations-/Reduktionsprozess ausgehend von Graphit erhalten wurden, **b)** wie **a)** jedoch hoch aufgelöst, die mehrlagige Struktur (ca. 6–8 Graphenlagen) des Graphens ergibt Schichtabstände von ca. 0,38 nm (im Vergleich: Graphit 0,34 nm).

Potenzial für Energieforschung und Biokompatibilität

Im Bereich der Energieforschung erlauben CNT-Strukturen, wie sie in Abbildung 2 gezeigt sind, durch die mögliche Abscheidung von elektroaktiven nanostrukturierten Olevinpartikeln mit Kanalstruktur wie z. B. LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) auf der äußeren CNT-Röhroberfläche die Herstellung neuartiger mikrostrukturierter Kompositielektroden für Li-Ionenbatterien. Diese ermöglichen bei einer geringen äußeren Elektrodenfläche eine hohe Belegung der leitfähigen CNT-Trägerstruktur mit diesen elektroaktiven Materialien. Elektrodenstrukturen dieser Art verfügen z. B. über ein hohes Potenzial als Baueinheiten in mikrostrukturierten Batterieelementen.

In jüngster Zeit rückt auch die Verbindung von materialchemischen Eigenschaften und Biokompatibilität von CNTs in den Fokus unserer Arbeiten. Erste Ergebnisse

zeigen, dass sich auf Basis von 3-D-CNT-Strukturen Mikroelektroden erzeugen lassen, auf denen sich das Zellwachstum und die elektrische Aktivität von unterschiedlichen Zelltypen untersuchen lässt [3].

Wege zu Graphen-Hybridmaterialien

Transparentes Graphen lässt sich über eine Gasphasensynthese, ausgehend z. B. von Methan, erzeugen. Insbesondere bei Graphenschichten, die aus nur wenigen Atomlagen bestehen, stellt die Ablösung und Übertragung auf andere Oberflächen bzw. Substrate aber eine Herausforderung dar (Abb. 4). Gelingt dies, lassen sich z. B. die sensorischen oder auch katalytischen Eigenschaften solcher Graphenschichten studieren [1].

Über chemische Routen in kondensierter Phase lassen sich mehrlagige Graphene

durch eine Oxydations-/Reduktionsroute, ausgehend von Graphit zum Graphenoxid und anschließend zum Graphen, synthetisieren (Abb. 5). Die so erzeugten Graphenoberflächen erlauben z. B. die Anbindung von Palladiumnanopartikeln. Solche Graphen-Hybridmaterialien konnten wir u. a. für die effiziente katalytische Wasserstoff-erzeugung aus Aminoboranen nutzen [1].

→ joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de

Literatur

- [1] Heterogene Katalyse mit CNT und Graphen: *Chem. Eur. J.* (2010), 16, 2011; *Nanoscale* (2011), 3, 1102; *Int. J. Hydrogen Energy*, (2012), 37, 8161
- [2] 3D-CNT-Strukturen als mechanische Sensoren und Gassensoren: *Nanotechnology* (2012), 23, 085501; *Chem. Soc. Rev.* (2012), 41 (15), 5285
- [3] CNT als Mikroelektrodenarrays: *Int. J. Surface Science and Engineering*, (2012), 6, 246; *Biointerphases* (2012), 7, 58

Foto: © panthermedia.net | Dmitry Koksharov

Das neue arium[®] Laborwassersystem

Damit unsere Kunden sagen können:

„Auf meine Ergebnisse ist Verlass.“



- Immer die richtige Wasserqualität für Ihre Applikation. Hochwertige Komponenten und auf das System abgestimmte Aufbereitungskartuschen.
- Maximale Produktausbeute. I-Just für optimierten Wasserverbrauch.
- Schnelle und fehlerfreie Bedienung. Glasdisplay mit Touch-Funktion und intuitiver Navigation.



Die neue arium[®] Produktfamilie ermöglicht 70 System-Variationen, jede maßgeschneidert für Ihre Applikation.
www.sartorius.com/arium

