

SPEKTROELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNG
VON HALBLEITENDEN
KOHLENSTOFFNANORÖHREN



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Holger Edgar Heinz Erich Hartleb
aus Würzburg

Würzburg, März 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Kohlenstoffnanoröhren	5
2.1.1 Nomenklatur, elektronische Struktur und Exzitonen	5
2.1.2 Trionen in SWNTs	8
2.2 Übergangsmetalldichalkogenide	10
2.2.1 Aufbau und elektronische Struktur	10
2.2.2 Trionen in TMDs	11
2.2.3 Probenpräparation	12
2.3 Elektrochemie	14
2.3.1 Elektrodenpotential und Überspannung	14
2.3.2 Elektrochemische Doppelschicht	18
2.3.3 Quantenkapazität von Kohlenstoffnanoröhren	22
2.3.4 Spektroelektrochemie	25
2.3.5 Elektrolyse von Wasser	26
3 Methoden und Geräte	31
3.1 Absorptionsspektroskopie	31
3.2 Elektrochemische Zellen	31
3.3 Elektrolysezelle	34
3.4 Vierpunktmessung	34
3.5 Zyklovoltammetrie	36
3.6 Spektroelektrochemie	36
3.6.1 Absorptionsmessung	36
3.6.2 Absorptions- und Photolumineszenzmessung	37
3.7 Sonstige Geräte und Methoden	38
4 Durchführung	39
4.1 Herstellung von Suspensionen aus halbleitenden SWNTs	39
4.2 Herstellung von Suspensionen aus metallischen SWNTs	40

4.3	Präparation von SWNT-Filmen	40
4.4	Präparation von TMD-Filmen	41
4.5	Präparation von mSWNT-Elektroden	41
4.6	Herstellung der Elektrolytlösung	42
4.7	Spektroelektrochemische Messungen an SWNTs	42
4.7.1	Absorption	42
4.7.2	Absorption und Photolumineszenz	43
4.8	Messungen an TMD-Proben	43
4.9	Elektrolyse	44
5	Spektroelektrochemische Untersuchung von SWNTs	45
5.1	Stand der Forschung	45
5.2	Messungen an (6,5)-SWNTs	48
5.2.1	Übersicht der Messergebnisse	48
5.2.2	Elektrochemische Bandlücke von (6,5)-SWNTs	53
5.2.3	Ursprung des neuen Signals bei Absorption und Photolumineszenz	56
5.2.4	Einfluss von Ladungen auf die elektronische Struktur von SWNTs	57
5.2.5	Einfluss von Ladungen auf Photolumineszenz	66
5.2.6	Zusammenfassung	69
5.3	Messungen an (7,5)-SWNTs	72
5.3.1	Übersicht der Messergebnisse	72
5.3.2	Vergleich zwischen Absorptionsmessungen an (7,5) und (6,5)-SWNTs	75
5.3.3	Zusammenfassung	79
5.4	Messungen an HiPCO-SWNTs	80
5.4.1	Übersicht der Messergebnisse	80
5.4.2	Elektrochemische Bandlücke von HiPCO-SWNTs	82
5.4.3	Zusammenfassung	88
6	Spektroelektrochemische Untersuchung von TMDs	89
6.1	Stand der Forschung	89
6.2	Messergebnisse und Interpretation	91
6.2.1	Übersicht der TMD-Suspensionen	91
6.2.2	Photolumineszenzmessungen	92
6.2.3	Absorptionsmessungen unter Potentialkontrolle	93
6.2.4	Vergleich zwischen TMDs und SWNTs	97
6.3	Zusammenfassung	99

7	Elektrolyse von Wasser mit SWNT-Elektroden	101
7.1	Stand der Forschung	101
7.2	Charakterisierung der mSWNT-Elektroden	103
7.3	Aktivierung der mSWNT-Elektroden	104
7.4	Zusammenfassung	109
8	Zusammenfassung	111
9	Summary	115
	Literaturverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	131
	Abbildungsverzeichnis	133
	Danksagung	137

Abkürzungsverzeichnis

1D	ein-dimensional
2D	zwei-dimensional
3D	drei-dimensional
CE	Gegenelektrode (engl. <i>counter electrode</i>)
CoMoCAT	Cobalt Molybdän katalysiert (engl. <i>cobalt-molybdenum-catalysis</i>)
DMSO	Dimethylsulfoxid
HiPCO	Hochdruck Kohlenmonoxid Verfahren (engl. <i>high pressure carbon monoxide</i>)
IHP	innere Helmholtz-Schicht (engl. <i>inner Helmholtz plane</i>)
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
mSWNT(s)	metallische, einwandige Kohlenstoffnanoröhre(n) (engl. <i>metallic single-wall carbon nanotube(s)</i>)
OD	Optische Dichte
OHP	äußere Helmholtz-Schicht (engl. <i>outer Helmholtz plane</i>)
PFO	Poly(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-diyl)
PFO-BPy	Poly[(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-Bipyridin]
PL	Photolumineszenz
RE	Referenzelektrode (engl. <i>reference electrode</i>)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl. <i>standard hydrogen electrode</i>)
SWNT(s)	einwandige Kohlenstoffnanoröhre(n) (engl. <i>single-wall carbon nanotube(s)</i>)
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
TMD(s)	Übergangsmetalldichalkogenid(e) (engl. <i>transition metal dichalcogenide(s)</i>)
WE	Arbeitselektrode (engl. <i>working electrode</i>)

1 Einleitung

Die fortschreitende Technisierung der Gesellschaft und der Einzug von komplexen elektronischen Schaltungen in immer neue Bereiche des täglichen Lebens – als Beispiele seien hier das *Smart Home* [1] oder tragbare Elektronik in Form von *Smartwatches* [2] genannt – haben dazu geführt, dass der Bedarf an Ressourcen sowie die Entwicklung effizienterer Technologien beständig ansteigt. In der Elektronikindustrie kommen Metalle wie Gallium, Indium und Vertreter der Seltenen Erden zum Einsatz, deren Vorkommen weltweit stark begrenzt sind. So wird Indium, welches in Form von Indiumzinnoxid (ITO, engl. *indium tin oxide*) in transparenten leitfähigen Beschichtungen Einsatz findet, sowohl von der Europäischen Union [3] als auch von der amerikanischen Regierung [4] als *kritischer Rohstoff* eingeschätzt. Es existiert daher ein zunehmendes Interesse daran, einen Ersatz für ITO zu finden. Eine mögliche Alternative stellen Kohlenstoffnanoröhren dar, die bereits als Ersatz für ITO-Elektroden in organischen Solarzellen verwendet wurden [5, 6]. Kohlenstoffnanoröhren sind außerdem ein vielversprechendes Material für weitere (opto-) elektronische Systeme wie Transistoren [7, 8, 9] und Leuchtdioden [10]. Ihre Absorption im Nahinfrarotbereich macht sie zudem als Energieabsorber für Solarzellen interessant [11, 12]. Entscheidend für die Entwicklung und Optimierung solcher Systeme ist ein tiefgreifendes Verständnis der physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren. Besonders die elektronische Struktur und das Verhalten unter Ladungseinfluss ist hierbei hervorzuheben.

Neben Kohlenstoffnanoröhren stellen Übergangsmetalldichalkogenide (TMDs, engl. *transition metal dichalcogenides*) eine weitere vielversprechende Klasse von Materialien für (opto-) elektronische Anwendungen dar. Die zweidimensionale Schichtstruktur dieser Materialien ist ähnlich zu der von Graphen, aber im Gegensatz zu diesem besitzen TMDs je nach elementarer Zusammensetzung metallische oder halbleitende Eigenschaften [13]. Sie sind somit vielseitig einsetzbar und es wurden bereits Transistoren [14] und Photodetektoren [15] auf Basis von TMDs realisiert. Weiterhin wurde gezeigt, dass die elektronische Struktur und das Verhalten von TMD-Transistoren durch Kontaktierung mit unterschiedlichen Metallen beeinflusst werden kann [16]. Somit ist für die gezielte Entwicklung neuer Anwendungen auf

Basis von TMDs das Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften sowie die Möglichkeiten der Einflussnahme auf diese notwendig.

Ein weiterer Bereich, in dem der drohende Mangel von materiellen Ressourcen die Entwicklung neuer Technologien notwendig macht, ist die Energiewirtschaft. So basiert die aktuelle, mit dem Ausstoß von Kohlenstoffdioxid verbundene, Stromproduktion auf endlichen fossilen Brennstoffen. Der notwendige Umstieg auf erneuerbare Energien wie Wind oder Sonne erfordert nicht nur neue Technologien für die Energieerzeugung, sondern führt auch zu weiteren Herausforderungen im Bereich der Energiespeicherung [17]. Als mögliche Lösung hierfür wird die Einführung einer neuen Energiewirtschaft auf Basis von Wasserstoff diskutiert [18]. Durch die Elektrolyse von Wasser kann temporär überschüssiger Strom in Wasserstoff umgewandelt und auf diese Weise gespeichert werden. Brennstoffzellen ermöglichen es anschließend, die gespeicherte Energie in Zeiten erhöhten Strombedarfs zurück in elektrischen Strom umzuwandeln. Damit diese Prozesse möglichst effizient ablaufen können, werden katalytisch aktive Elektroden benötigt, die zudem resistent gegenüber den oftmals stark oxidierenden oder reduzierenden Elektrolytlösungen sein müssen [19]. Aktuelle Forschung hat ergeben, dass SWNTs als Elektrodenmaterial für die Wasserspaltung geeignet sind und eine katalytische Wirkung auf die Wasserstoffentwicklung zeigen [20]. Sie können somit eine Alternative zu herkömmlichen Katalysatorsystemen darstellen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es mehr über die elektronische Struktur von ausgewählten Kohlenstoffnanoröhren und TMDs zu lernen und den Einfluss von Ladungen auf diese Systeme zu untersuchen. Der Schwerpunkt lag hierbei auf spektroelektrochemischen Messungen an halbleitenden, einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs, engl. *single-wall carbon nanotubes*). Neben der Analyse des Verhaltens von SWNTs unter dem Einfluss von Ladungen sollte die sogenannte *Elektrochemische Bandlücke* – der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsbandkante – unterschiedlicher SWNT-Spezies ermittelt werden. Von besonderem Interesse war hierbei der Vergleich verschiedener Messmethoden. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit erstmals Absorptions- und Photolumineszenzmessungen von SWNTs simultan unter Potentialkontrolle durchgeführt.

In den folgenden Kapiteln 2 bis 4 dieser Arbeit werden allgemeine Grundlagen zu den untersuchten Systemen und der Elektrochemie vorgestellt sowie der Aufbau und die praktische Durchführung der Experimente beschrieben. Die Messergebnisse und ihre Diskussion finden sich in den Kapiteln 5-7. Den Anfang machen in Kapitel 5.2 die Ergebnisse der Messungen an (6,5)-

SWNTs und eine daraus abgeleitete Theorie zum Verhalten von SWNTs unter Ladungseinfluss. Weiterhin wird der Einfluss der Messmethode auf die ermittelten *Elektrochemischen Bandlücken* diskutiert. In Kapitel 5.3 werden die zuvor gemachten Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlüsse durch Messungen an (7,5)-SWNTs verifiziert und ergänzt. Abschließend findet in Kapitel 5.4 eine systematische Untersuchung der *Elektrochemischen Bandlücke* in Abhängigkeit vom SWNT-Durchmesser statt.

Die spektroelektrochemischen Messungen an halbleitenden TMDs werden in Kapitel 6 vorgestellt. Hierbei wurden erstmalig Filme von MoS₂ und WS₂ untersucht, die aus mechanisch aufgespaltenen wässrigen TMD-Suspensionen hergestellt wurden. In Bezug auf WS₂ wurde zudem bisher noch von keinen spektroelektrochemischen Absorptionsmessungen an diesem Material berichtet. Anhand der Messergebnisse wurde das Verhalten von TMDs unter Ladungseinfluss charakterisiert und ein Vergleich mit dem Verhalten von SWNTs durchgeführt.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine elektrochemische Zelle für die Elektrolyse von Wasser mit metallischen SWNT-Elektroden entwickelt und deren katalytische Wirkung auf die Wasserstoffentwicklung untersucht. Die Ergebnisse dieses Teilprojekts und ihre Diskussion finden sich in Kapitel 7. Der Fokus lag hierbei auf der technischen Umsetzung der veröffentlichten Aktivierungsprozedur der SWNT-Elektroden [20]. Hierdurch sollte die Grundlage für weiterführende Experimente geschaffen und neue Erkenntnisse über den bisher nur unzureichend verstandenen Aktivierungsprozess gewonnen werden.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden kurz die wichtigsten, für das Verständnis dieser Arbeit relevanten, Grundlagen zu Kohlenstoffnanoröhren, Übergangsmetallchalkogeniden sowie der Elektrochemie vorgestellt.

2.1 Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren sind, wie Diamant oder Fulleren, eine Modifikation des Kohlenstoffs. Anschaulich kann man sie als aufgerollte Graphenlage betrachten. Je nach Aufrollvektor entstehen dabei Kohlenstoffnanoröhren mit unterschiedlicher Chiralität, Durchmesser und elektronischer Struktur. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der spektroelektrochemischen Untersuchung von halbleitenden SWNTs mit einem Durchmesser $< 1,5$ nm, weshalb der Fokus des Kapitels auf diesen liegen soll. Sofern nicht anders angegeben, dienen die Bücher von *A. Jorio, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus* [21], sowie *R. Saito, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus* [22] als Quelle der Informationen.

2.1.1 Nomenklatur, elektronische Struktur und Exzitonen

Die Bezeichnung von SWNTs leitet sich aus ihrem Aufrollvektor \vec{C}_h ab, welcher über eine Kombination der Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 des Graphengitters definiert ist (siehe Formel 2.1). Das Wertepaar (n,m) identifiziert die resultierende SWNT eindeutig [22].

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad \text{mit } 0 \leq m \leq n \quad (2.1)$$

Das gedankliche Aufrollen einer Graphenlage führt zur Krümmung des π -Elektronensystems und zur Entstehung von periodischen Randbedingungen entlang des Umfangs, die zu einer Quantisierung der elektronischen Wellenfunktion führen. Der im Verhältnis zu ihrer Länge (mehrere hundert nm bis mehrere μm) sehr kleine Durchmesser (wenige nm) ermöglicht eine Bewegung von Ladungen nur entlang der Nanorohrachse, weshalb SWNTs

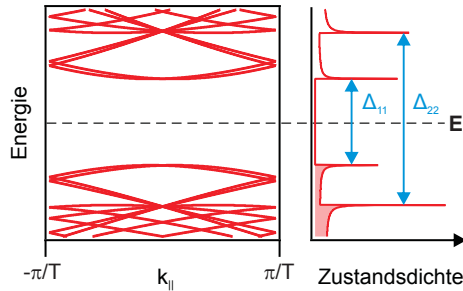


Abbildung 2.1: Bandstruktur und Zustandsdichte einer halbleitenden (6,5)-SWNT ohne Berücksichtigung von Teilchen-Teilchen Wechselwirkung. Der Wellenvektor k verläuft im reziproken Raum entlang der SWNT-Achse wobei T die Länge der Elementarzelle angibt. Die erlaubten Übergänge im Bereich der ersten zwei Valenz- und Leitungsbandern sind in der Zustandsdichte blau eingezeichnet.

als ein-dimensionale (1D) Nanopartikel betrachtet werden. Diese 1D Struktur hat weitreichende Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften von halbleitenden SWNTs im Vergleich zu 3D Halbleitern [22].

Abbildung 2.1 zeigt einen Ausschnitt der Bandstruktur und Zustandsdichte einer halbleitenden (6,5)-SWNT ohne Berücksichtigung von Teilchen-Teilchen Wechselwirkung. Die Berechnung folgte der Beschreibung aus [22]. Man erkennt, dass die Bandstruktur nicht symmetrisch zum eingezeichneten Fermi-Niveau E_F ist. Die charakteristischen Maxima der Zustandsdichte resultieren aus der 1D Struktur und werden als *Van-Hove-Singularitäten* bezeichnet. Optische Anregungen sind nur zwischen Subbändern gleicher Indizes erlaubt und sind als Δ_{11} und Δ_{22} bezeichnet [23]. Diese entsprechen dem Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband unter Bildung von freien Ladungsträgern. Für die exakte Beschreibung der elektronischen Struktur von SWNTs ist jedoch die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung zu berücksichtigen [21, 24]. So werden in SWNTs, im Gegensatz zu 3D Halbleitern, aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung beinahe keine freien Elektronen und Löcher gebildet, sondern gebundene Elektronen-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen. Diese Exzitonen sind gegenüber den freien Ladungen energetisch abgesenkt, siehe Abbildung 2.2a, und werden in dieser Arbeit als S_1 , S_2 bis S_n bezeichnet [24]. Sie sind *Quasi*-Teilchen und können sich entlang der SWNT-Achse bewegen, was Einfluss auf ihr weiteres Zerfallsverhalten hat [25]. Die Exzitonenbindungsenergie E_{EB} ist abhängig von der Umgebung,

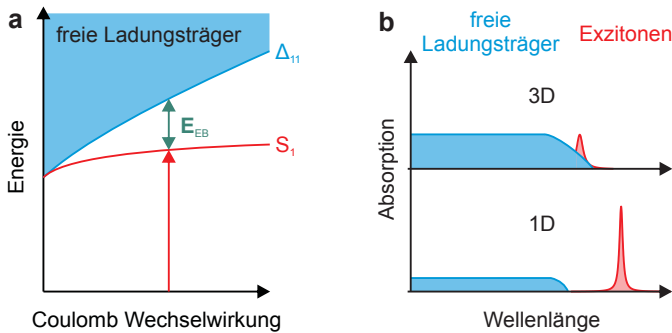


Abbildung 2.2: a) Aufspaltung zwischen freien Elektron-Loch-Übergängen und Exzitonen in SWNTs aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung der Ladungen. (nach [24]) b) Schematischer Vergleich der Absorptionsspektren von 3D Halbleitern und 1D SWNTs. (nach [23])

sowie dem Durchmesser der SWNT und liegt im Bereich von mehreren hundert meV [26]. Aus diesem Grund sind die exzitonischen Zustände auch bei Raumtemperatur bevorzugt und es findet eine Verlagerung der Oszillatorstärke von freien Elektron-Loch-Paaren zu Exzitonen statt. In 3D Halbleitern beträgt die Exziton-Bindungsenergie nur wenige meV [23] und die freien Elektron-Loch-Übergänge dominieren das Spektrum. Ein Vergleich der Absorptionsspektren von 1D SWNTs und 3D Halbleitern ist in Abbildung 2.2b schematisch dargestellt.

Eine genaue Betrachtung der Bandstruktur aus Abbildung 2.1 zeigt, dass das erste Valenz- und Leitungsband der (6,5)-SWNT je zweifach entartet ist. Hieraus resultiert eine Aufspaltung in vier Exzitonen, wovon zwei energetisch entartet sind [27]. Aus Symmetrieüberlegungen ergibt sich, dass nur eines dieser Exzitonen dipol-erlaubt und somit optisch aktiv ist [28]. Die anderen Exzitonen sind sogenannte *dunkle* Exzitonen, die normalerweise optisch nicht aktiv sind. Berechnungen zeigen, dass das *helle* Exziton sich energetisch zwischen den beiden anderen Exzitonen befindet [27]. Neben der Entartung der Bänder muss außerdem der Spin der Elektronen berücksichtigt werden, weshalb es neben den gerade beschriebenen Singulett Exzitonen auch vier Triplett Exzitonen gibt. Diese befinden sich energetisch unterhalb der Singulett Exzitonen [27, 29]. Unter Standardbedingungen wird nur das dipol-erlaubte Singulett S_1 -Exziton beobachtet. Dies stellt auch den Ausgangszustand für die Photolumineszenz von SWNTs dar.

2.1.2 Trionen in SWNTs

Neben den bereits beschriebenen Exzitonen gibt es weitere *Quasi*-Teilchen, Trionen, welche in geladenen Systemen auftreten können. Bei ihnen handelt es sich um die Kombination einer positiven oder negativen Ladung mit einem Exziton [30]. Sie werden daher auch als *geladene Exzitonen* bezeichnet. Genau wie Exzitonen sind sie durch eine Bindungsenergie gegenüber der einzelnen Bestandteile – freie Ladung und Exziton – stabilisiert. Trionen wurden bereits 1958 von *M. A. Lampert* für Halbleitersystem als Erweiterung von Exzitonen vorgeschlagen [30]. Da die Bindungsenergie dieser *Quasi*-Teilchen in 3D Halbleiterkristallen sehr klein ist, können sie nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Auch im Falle von 2D *Quantentöpfen* (engl. *quantum wells*) beträgt die Bindungsenergie bezogen auf das Exziton nur wenige meV [31]. Für 1D SWNTs hingegen, wurde von *Rønnow et al.* eine wesentlich höhere Bindungsenergie der Singulett Trionen im Bereich von 20–80 meV vorhergesagt [32, 33]. Somit sind Singulett Trionen auch bei Raumtemperatur in SWNTs stabil. Berechnungen für Triplett Trionen ergaben hingegen, dass diese wahrscheinlich nur bei niedrigen Temperaturen auftreten [32].

Experimentell wurden Trionen sowohl in der Absorption wie auch Photolumineszenz nachgewiesen [34, 35, 36, 37]. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über einige Veröffentlichungen zu Trionen in SWNTs gegeben werden. *Matsunaga et al.* haben Absorption und Photolumineszenz von mit Polymeren stabilisierten SWNTs unter Einfluss von positiven Ladungen untersucht [34]. Hierzu wurden chemische Dotierungsmittel verwendet. Sie beobachteten in beiden Spektren neue Signale bei niedrigerer Energie bezogen auf das optisch aktive Exziton. Für die (6,5)-SWNT erhalten sie eine Bindungsenergie von 175 meV. Dieser Wert ist wesentlich höher als der von *Rønnow et al.* [32] berechnete. Sie argumentieren, dass bei SWNTs – im Gegensatz zu Systemen mit höherer Dimensionalität – die Aufspaltung zwischen Singulett und Triplett Exzitonen (siehe vorheriges Kapitel) berücksichtigt werden muss [34]. Diese Aufspaltung resultiert aus der starken Austauschwechselwirkung und Korrelation zwischen Elektron und Loch in Kohlenstoffnanoröhren und kann bis zu 100 meV betragen [34]. Im Modell von *Rønnow et al.* [32] fließt dieser Effekt nicht ein. Wird die dort erhaltene Bindungsenergie der Trionen aber als Differenz zum niedrigsten Triplett Exziton betrachtet, ergibt sich eine gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse [34, 38, 39]. Die beobachtete Verschiebung Δ (in meV) der Trionen bezogen zum Exziton, in den von *Matsunaga et al.* untersuchten SWNTs mit Durchmesser d , konnte gut über folgende Formel

beschrieben werden [34]:

$$\Delta = \frac{70}{d^2} + \frac{60}{d} \quad (2.2)$$

Der erste Anteil repräsentiert hierbei die Singulett-Triplett Aufspaltung, der zweite die Trionenbindungsenergie [34]. Santos *et al.* untersuchten die Photolumineszenz einzelner SWNTs und beobachteten bei hoher Anregungsleistung die Bildung von Trionen [35]. Die freien Ladungen zur Bildung der Trionen wurden hierbei rein optisch durch hohe Anregungsleistungen und Exziton-Exziton-Annihilation erzeugt. Die gemessenen Trionenbindungsenergien folgen dem von Matsunaga *et al.* berichteten Trend. Für die (6,5)-SWNTs wird eine Bindungsenergie von 190 meV erhalten. Park *et al.* untersuchten die Photolumineszenz von SWNT-Filmen unter Einfluss von negativen wie positiven Ladungen [36]. Sie beobachteten in beiden Fällen ein neues Signal bei niedrigerer Energie bezogen auf das Exziton, welches sie positiven und negativen Trionen zuordnen. Die Bindungsenergie ist für beide Fälle quasi identisch. Weiterhin zeigen sie, dass die Intensität des Trionensignals abhängig von der angelegten Spannung ist, die Position des Signals hingegen nicht. Die gemessene Trionenbindungsenergie der (6,5)-SWNT von 170 meV stimmt gut mit den Werten der vorherigen Veröffentlichungen überein.

2.2 Übergangsmetalldichalkogenide

Neben SWNTs wurden in dieser Arbeit auch Übergangsmetalldichalkogenide (TMDs, engl. *transition metal dichalcogenides*) spektroelektrochemisch untersucht. Ihre Summenformel ist MX_2 , wobei M ein beliebiges Übergangsmetall aus den Gruppen IV-VI sein kann. Bei den Chalkogenen X stehen Schwefel, Selen oder Tellur zur Auswahl [13]. Im Zuge dieser Arbeit wurden nur MoS_2 sowie WS_2 untersucht, weshalb im weiteren nur auf deren Eigenschaften eingegangen wird.

2.2.1 Aufbau und elektronische Struktur

Makroskopisch betrachtet, setzen sich TMDs aus einer Vielzahl von aufeinandergestapelten Einzellagen, vergleichbar der Graphitstruktur, zusammen. Die Einzellage besteht hierbei aus zwei hexagonalen Schichten des Chalkogens, zwischen denen sich eine Lage der Metallatome befindet. Es bildet sich somit eine X-M-X Struktur aus [13]. Das Metallatom in MoS_2 und WS_2 ist trigonal prismatisch koordiniert [40, 41]. Zwischen den Einzellagen bestehen nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen [42, 43]. Sowohl MoS_2 als auch WS_2 gehören zur Klasse der 2D Halbleiter, wobei es aber auch metallische TMDs gibt [13, 42].

Eine Besonderheit der TMDs ist, dass ihre elektronische Struktur von der Anzahl der Einzellagen abhängt. So besitzen MoS_2 und WS_2 in einem makroskopischen, mehrlagigen Kristall eine indirekte Bandlücke ausgehend von der Valenzbandkante am Γ -Punkt. Mit abnehmender Anzahl von Lagen findet eine Veränderung der elektronischen Struktur statt, bis es im Falle einer Einzellage zu einer direkten Bandlücke am K-Punkt kommt [43, 44]. Dies ist in Abbildung 2.3 am Beispiel von MoS_2 dargestellt. Berechnungen haben gezeigt, dass die indirekte Bandlücke mit abnehmender Anzahl von Einzellagen größer wird, während der direkte Übergang am K-Punkt nur minimale Änderungen durchläuft [46]. Durch Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu einer Aufspaltung des Valenzbandes, und zu insgesamt zwei Übergängen am K-Punkt. Diese sind exzitoner Natur und werden A- und B-Exziton genannt [42]. Die indirekte Bandlücke beträgt im mehrlagigen Kristall bei MoS_2 ungefähr 1,2 eV und bei WS_2 1,3 eV [46]. Für den Übergang von Exziton A im jeweiligen System ergibt sich ein Wert von 1,8 eV beziehungsweise 1,9 eV [46]. Die Aufspaltung des Valenzbandes, und somit der energetische Unterschied zwischen dem optischen Übergang der Exzitonen A und B, beträgt für MoS_2 circa 150 meV. Bei WS_2 ist die Spin-Bahn-Kopplung

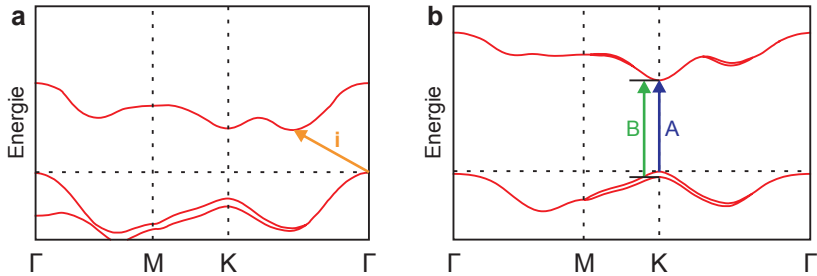


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Bandstruktur von MoS₂ in einem mehrlagigen Kristall a), sowie in einer Einzelle b). Die Darstellung beschränkt sich auf die Valenz- und Leitungsbänder, welche bei den exzitonischen Übergängen A und B involviert sind. Die indirekte Bandlücke im Kristall ist mit i gekennzeichnet. (nach [45])

stärker ausgeprägt und man beobachtet eine deutlich größere Aufspaltung der exzitonischen Übergänge im Bereich von 400 meV [43, 47]. Die Exzitonenbindungsenergie bei MoS₂ kann im Fall einer Einzelle bis zu 900 meV betragen. Im mehrlagigen Kristall wird hingegen eine stark verringerte Bindungsenergie von nur 25 meV erwartet [45].

Die exzitonischen Übergänge A und B sind im Absorptionsspektrum sowohl bei Einzellen, als auch in mehrlagigen Kristallen sichtbar. Das Auftreten von Photolumineszenz ist hingegen stark von der Anzahl der Lagen abhängig [40, 43]. Bereits bei zweilagigen Kristallen findet bei WS₂ eine Abnahme des PL-Signals um Faktor drei statt [43]. Dies ist auf den Übergang von einer direkten zu einer indirekten Bandlücke zurückzuführen (siehe Abbildung 2.3). Neben dem Photolumineszenzsignal des A-Exzitons kann auch eine schwache Emission des B-Exzitons detektiert werden [43, 44].

2.2.2 Trionen in TMDs

Genau wie bei SWNTs kann es in geladenen TMD-Systemen zur Bildung von Trionen kommen. *Mak et al.* haben Messungen an einlagigen MoS₂-Feld-effekttransistoren bei 10 K durchgeführt, und sowohl in den Absorptions- als auch Photolumineszenzspektren die Entstehung eines neuen Signals unter dem Einfluss von negativen Ladungen beobachtet [48]. Dieses Signal war gegenüber dem A-Übergang um 18 meV abgesenkt. Während der A-Übergang eine Intensitätsabnahme mit ansteigender Ladung zeigte, war die

Intensität des neuen Übergangs über den gesamten Messbereich stabil. Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens ordneten *Mak et al.* den neuen Übergang einem Trion zu. Auch bei Raumtemperatur konnte das Signal der Trionen detektiert werden, wobei die Übergänge hier stark verbreitert und somit weniger deutlich waren [48]. Für WS₂-Einzellagen wurde ebenfalls die Existenz von negativ geladenen Trionen nachgewiesen [49, 50]. Bei Photolumineszenzmessungen an einlagigen WS₂-Feldeffekttransistoren, welche durch mechanische Aufspaltung von Kristallen hergestellt wurden, ist bei Raumtemperatur ein Energieunterschied von 38 meV zwischen Exziton und Trion beobachtet worden [49]. Für WS₂-Einzellagen, welche über einen CVD-Prozess hergestellt wurden, ergaben Messungen bei 4,2 K eine Bindungsenergie der negativen Trionen von 12 meV [50]. Die Trionenbindungsenergie scheint somit stark von Probenpräparation und Umgebung abhängig zu sein. In Tieftemperaturexperimenten wurden zudem weitere Spektrale Komponenten beobachtet, welche Biexzitonen zugeordnet wurden [50].

2.2.3 Probenpräparation

Da die elektronische Struktur der TMDs, und damit ihre optischen Eigenschaften, stark von der Anzahl der Lagen abhängt, spielt die Probenpräparation eine wichtige Rolle. Genau wie bei Graphen ist das Ziel die Herstellung von möglichst defektfreien, großflächigen Einzellagen. Hierbei kann man zwei unterschiedliche Ansätze unterscheiden, *bottom-up* Verfahren (*von unten aufbauend*) und *top-down* Methoden (*von oben verfeinernd*) [13].

Bei *bottom-up* Verfahren werden TMDs direkt auf einem Substrat erzeugt. Dies kann beispielsweise durch einen CVD-Prozess (engl. *chemical vapor deposition*, chemische Gasphasenabscheidung) [51] oder ein Thermolyseverfahren [52] geschehen. Als Substrate kommen Siliciumdioxid oder Saphir zum Einsatz. Die so erzeugten TMD-Filme enthalten meist eine Mischung aus Einzellagen und mehrlagigen Kristallen. Die Ausdehnung der Filme auf dem Substrat kann bis zu mehrere Millimeter betragen [51]. Der Vorteil dieser *bottom-up* Verfahren ist, dass bei einem optimierten Prozess die TMD-Filme großflächig auf dem Zielsubstrat erzeugt werden können und keine weitere Aufarbeitung notwendig ist.

Top-down Methoden gehen einen umgekehrten Weg. Hierbei werden makroskopische TMD-Kristalle verwendet, die mit unterschiedlichen Methoden in Einzellagen aufgespalten werden. Genau wie bei Graphen kann hier die mechanische Aufspaltung durch Klebeband oder ähnliche Verfahren eingesetzt werden [14]. Die so hergestellten Filme zeigen zwar eine hohe Reinheit und Qualität, aber das Verfahren ist aufwendig und nur für den La-

bormaßstab geeignet [13]. Chemische Aufspaltung in Lösung, durch Interkalation von Ionischen Substanzen, zum Beispiel Lithium [53], kann hingegen im größeren Maßstab durchgeführt werden [13]. Allerdings zeigen die erhaltenen TMD-Filme geänderte elektronische Eigenschaften und eine breite Verteilung der Schichtdicke und Ausdehnung [54]. Anstelle von Interkalation kann die Aufspaltung der Kristalle auch durch Ultraschallbehandlung [55] oder Schermischen erfolgen. Das Lösungsmittel, oder zugegebene Dispersionsadditive, dienen dabei der Stabilisierung der entstehenden TMD-Filme [56]. So sind die in dieser Arbeit untersuchten MoS₂- und WS₂-Filme durch Ultraschallbehandlung in wässriger Seifenlösung hergestellt worden [56]. Ein Nachteil dieser Auftrennung ist, dass die erhaltenen TMD-Filme eine breite Verteilung an Lagenanzahl und Filmgröße aufweisen. Somit sind weitere Separationsmethoden notwendig. Ihre Vorteile sind die einfache Durchführung, sowie vielfältige Möglichkeiten der weiteren Verarbeitung der TMD-Suspensionen, zum Beispiel als Oberflächenbeschichtung oder als Zusatz in Kompositmaterialien [56]. Im Gegensatz zu den mit Lithium behandelten TMDs findet keine ausgeprägte Änderung der elektronischen Struktur statt.

2.3 Elektrochemie

Die Elektrochemie nimmt eine zentrale Rolle innerhalb dieser Arbeit ein und findet Anwendung in allen hier untersuchten Teilbereichen. In den folgenden Abschnitten werden daher wichtige Grundbegriffe und Modelle der Elektrochemie vorgestellt. Die Ausführungen stützen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Buch von *A. Bard und L. Faulkner* [57]. Für Fragen zur praktischen Durchführung von Experimenten ist das Buch von *C. Zoski* [58] als weiterführende Literatur zu empfehlen.

2.3.1 Elektrodenpotential und Überspannung

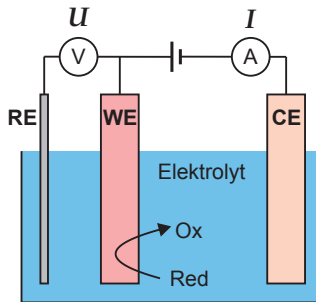


Abbildung 2.4: Darstellung einer elektrochemischen Zelle mit Arbeits- (WE), Gegen- (CE) und Referenz-Elektrode (RE). Die Potentialkontrolle erfolgt zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode.

Die Elektrochemie beschäftigt sich vereinfacht ausgedrückt mit dem Transport von Ladungen über Grenzflächen zwischen chemischen Phasen in Abhängigkeit deren Zusammensetzung und extern angelegter Spannung [57]. Abbildung 2.4 zeigt den Aufbau einer typischen elektrochemischen Zelle mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Die Reaktion von Interesse findet an der Arbeitselektrode statt. Die Gegenelektrode dient für den Stromtransport durch den Elektrolyt zur Arbeitselektrode und die Referenzelektrode stellt den Bezugspunkt innerhalb des Systems dar, zu dem alle Elektrodenpotentiale gemessen werden. Der gemessene Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem sogenannten faradayschen Strom, welcher aus der Oxidation oder Reduktion

von Molekülen resultiert, sowie dem nicht faradayschen Strom, der durch Ladung von Kapazitäten hervorgerufen wird [57]. Der Aufbau und das Verhalten dieser Kapazitäten wird in Kapitel 2.3.2 diskutiert. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Reaktion an der Elektrode und dem Einfluss des Lösungsmittels. Elektrodenpotentiale werden im Folgenden mit dem Formelsymbol E angegeben, ihre Einheit ist Volt. Spannungen zwischen Elektroden werden mit U bezeichnet und haben ebenfalls Volt als Einheit. Weiterhin wird innerhalb dieser Arbeit die *IUPAC* Konvention benutzt, die der Oxidation einen positiven Stromfluss, und der Reduktion einen negativen Stromfluss zuordnet [59]. Energiewerte sowie auf das Vakuumniveau bezogene Elektrodenpotentiale werden mit E bezeichnet und haben eV als Einheit.

Eine grundlegende Formel der Elektrochemie ist die *Nernst-Gleichung* (siehe Formel 2.4), welche einen Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential E und den an der Elektrode vorliegenden oxidierten und reduzierten Spezies (Formel 2.3) herstellt [58]:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (2.4)$$

E^0 ist hierbei das Standard-Elektrodenpotential des betrachteten Redoxpaares gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE), n die Anzahl der übertragenen Elektronen sowie a_{ox} und a_{red} die Aktivität der oxidierten respektive reduzierten Spezies. Voraussetzung für die Gültigkeit der Nernst-Gleichung ist, dass es sich bei Gleichung 2.3 um einen elektrochemisch reversiblen Prozess eines Redoxpaares handelt, welches im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion steht. In der Praxis werden die Aktivitäten oftmals durch die Konzentration ersetzt und die Aktivitätskoeffizienten ignoriert [58].

Mit Hilfe der (Standard-) Elektrodenpotentiale lassen sich Aussagen darüber treffen, wann Elektronenübertragung zwischen der Elektrode und einem Molekül stattfindet und in welche Richtung diese verläuft. In Abbildung 2.5 werden die energetische Lage der Elektronen innerhalb der Arbeitselektrode sowie der Molekülorbitale einer Substanz verglichen. Wird eine negative Spannung an die Elektrode angelegt, werden die Elektronen in ihrer Energie angehoben, und eine Elektronenübertragung zu unbesetzten Molekülorbitalen, eine Reduktion, kann stattfinden. Beim Anlegen einer positiven Spannung verringert sich die Energie der Elektronen in der Elektrode, und eine Übertragung von Elektronen aus besetzten Molekülorbitalen

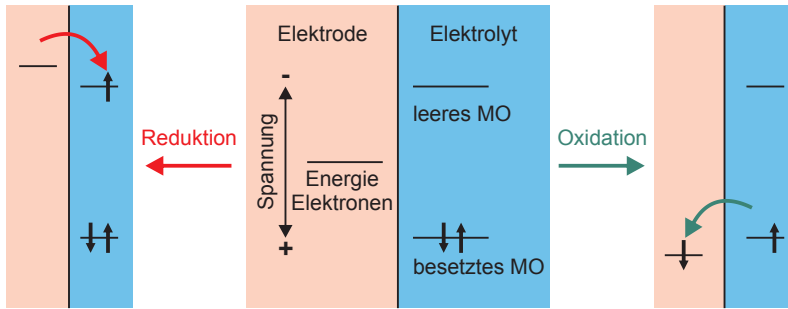


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energieniveaus von Molekülorbitalen einer Substanz in Lösung und der Elektronen innerhalb der Elektrode. In der Mitte ist die Substanz in ihrem ungeladenen Grundzustand abgebildet, Links die Lage des Energieniveaus der Elektrode beim Vorgang der Reduktion, Rechts bei der Oxidation. (nach [57])

zur Elektrode, eine Oxidation, ist bevorzugt [57].

Für Metalle und Halbleiter ist die energetische Lage der Elektronen gleichzusetzen mit dem Fermi-Niveau E_F . Das Fermi-Niveau entspricht dem höchsten besetzten Energieniveau bei $T = 0\text{ K}$. Absolute Werte für das Fermi-Niveau werden meist gegen das sogenannte Vakuumniveau als Referenzpunkt angegeben [60]. Bei Metallen befindet sich das Fermi-Niveau innerhalb eines nur teilweise gefüllten Energiebandes, bei neutralen Halbleitern in der Mitte der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Ist $T > 0\text{ K}$ findet aufgrund der thermischen Energie eine Verteilung der Elektronen um das Fermi-Niveau statt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Energieniveau E besetzt ist, wird durch die Fermi-Dirac Verteilung beschrieben [60]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.5)$$

$k_B T$ beträgt bei Raumtemperatur (25 °C) 25 meV . Bei Redoxpaaren werden deren Standard-Elektrodenpotentiale als Fermi-Niveau bezeichnet [60]. Die Umrechnung der Standard-Elektrodenpotentiale auf die absolute Energieskala gegen das Vakuumniveau erfolgt über die SHE, deren Fermi-Niveau auf $(4,5 \pm 0,2)\text{ eV}$ bestimmt wurde [60].

(Standard-) Elektrodenpotentiale sind auch hilfreich für den Fall, dass zwei Redoxreaktionen an Arbeits- und Gegenelektrode zusammen betrach-

tet werden, und die Zellspannung U_{Zelle} zwischen den Elektroden von Interesse ist. Diese Spannung kann über Formel 2.6 berechnet werden [58].

$$U_{\text{Zelle}} = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad (2.6)$$

Eine positive Zellspannung zeigt hierbei eine freiwillig ablaufende Reaktion an, eine negative, dass die Reaktion nicht spontan abläuft. Möchte man die Reaktion trotzdem durchführen, muss eine externe Spannung U_{ext} mit umgedrehter Polarität zwischen den Elektroden der Halbzellen angelegt werden. In der Realität beobachtet man, dass eine höhere Spannung an die Zelle angelegt werden muss, als aus der Summe der Elektrodenpotentiale erwartet würde:

$$U_{\text{ext}} = U_{\text{Zelle}} + \eta \quad (2.7)$$

Dieser zusätzliche Anteil η wird als Überspannung bezeichnet und umfasst kinetische Parameter wie die Diffusion der Teilchen zur Elektrode oder Hemmung der Reaktion an der Elektrodenoberfläche [57].

Sobald eine Reaktion stattfindet, fließt, wie zu Beginn dieses Kapitels bereits geschrieben, eine Kombination aus faradayschem und nicht faradayschem Strom. Dieser Stromfluss führt dem ohmschen Gesetz (Formel 2.8) folgend zu einem Spannungsabfall zwischen den Elektroden, welcher proportional zum Lösungswiderstand R ist.

$$U = R \cdot I \quad (2.8)$$

Dieser Spannungsabfall stellt somit einen Messfehler beim Elektrodenpotential dar, den es zu minimieren gilt. Aus diesem Grund findet die bereits vorgestellte 3-Elektroden-Zelle (siehe Abbildung 2.4) Vorzug vor einer vereinfachten 2-Elektroden-Zelle, bei der Referenz- und Gegenelektrode vereint sind. Durch den hohen Innenwiderstand im Messkreis der Referenzelektrode fließt nur ein minimaler Strom zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Der aus der Reaktion resultierende Strom wird über die Gegenelektrode geleitet. Um den Fehler weiter zu verringern, wird die Referenzelektrode zudem möglichst nah an die Arbeitselektrode positioniert, da sich der Lösungswiderstand, ausgehend von einem Modell paralleler Elektrodenflächen, linear proportional zum Elektrodenabstand L verhält [57, 58]:

$$R = \frac{L}{A} \cdot \frac{1}{\kappa} \quad (2.9)$$

A ist hierbei die Elektrodenfläche und κ die Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Insgesamt setzt sich somit die Gesamtspannung U_{ges} , welche an der Zelle angelegt werden muss um eine Reaktion auszulösen, aus drei Anteilen

zusammen (Formel 2.10): Der theoretischen Zellspannung der Reaktion im Gleichgewicht U_{Zelle} , der Überspannung η sowie einem Anteil $R \cdot I$ aufgrund des Lösungswiderstandes [57].

$$U_{\text{ges}} = U_{\text{Zelle}} + \eta - R \cdot I \quad (2.10)$$

2.3.2 Elektrochemische Doppelschicht

Zu Beginn des vorherigen Kapitels 2.3.1 wurde bereits die Grenzfläche zwischen chemischen Phasen als zentrales Element der Elektrochemie genannt. In einer typischen Zelle bestehen diese Phasen aus einer Metallelektrode und der Elektrolytlösung, an deren Grenzfläche sich die Elektrochemische Doppelschicht ausbildet. Für den Fall, dass das angelegte Potential zwischen den Phasen nicht zu einer Reaktion führt, findet nur eine Ansammlung von Ladungen statt. Somit kann die Elektrochemische Doppelschicht in erster Näherung als Kondensator beschrieben werden. Der Ladungsstrom dieser Kapazitäten ist Grundlage für den nicht faradayschen Stromfluss innerhalb der Zelle [57].

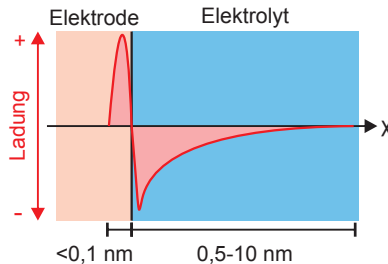


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung in der Elektrochemischen Doppelschicht für den Fall einer positiv geladenen Metallelektrode. (nach [60])

Abbildung 2.6 zeigt die Ladungsverteilung an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt für den Fall einer positiv geladenen Metallelektrode. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit von Metallen befinden sich die Ladungen der Elektrode in einer dünnen Schicht ($< 0,1 \text{ nm}</math>) an deren Oberfläche [60]. Elektrolytlösungen besitzen selbst bei hoher Leitsalzkonzentration ($\geq 1 \text{ mol}</math>) eine um mehrere Größenordnungen geringere Leitfähigkeit, sodass sich die Ladungszone innerhalb der Lösung über eine wesentlich dickere Schicht ($0,5-10 \text{ nm}</math>) als beim Metall erstreckt [57, 60]. In Abbildung$$$

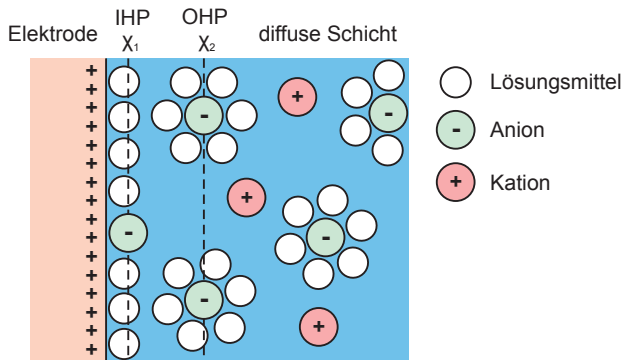


Abbildung 2.7: Modell zur Anordnung der Ladungsträger an einer positiv geladenen Metallelektrode. Desolvatisierte Anionen können sich der Elektrodenoberfläche bis zur Distanz χ_1 annähern, während solvatisierte Ionen sich im Abstand χ_2 befinden. (nach [57])

2.7 ist ein Modell zum Verhalten der Ladungsträger und Lösungsmittelmoleküle im Elektrolyt an der Doppelschicht abgebildet. Die positive Ladung der Elektrode führt dazu, dass sich ein Überschuss von Anionen innerhalb der Ladungszone der Lösung aufhält. Die innerste Schicht an der Elektrode besteht aus adsorbierten Lösungsmittelmolekülen und wird als innere Helmholtz-Schicht (IHP, engl. *inner Helmholtz plane*) bezeichnet. Für den Fall, dass spezifische Adsorption von Ionen stattfindet, befinden sich die desolvatisierten Ionen auch innerhalb dieser Ebene. Der elektrische Schwerpunkt der involvierten Ladungen befindet sich im Abstand χ_1 von der Elektrodenoberfläche. Auf diese innere Schicht folgen solvatisierte Ionen, die sich der Elektrode nicht weiter annähern können. Die von ihnen gebildete Schicht im Abstand χ_2 wird als äußere Helmholtz Schicht (OHP, engl. *outer Helmholtz plane*) bezeichnet und stellt beim Ausbleiben von spezifischer Adsorption den kleinst möglichen Abstand der Ionen zur Elektrode dar. Die Wechselwirkung dieser nicht spezifisch adsorbierten Ionen mit der geladenen Elektrode findet über elektrostatische Kräfte statt und kann sich somit über größere Abstände erstrecken. Zusammen mit der thermischen Energie der Teilchen kommt es zur Ausbildung einer diffusen Schicht, welche sich ausgehend von der OHP in die Lösung erstreckt. Die Ausdehnung ist hierbei, wie bereits genannt, von der Leitfähigkeit der Lösung, sowie vom angelegten Potential zwischen Elektrode und Lösungsmittel abhängig [57].

Im Folgenden soll nun eine mathematische Beschreibung für den Verlauf des Potentials innerhalb der oben beschriebenen elektrochemischen Doppelschicht, sowie für deren Kapazität vorgestellt werden. Die ersten Überlegungen zur Beschreibung der Kapazität stammen von *Helmholtz* [61, 62]. Er nahm an, dass sich alle an der Doppelschicht beteiligten Ladungen der Lösung innerhalb einer dünnen Schicht im Abstand d von der Elektrode aufhalten. Diese Anordnung ist äquivalent zu einem Plattenkondensator und folgt folgender Formel [57]:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} \quad (\text{mit } C \text{ als Kapazität pro Fläche}) \quad (2.11)$$

ϵ_0 ist hierbei die Permittivität des Vakuums und ϵ_r die relative Permittivität des Lösungsmittels. Das Modell sagt somit eine konstante Kapazität der Doppelschicht innerhalb eines Lösungsmittels voraus. Dies hat sich in der Realität allerdings als nicht zutreffend gezeigt. Die Kapazität ist abhängig von Konzentration und angelegtem Potential über der Doppelschicht [57]. Erst durch Beiträge von *Gouy* [63, 64], *Chapman* [65] und *Stern* [66] gelang es ein Modell zu entwickeln, welches das reale Verhalten der Doppelschichtkapazität sowie den Potentialverlauf innerhalb der Doppelschicht hinreichend genau beschreiben kann. Das *Gouy-Chapman-Stern-Modell* [57] unterteilt die Lösungsseite der Doppelschicht in zwei Bereiche, die Ebene der engsten Annäherung der Ionen an die Elektrode, die OHP im Abstand χ_2 , und die Diffuse Schicht, die sich daran anschließt (vergleiche Abbildung 2.7). Die Doppelschichtkapazität C_D setzt sich somit auch aus zwei Anteilen zusammen, dem Anteil der Helmholtz-Schicht C_H und dem der diffusen Schicht C_{diff} [57]:

$$\frac{1}{C_D} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{\text{diff}}} \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 zeigt zugleich, dass die jeweils kleinere Kapazität die Gesamtkapazität der Doppelschicht dominiert. C_H kann durch Formel 2.11 berechnet werden und führt zu einem linearen Potentialabfall zwischen Elektrode und OHP. Innerhalb der Diffusen Schicht sind die Ionen nicht gleichmäßig angeordnet. Nahe der Elektrode erfahren die Ionen die stärkste Anziehungskraft, wodurch ihre Konzentration hier am höchsten ist. Gleichzeitig schirmen diese Ladungen das Potential gegenüber der Lösung ab, wodurch die Anziehungskräfte geringer werden und somit auch die Konzentration der Ionen mit zunehmenden Abstand zur Elektrode abnimmt. In Abbildung 2.8 ist der Potentialverlauf ϕ durch die Elektrochemische Doppelschicht für $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHFP [67] in THF ($\epsilon_r = 7.43$ [68]) bei verschiedenen angelegten Elektrodenpotentialen ϕ_0 dargestellt. Die Berechnung er-

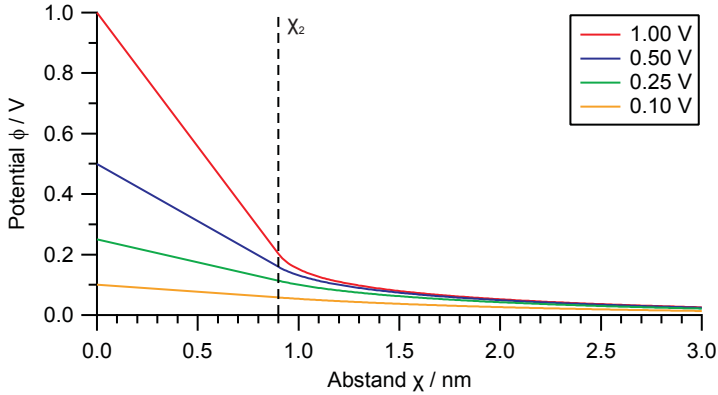


Abbildung 2.8: Potentialverlauf in der Elektrochemischen Doppelschicht für eine positiv geladene Elektrode bei unterschiedlichen angelegten Potentialen ϕ_0 . Die Berechnung erfolgte für ein System aus $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHFP in THF wie im Text angegeben.

folgte durch umstellen von Formel 2.13 [57]. Der Abstand χ_2 der OHP wurde über die Radien des PF_6^- Anions und eines THF Moleküls abgeschätzt [69, 70].

$$\frac{\tanh\left(\frac{ze\phi}{4k_{\text{B}}T}\right)}{\tanh\left(\frac{ze\phi_0}{4k_{\text{B}}T}\right)} = e^{-\kappa(\chi-\chi_2)} \quad (2.13)$$

$$\text{mit } \kappa = \sqrt{\frac{2z^2e^2c_0N_{\text{a}}}{\epsilon_0\epsilon_{\text{r}}k_{\text{B}}T}} \quad (2.14)$$

Hierbei ist z die Ionenladung, e die Elementarladung, c_0 die Konzentration des Elektrolyten, N_{a} die Avogadro-Konstante, k_{B} die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Bei hohen Potentialen zeigt sich, dass der Hauptteil vom Potential innerhalb der OHP abfällt, wohingegen bei niedrigen Potentialen der Abfall innerhalb der Diffusen Schicht größeren Einfluss gewinnt. Der Potentialverlauf zeigt gleichzeitig welches Potential auf ein Molekül in Lösung wirkt, wenn es sich der Elektrode auf Abstand χ angenähert hat. Der Kehrwert von κ (Formel 2.14) hat die Dimension einer Länge und wird als *Debye-Länge* bezeichnet [60]. Diese ist Abhängig von der Konzentration der Lösung und gibt an, ab welchem Abstand das angelegte Potential auf $1/e$

Tabelle 2.1: Übersicht über die berechneten Doppelschicht Kapazitäten für die in Abbildung 2.8 dargestellte Potentialverläufe ausgehend von ϕ_0 .

ϕ_0 / V	$C_H / \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_{\text{diff}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_D / \mu\text{F cm}^{-2}$
1	7,3	114	6,9
0,5	7,3	49	6,4
0,25	7,3	20	5,4
0,1	7,3	7,4	3,7

seines Anfangswerts abgefallen ist. Mit den in Abbildung 2.8 angegebenen Parametern ergibt sich für die *Debye-Länge* ein Wert von 1,5 nm.

Die Formel zur Berechnung der Doppelschichtkapazität C_D für den allgemeinen Fall eines symmetrischen Elektrolyten mit Konzentration c_0 und Ionenladung z ist in Formel 2.15 angegeben. ϕ_2 ist das Potential im Abstand χ_2 von der Elektrodenoberfläche [57].

$$\frac{1}{C_D} = \frac{\chi_2}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{1}{\sqrt{\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r z^2 e^2 c_0 N_a}{2 k_B T}} \cdot \cosh \frac{ze \phi_2}{2 k_B T}} \quad (2.15)$$

Für die in Abbildung 2.8 dargestellten Fälle ergibt sich für C_H immer ein Wert von $7,3 \mu\text{F cm}^{-2}$. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht aller berechneten Kapazitäten.

2.3.3 Quantenkapazität von Kohlenstoffnanoröhren

Das im vorherigen Kapitel 2.3.2 dargestellte Modell der elektrochemischen Doppelschicht ist dazu geeignet, den Potentialabfall an einer Metallelektrode mit direkten Kontakt zum Elektrolyt zu beschreiben. Für den in dieser Arbeit untersuchten Fall von an der Elektrode fixierten, halbleitenden SWNTs (siehe Probenpräparation Kapitel 4.3) muss das Modell angepasst werden. Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, folgt nun auf die Elektrodenoberfläche zuerst eine Schicht SWNTs, bevor das Lösungsmittel mit den Elektrolytionen beginnt. Hierdurch geht die Kapazität der SWNTs, C_q , als zusätzlicher Term in die Gesamtkapazität C_{ges} des Systems ein (siehe Gleichung 2.16) [71, 72]. Dieses einfache Modell geht davon aus, dass die Elektrodenoberfläche vollständig von SWNTs bedeckt ist, und der Elektrolyt nicht in diesen SWNT-

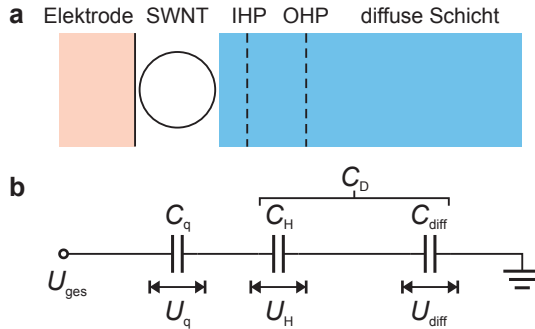


Abbildung 2.9: Modell für die elektrochemische Doppelschicht unter Berücksichtigung von an der Elektrodenoberfläche fixierten, halbleitenden SWNTs. a) Querschnitt durch die elektrochemische Doppelschicht. b) Äquivalenzschaltkreis mit Angabe der einzelnen Kapazitäten und den daran abfallenden Spannungen, welche zur Beschreibung der Doppelschicht notwendig sind.

Film eindringen kann.

$$\frac{1}{C_{\text{ges}}} = \frac{1}{C_D} + \frac{1}{C_q} \quad (2.16)$$

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, treten in SWNTs verschiedene quantenmechanische Effekte auf, welche auch Einfluss auf deren Kapazität nehmen [73]. Die Kapazität C_q wird daher auch als Quantenkapazität bezeichnet. Sie beschreibt die Änderung der Ladung Q im System bei Variation des Fermi-Niveaus E_F und entspricht somit der Zustandsdichte:

$$C_q = \frac{\delta Q}{\delta E_F} \quad (2.17)$$

Gegenüber einer Metall-Elektrode besitzen SWNTs eine niedrige und ungleichmäßig verteilte Zustandsdichte, wodurch der Potentialabfall U_q an C_q und die damit übertragenen Ladungen zu einer Änderung des Fermi-Niveaus führen. Im Metall bleibt das Fermi-Niveau im Bezug zu den Bandkanten fixiert, und die komplette Bandstruktur wird verschoben [72]. Der Zusammenhang zwischen dem Potentialabfall U_q und der Änderung des Fermi Niveaus ΔE_F ist in Formel 2.18 dargestellt [71].

$$U_q = \frac{\Delta E_F}{e} \quad (2.18)$$

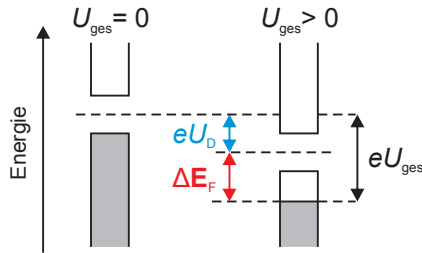


Abbildung 2.10: Änderung des Fermi-Niveaus in SWNTs sowie Verschiebung der Bandstruktur nach Anlegen einer externen Spannung U_{ges} . Grau entspricht besetzten Zuständen, weiß unbesetzten. (nach [71])

Welcher Anteil der angelegten Gesamtspannung U_{ges} zu einer Änderung von E_F führt, ist abhängig von der Größe der beteiligten Kapazitäten. Aus der Formel für den Spannungsabfall an einer Kapazität in einer Reihenschaltung von Kondensatoren ergibt sich:

$$U_q = U_{\text{ges}} \cdot \frac{C_D}{C_D + C_q} \quad (2.19)$$

Halbleitende SWNTs besitzen eine Bandlücke, innerhalb der die Zustandsdichte Null ist. Somit ist auch die Quantenkapazität C_q hier Null [73]. Das bedeutet, dass jegliches angelegte Potential zwischen Elektrode und Lösung an der SWNT abfällt, solange sich das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke befindet. Mit Erreichen der Van-Hove-Singularitäten steigt die Quantenkapazität an, und das Potential fällt anteilsweise in SWNT oder Doppelschicht ab (siehe Abbildung 2.10). Für eine (16,8)-SWNT mit einem Durchmesser von 1,67 nm wurde für C_q ein Wert von $82 \text{ aF} \mu\text{m}^{-1}$ innerhalb des ersten Subbandes gemessen [74]. Bezieht man diesen Wert auf die Fläche der SWNT in Kontakt mit dem Elektrolyt, so erhält man einen Wert von $4,9 \mu\text{F cm}^{-2}$. Verglichen mit den in Tabelle 2.1 berechneten Doppelschichtkapazitäten befindet sich die Quantenkapazität im selben Größenbereich, sodass weiterhin ein Großteil des Potential zur Änderung des Fermi-Niveaus der SWNT führt. Allerdings weichen berechnete oder gemessene Werte für die Quantenkapazität von SWNTs in der Literatur teils stark voneinander ab [72, 73, 74, 75].

2.3.4 Spektroelektrochemie

Eine der zentralen Messmethoden dieser Arbeit ist die Absorptions- und Photolumineszenz-Spektroelektrochemie. Unter Spektroelektrochemie versteht man die Kombination von spektroskopischen Messmethoden mit der elektrochemischen Änderung der Probe. Allgemein wird über ein angelegtes Potential der Redoxzustand der zu untersuchenden Substanz beeinflusst und die damit eingehenden Änderungen im Spektrum der jeweiligen Messmethode untersucht. Diese Kopplung von zwei oder mehr Messmethoden bietet Vorteile gegenüber den Einzelmethoden. So kann durch Kontrolle der übertragenen Ladungen eine genau definierte Menge der Substanz umgesetzt oder gezielt Zwischenprodukte untersucht werden [76]. Die spektroskopischen Methoden ermöglichen es zudem die erzeugten Substanzen eindeutig zu identifizieren. Die untersuchte Reaktion kann hierbei sowohl Nahe der Elektrode innerhalb der Lösung stattfinden, als auch direkt auf der Elektrodenoberfläche ablaufen.

Neben der bereits genannten Kombination von UV-Vis-NIR-Spektroskopie sowie Photolumineszenzmessung mit Elektrochemie gibt es eine Vielzahl weiterer Messmethoden wie zum Beispiel Raman [77], NMR [78] oder EPR [79]. Für weitere Methoden, sowie für Informationen zur praktischen Umsetzung, sind dem interessierten Leser die Übersichtskapitel in den angegebenen Fachbüchern [57, 58, 76] ans Herz gelegt. Im Folgenden soll nur kurz auf das Beispiel der Absorptionsspektroskopie für den Fall einer klassischen Redoxreaktion eingegangen werden.

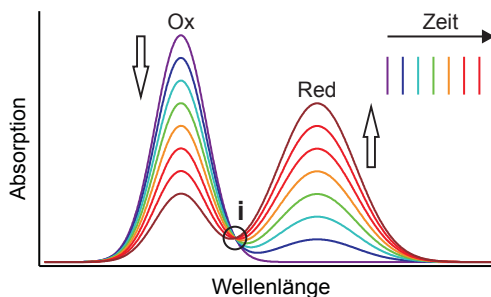


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Absorptionsspektren für die mit der Zeit fortschreitende Umwandlung einer oxidierten Spezies (Ox) zur reduzierten Spezies (Red). Der isosbestische Punkt *i* zeigt die Wellenlänge, an der sich die Absorption nicht ändert.

Betrachtet man die elektrochemische Umwandlung eines Moleküls, wie in Gleichung 2.3 (Seite 15) dargestellt, so erwartet man für die gemessenen Absorptionsspektren ein Verhalten wie in Abbildung 2.11 skizziert. Voraussetzung ist, dass sowohl oxidierte wie auch reduzierte Spezies Licht im untersuchten Wellenlängenbereich absorbieren. Mit zunehmender Anzahl übertragener Ladungen nimmt das Signal der oxidierten Spezies ab und das der reduzierten zu. Weiterhin ist häufig die Ausbildung eines isobestischen Punktes zu beobachten. Dieser Punkt zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Gesamtintensität der Absorption bei dieser Wellenlänge nicht ändert. Notwendig hierfür ist, dass die Summe der Extinktionskoeffizienten der Edukte (e) und Produkte (p) einer Reaktion am isobestischen Punkt gleich groß sind [59]:

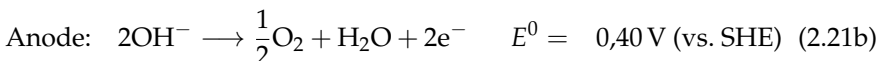
$$\sum_e \epsilon_e(\lambda) = \sum_p \epsilon_p(\lambda) \quad (2.20)$$

Das Auftreten eines isobestischen Punktes bedeutet somit nicht automatisch, dass eine 1:1 Umwandlung zwischen zwei Spezies vorliegt, sondern nur, dass sich die Stöchiometrie der Reaktion über den beobachteten Zeitraum nicht ändert [59]. So lassen sich auch für komplexe Reaktionen mit mehreren Edukten und Produkten Punkte finden, wo die Beziehung aus Formel 2.20 gültig ist.

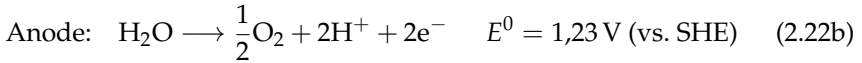
2.3.5 Elektrolyse von Wasser

Eine wichtige Anwendung der Elektrochemie ist die elektrochemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Hierbei wird elektrische Energie in einen chemischen Energieträger, Wasserstoff, umgewandelt. Dieser findet Einsatz in Brennstoffzellen und wird als ein möglicher Energieträger der Zukunft diskutiert [18].

Bei einer Elektrolyse handelt es sich immer um einen nicht spontan ablaufenden Prozess, sodass eine externe Spannung an die Elektroden angelegt werden muss, damit die gewünschte Reaktion eintritt. Die Elektrodenprozesse sind im Falle der Wasserspaltung abhängig vom pH-Wert der Lösung [19, 80]. Die im Basischen ablaufenden Redoxreaktionen sind zusammen mit ihren Standardelektrodenpotentialen in folgenden Gleichungen angegeben [19]:

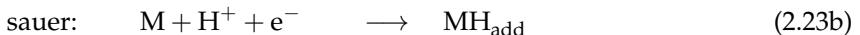


Im sauren Bereich oder bei neutralem pH-Wert finden an den Elektroden stattdessen folgende Reaktionen statt [19]:

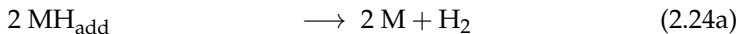


In beiden Fällen beträgt die Standardzellspannung $-1,23 \text{ V}$ und die Gesamtreaktion ist identisch. Somit muss mindestens eine Spannung von $1,23 \text{ V}$ angelegt werden, damit die Wasserspaltung stattfindet. Wie in Kapitel 2.3.1 bereits diskutiert wird zusätzlich zur dieser theoretischen Zellspannung eine Überspannung benötigt. Um diese Überspannung klein zu halten, ist der Einsatz von Katalysatoren sowie hoch leitfähigen Elektrolytlösungen angebracht. Auch das Zelldesign und die weitere technische Umsetzung des Verfahrens bieten Raum für eine Vielzahl von Optimierungsmöglichkeiten [19, 80, 81]. Die großtechnische Produktion von Wasserstoff erfolgt überwiegend durch alkalische Elektrolyse mit Kaliumhydroxid als Elektrolyt und Nickel-Elektroden [82]. Die angelegte Spannung liegt bei $1,8\text{--}2,0 \text{ V}$ [19].

Im Folgenden wird näher auf den Mechanismus der Reaktionen an der Elektrodenoberfläche eingegangen. Die Wasserstoffentwicklung an der Kathode (siehe Gleichung 2.21a und 2.22a) läuft in zwei Schritten ab [19, 60, 80]. Im *Volmer-Schritt* findet die Anlagerung eines Wasserstoffatoms an eine Adsorptionsstelle des Elektrodenmaterials M statt. Erneut muss hierbei zwischen basischer und saurer Umgebung unterschieden werden [80]:



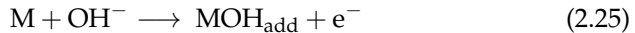
Im zweiten Schritt kommt es zur Bildung von H_2 und dessen Desorption von der Elektrode. Hierbei wird zwischen zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen unterschieden [80]:



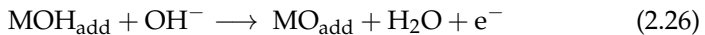
Gleichung 2.24a zeigt die *Tafel-Reaktion*, welche unabhängig vom pH-Wert der Lösung immer gleich abläuft. Hierbei handelt es sich um eine chemische Desorption [19]. Bei der *Heyrovsky-Reaktion* in Gleichung 2.24b und 2.24c wird erneut zwischen saurem und basischem Elektrolyt unterschieden [80]. Der Prozess wird als elektrochemische Desorption bezeichnet [19].

Ob die Gesamtreaktion über die Kombination von *Volmer-Tafel* oder *Volmer-Heyrovsky* abläuft, hängt sowohl vom Material der Elektrode als auch von der angelegten Überspannung ab [19, 60]. Der jeweils geschwindigkeitsbestimmende Schritt entscheidet, welcher Mechanismus bevorzugt stattfindet. Wie gut ein Material als Elektrode für die Wasserstoffentwicklung geeignet ist, wird häufig über die Bindungsenergie zwischen Oberfläche und Wasserstoff vorhergesagt [19, 60, 83]. Eine starke M-H Bindung führt zu einem schnellen *Volmer-Schritt*, aber gleichzeitig wirkt sich eine zu starke Bindung negativ auf die *Tafel-* oder *Heyrovsky-Reaktion* aus. Man erwartet somit für die Auftragung von Reaktionsgeschwindigkeit gegen Stärke der M-H Bindung – ein sogenanntes *Volcano-Diagramm* [83] – ein Maximum bei optimaler Bindungsstärke. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Bildung von Oxiden sowie unterschiedliche Adsorptionsstellen auf der Oberfläche einen starken Einfluss haben [60, 84].

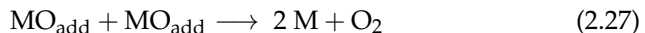
Der Reaktionsmechanismus für die Sauerstoffentwicklung an der Kathode (siehe Gleichung 2.21b und 2.22b) ist weniger gut verstanden als der Mechanismus der Wasserstoffentwicklung [19]. Wahrscheinlich umfasst der Gesamtprozess eine Vielzahl von Einzelschritten und ist zudem stark vom Elektrodenmaterial abhängig [85, 86, 87, 88, 89]. Ein häufig vorgeschlagener Mechanismus geht von der Anlagerung eines Hydroxidions an die Elektrodenoberfläche M als ersten Schritt aus [19]:



Die Abspaltung des Wasserstoffatoms vom gebundenen Hydroxid findet wahrscheinlich durch eine Reaktion mit einem freien Hydroxidion statt [19]:



Im letzten Schritt kommt es, analog zur *Tafel-Reaktion* (Gleichung 2.24a), zur Kombination von zwei gebundenen Sauerstoffatomen und zur Desorption eines Sauerstoffmoleküls [19]:



Es sind aber auch Reaktionsmechanismen unter Ausbildung von Peroxiden oder der Einfluss von Oxidgruppen auf der Elektrodenoberfläche postuliert worden [87, 88].

Um die Effizienz von unterschiedlichen Elektrolysezellen vergleichen zu können, ist es hilfreich die Thermodynamik der Reaktion näher zu betrachten. Die Änderung der Freien Enthalpie ΔG der Reaktion von Wasser zu

Wasserstoff und Sauerstoff setzt sich aus der Änderung der Enthalpie ΔH und Entropie ΔS zusammen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.28)$$

Unter Standardbedingungen (1 bar, 298,15 K) beträgt ΔH 285,8 kJ mol⁻¹ und ΔS 163,14 J mol⁻¹ K⁻¹ [68]. Daraus errechnet sich ΔG zu 237,1 kJ mol⁻¹. Die Freie Enthalpie ΔG hängt mit der Zellspannung U_{Zelle} wie folgt zusammen:

$$\Delta G = -nFU_{\text{Zelle}} \quad (2.29)$$

n ist hierbei die Zahl der übertragenen Elektronen. Um die Reaktion durchführen zu können, muss somit eine externe Spannung angelegt werden, deren Betrag mindestens der Standardzellspannung von -1,23 V entspricht. Über das Verhältnis dieser Mindestspannung und der tatsächlich angelegten Zellspannung U_{Zelle} kann die Faraday Effizienz $\text{Eff}_{\text{Faraday}}$ der Elektrolysezelle berechnet werden [19]:

$$\text{Eff}_{\text{Faraday}} = \frac{1,23 \text{ V}}{U_{\text{Zelle}}} \quad (2.30)$$

Für industrielle Elektrolyseanlagen mit Spannungen von 1,8–2,0 V erhält man eine Faraday Effizienz von 60–70 %. Die Faraday Effizienz berücksichtigt allerdings nur die elektrische Energie, welche neben der thermischen Energie von $T\Delta S$ zusätzlich zugeführt werden muss. Betrachtet man die Elektrolysezelle von der Umgebung entkoppelt, so kann die thermische Effizienz bestimmt werden [19]:

$$\text{Eff}_{\text{thermisch}} = \frac{1,48 \text{ V}}{U_{\text{Zelle}}} \quad (2.31)$$

Die Standardzellspannung wird hierbei durch die *Thermoneutrale Spannung* von 1,48 V ersetzt. Dies ist die Spannung, die mindestens zugeführt werden muss, damit die Elektrolyse ohne Austausch von Wärme mit der Umgebung stattfinden kann.

Die in Gleichung 2.30 und 2.31 angegebenen Effizienzen sagen allerdings nur etwas über die effektive Nutzung der elektrischen Energie aus. Die Menge des produzierten Wasserstoffs V_{H_2} pro Zeit t wird nicht berücksichtigt. Eine in der Praxis daher nützlichere Betrachtung ist die Produktionseffizienz $\text{Eff}_{\text{Produktion}}$ [19]:

$$\text{Eff}_{\text{Produktion}} = \frac{-V_{\text{H}_2}}{I U_{\text{Zelle}} t} \quad (2.32)$$

Hiermit kann eine Aussage darüber getroffen werden, wie viel Energie für die Produktion eines bestimmten Volumens an Wasserstoff benötigt wird.

3 Methoden und Geräte

Im folgenden Kapitel werden alle im Laufe dieser Arbeit angewendeten Methoden und die dafür verwendeten Geräte vorgestellt. Etablierte Standardmethoden und der Aufbau von üblichen Laborgeräten werden nur knapp angesprochen. Das Hauptaugenmerk liegt in der Beschreibung der im Zuge dieser Arbeit neu entwickelten und realisierten Messaufbauten.

3.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie diente als Hauptmethode zur Charakterisierung der hergestellten SWNT- und TMD-Lösungen und Filme. Alle Messungen wurden an einem *Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrophotometer* der Firma *Varian* durchgeführt. Das Gerät wurde über die zugehörige *Cary WinUV* Software (Version 3.00) angesteuert. Die Auflösung betrug 1 nm bei einer Integrationszeit von 0,1 s pro Messpunkt. Lösungen wurden in einer Küvette mit Schichtdicke 1 cm (Typ 105.250-QS, *Hellma Analytics*) vermessen. Filme auf Glas oder ITO beschichteten Objektträgern wurden mit Hilfe einer extra Halterung im Strahlengang positioniert.

3.2 Elektrochemische Zellen

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Zellen für die (spectro-) elektrochemischen Messungen verwendet. Sie unterscheiden sich sowohl in der Art der verwendeten Küvette, sowie auch in den eingesetzten Elektroden. Die folgenden Abschnitte beschreiben ihren Aufbau, sowie die Messkammer, die für alle elektrochemischen Messungen verwendet wurde.

Abbildung 3.1 zeigt die elektrochemische Zelle auf Basis einer Quarzglas Küvette (Typ EF-1362, *Bioanalytical Systems, Inc.*). Die Arbeitselektrode besteht aus einem Platingitter und die Gegenelektrode aus einem Platindraht. Als Referenzelektrode wurde ein weiterer Platindraht durch eine Bohrung im Teflondeckel eingebracht (nicht abgebildet). Die Schichtdicke der Küvette beträgt 0,5 mm. Die Küvette besitzt im UV-Bereich eine hohe Transmission, sodass Absorptionsmessungen der S_3 -Übergänge von (6,5)-SWNTs möglich

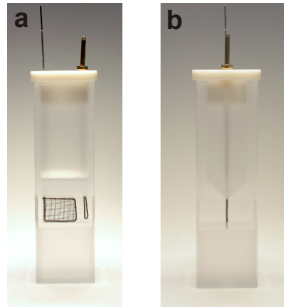


Abbildung 3.1: Front (a) und Seitenansicht (b) der Quarzglasdünnschichtküvette mit Platingitterelektrode sowie Platingenelektrode.

sind. Die Nanorohrprobe kann entweder als Lösung zugegeben oder direkt als Film auf die Arbeitselektrode aufgebracht werden.

Die zweite Art von Messzelle ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Als Basis wurde eine Küvette aus Optischen Spezialglas mit einer Schichtdicke von 1,0 cm (Typ 100-OS, *Hellma Analytics*) verwendet. Die Arbeitselektrode besteht aus einem mit ITO beschichteten Objektträger (*Diamond Coatings*, 15–30 Ω/\square), welcher passend zugeschnitten wurde. Als Gegenelektrode diente ein Silberdraht und als Referenz wurde erneut ein Platindraht verwendet. Alle Elektroden wurden durch den Teflondeckel in ihrer Position fixiert. Der für Absorptionsmessungen verfügbare Wellenlängenbereich ist durch die Absorption von ITO im UV-Bereich auf $\lambda \geq 400$ nm eingeschränkt. Die zu untersuchenden Nanoröhren wurden als Film auf den Objektträger aufgebracht.

Alle elektrochemischen Messungen wurden unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in der in Abbildung 3.3 dargestellten Kammer durchgeführt. Die Kammer verfügt über zwei optische Fenster (NBK7, Saphir, *Thorlabs*) für Absorptionsmessungen in Transmission. Die Küvettenhalterung befindet sich nahe des Austrittsfensters, welches zudem größer gewählt wurde, um Photolumineszenzmessungen mit seitlicher Anregung zu ermöglichen. An Deckel und Seitenwand befinden sich je ein Hahn mit Anschluss für Vakuumpumpe bzw. Schutzgas. Auf der Seite ist zudem eine vakuumdichte elektrische Durchführung mit internen Anschlüssen für die Elektroden eingebracht. Die Kammer ist höhenverstellbar auf einer Bodenplatte montiert.



Abbildung 3.2: a) Elektrochemische Zelle mit ITO-Arbeits- und Silber-Gegenelektrode (links) und Platin-Referenz (Mitte). b) ITO beschichteter Objektträger mit aufgebrachtem (6,5)-SWNT-Film.

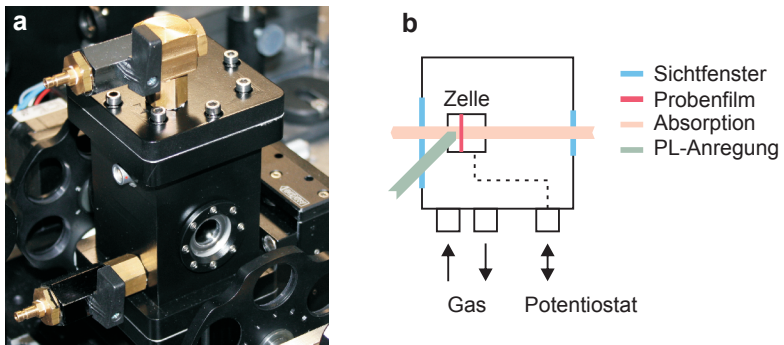


Abbildung 3.3: Kammer für die Durchführung von elektrochemischen Messungen unter Wasser- und Sauerstoffausschluss. a) Photo der Kammer, b) schematische Draufsicht der Kammer.

3.3 Elektrolysezelle

Das Design der Elektrolysezelle für die Wasserspaltung mit SWNT-Elektroden orientierte sich an einem von *Das et al.* veröffentlichten Aufbau [20]. Die Zelle wurde vollständig aus Teflon gefertigt und besitzt eine 0,5 cm² große seitliche Öffnung mit eingelassenem Dichtungsring. Im Deckel befinden sich Öffnungen für eine Platin-Gegenelektrode mit 1 cm² aktiver Oberfläche sowie für eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl). Die Arbeitselektrode bestand aus den zu untersuchenden SWNT-Filmen auf einer gasdurchlässigen Teflonmembran. Diese Membran wurde mit einem Block aus Polymethylmethacrylat (PMMA) an die seitliche Öffnung der Zelle angepresst. Der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode beträgt 2,7 cm. Die Verbindung des SWNT-Films mit dem Potentiostaten erfolgte über eine dünne Metallfolie, die außerhalb der vom Elektrolyt benutzbaren Oberfläche mit dem SWNT-Film überlappte. Abbildung 3.4 zeigt ein Photo der Zelle im messbereiten Zustand sowie eine schematische Zeichnung zur Position des SWNT-Films an der Zelle. Die Elektrolyse sowie alle weiteren Messverfahren wurden mit einem *SP-50* Potentiostat der Firma *Bio-Logic SAS* und der zugehörigen *EC-Lab* Software durchgeführt.

3.4 Vierpunktmessung

Der Flächenwiderstand der SWNT-Filme für die Wasserspaltung wurde mit einem selbst gebauten Messgerät über die Vierpunktmethode bestimmt. Hierbei handelte es sich um einen Messkopf mit vier gefederten Messspitzen, die mittels eines Verschiebetisches auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe aufgedrückt werden (siehe Abbildung 3.5). Die Messspitzen sind im Abstand von 2 mm zueinander angeordnet. Die Messung selbst erfolgte mit dem bereits zuvor erwähnten *SP-50* Potentiostaten.

Das Messprinzip entspricht der Vier-Leiter-Messung. Hierbei fließt zwischen den äußeren Kontakten ein exakt definierter Strom I und die inneren Kontakte messen den in der Probe abfallenden Potentialunterschied U . Der Flächenwiderstand ρ_{\square} des untersuchten Films kann über Formel 3.1 berechnet werden.

$$\rho_{\square} = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (3.1)$$

Der angelegte Strom betrug 1 oder 2 mA.

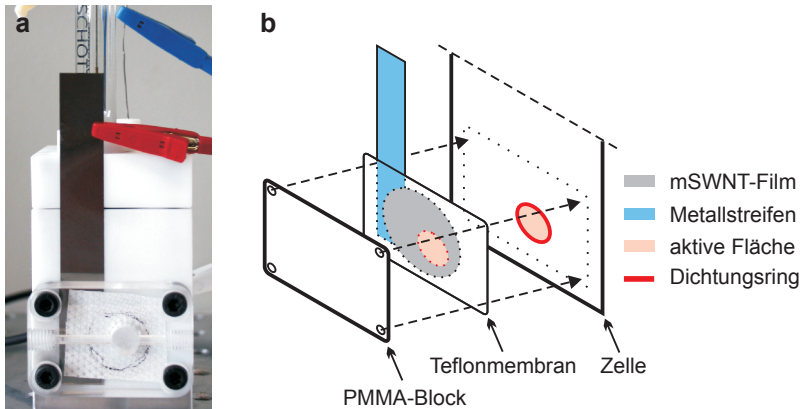


Abbildung 3.4: a) Photo der Elektrolysezelle im messbereiten Zustand mit SWNT-Film als Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode und Ag/AgCl-Referenzelektrode. b) Schematische Darstellung der Anordnung der SWNT-Elektrode an der Zelle.

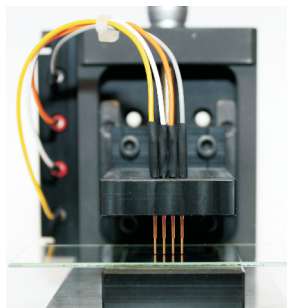


Abbildung 3.5: Messgerät zur Bestimmung des Flächenwiderstands von SWNT-Filmen mittels der Vierpunktmethode.

3.5 Zyklovoltammetrie

Um den verfügbaren Potentialbereich der verwendeten Elektrolytlösungen zu bestimmen oder um den Messbereich der spektroelektrochemischen Messungen einzugrenzen, wurde die Methode der Zyklovoltammetrie angewandt. Hierzu wurde der bereits genannte *SP-50* Potentiostat und die zugehörige *EC-Lab* Software eingesetzt. Die Zyklovoltammetrie basiert auf der zyklischen Variation des angelegten Potentials mit definierter Geschwindigkeit und der gleichzeitigen Detektion des daraus resultierenden Stromflusses. Elektrochemische Reaktionen zeigen sich im resultierenden Zyklovoltammogramm als positive (Oxidation) oder negative (Reduktion) Änderung des Stromflusses. Für ein-Elektronen Redoxprozesse in Molekülen kann das Redoxpotential der Reaktion (vgl. Kapitel 2.3.1) über das Oxidations- und Reduktionspotential an den jeweiligen Maxima bestimmt werden [57]. Im Falle von SWNTs wird aufgrund der hohen Zustandsdichte an der Kante des Valenz- bzw. Leitungsbandes und der undefinierten Anzahl an übertragenen Elektronen nur ein kontinuierlicher Anstieg, beziehungsweise Abfall im Stromfluss beobachtet. Hierüber kann nur eine ungefähre Auskunft über die Lage der Energieniveaus getroffen werden.

3.6 Spektroelektrochemie

Im Zuge dieser Arbeit wurden Absorptionsmessungen sowie kombinierte Absorptions- und Photolumineszenzmessungen unter elektrochemischer Potentialkontrolle durchgeführt. Die hierfür verwendeten experimentellen Aufbauten werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben. Weitere Informationen zur Methode finden sich in Kapitel 2.3.4.

3.6.1 Absorptionsmessung

Für Absorptionsmessungen unter elektrochemischer Potentialkontrolle wurde die in Abschnitt 3.2 beschriebene Messkammer im Strahlengang des *Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrophotometer* (siehe Abschnitt 3.1) positioniert. Die Potentialkontrolle erfolgte über einen *EG&G Model 363 Potentiostat*, welcher über eine selbst geschriebene LabView Software angesteuert wurde. Die Absorptionsmessung erfolgte über die zum Spektrometer gehörende Software.

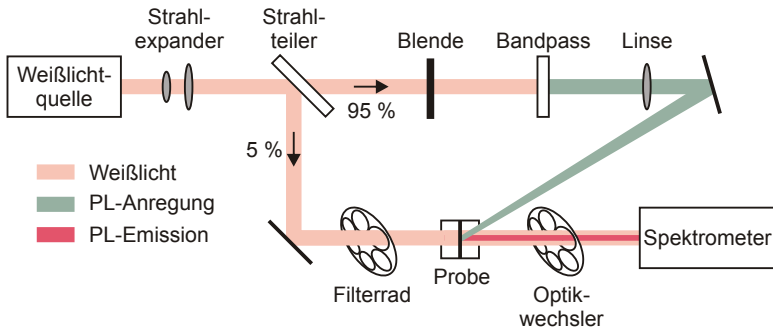


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus für simultane Messung von Absorption und Photolumineszenz unter elektrochemischer Kontrolle.

3.6.2 Absorptions- und Photolumineszenzmessung

Die Kombination von Absorptions- und Photolumineszenzmessung wurde über einen eigenständig entwickelten optischen Aufbau realisiert. Abbildung 3.6 zeigt eine schematische Darstellung desselben. Um sowohl Absorptionsmessungen über einen größeren Wellenlängenbereich durchführen zu können, und um genug Leistung für die Photolumineszenzanregung zur Verfügung zu haben, wurde eine Superkontinuumweißlichtquelle (*SuperK EXTREME EXR-15, NKT Photonics*) eingesetzt. Diese verfügt über einen Faserausgang mit Kollimator, von wo aus der Strahl über die Kombination einer Zerstreungs- und Sammellinse um den Faktor 6,25 aufgeweitet wurde. Dies war notwendig, um die Strahlungsintensität pro Fläche zu verringern und damit die folgenden optischen Filter vor Beschädigung zu schützen. Der Strahl wurde anschließend im Verhältnis 5 zu 95 aufgeteilt, wobei der schwächere Anteil des Lichts für die Absorptionsmessung in Transmission verwendet wurde, und der Rest für die Photolumineszenzanregung zur Verfügung stand. Beide Strahlengänge konnten über Blenden blockiert werden. Für Absorptionsmessungen wurden über ein Filterrad je nach Wellenlängenbereich verschiedene OD oder Bandpassfilter ausgewählt. Das Anregungslicht für die Photolumineszenzmessung wurde über einen Bandpass (FGB39, 360–580 nm, *Thorlabs*) ausgewählt und über eine Linse von der Rückseite auf die Probe fokussiert. Bei der Absorptionsmessung wurde das transmittierte Licht über Spiegel in das Spektrometer (*Shamrock 303i, Andor*)

geleitet, und je nach Wellenlängenbereich mit einer Si-CCD Kamera (*Newton DU920P OE, Andor*) oder einer InGaAs-Zeile (*iDus DU491A, Andor*) detektiert. Für die Photolumineszenzmessung konnte mit einem Optikwechsler eine Sammellinse in den Strahlengang eingeführt werden, um das Emissionslicht zu sammeln und zu kollimieren, bevor es zum Spektrometer weitergeleitet wurde. Das verwendete Optische Gitter wurde bei jeder Messung an den Untersuchten Wellenlängenbereich angepasst. Hierzu standen zwei 300 Linien/mm Gitter zur Auswahl mit Designwellenlängen von 500 nm beziehungsweise 1200 nm. Alle Geräte des Messaufbaus konnte digital angesteuert werden. Die Messung und Datenerfassung erfolgte mit Hilfe eines selbst geschriebenen *LabView 2012* Programms.

3.7 Sonstige Geräte und Methoden

Neben den oben beschriebenen Geräten und Methoden wurden weitere übliche Laborgeräte und Materialien eingesetzt.

Sofern nicht anders angegeben, wurden sämtliche Chemikalien und Lösungsmittel über die Chemikalienausgabe der *Universität Würzburg* in den dort angebotenen Reinheitsgraden bezogen.

Zentrifugation von Nanorohrproben zur Abtrennung von ungelösten Aggregaten erfolgte mit einer Tischzentrifuge vom Typ *Heraeus Biofuge 15* mit den in der Durchführung angegebenen Umdrehungen pro Minute.

Die Datenauswertung erfolgte vollständig mit dem Programm *Igor Pro* (Version 6.x) der Firma *WaveMetrics*. Hierbei wurden neben den eingebauten Prozeduren weitere selbstgeschriebene Makros zur Datenerfassung und Analyse eingesetzt.

4 Durchführung

Im folgenden Kapitel wird das experimentelle Vorgehen bei der Präparation der Proben und den Messungen beschrieben. Die dafür verwendeten Geräte sind, soweit nicht anders angegeben, im Kapitel 3 beschrieben.

4.1 Herstellung von Suspensionen aus halbleitenden SWNTs

Bei den hergestellten Suspensionen mit einem Hauptanteil an halbleitenden SWNTs muss zwischen zwei Arten unterschieden werden. In einem Fall war das Ziel eine chiral möglichst homogene Probe aus (6,5) oder (7,5)-SWNTs zu erhalten. Im anderen Fall sollten SWNTs mit unterschiedlicher Chiralität und Durchmesser stabilisiert werden. In beiden Fällen wurden Polymere zur selektiven Stabilisierung der SWNTs in organischem Lösungsmittel (Toluol) eingesetzt. Die Wahl des jeweiligen Polymers basiert hierbei auf Arbeiten von *Nish et al.* [90] und *Ozawa et al.* [91].

Für die Präparation der (6,5)-SWNT Suspensionen wurden 1,0 mg des Polymers Poly[(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-Bipyridin] (PFO-BPy, *American Dye Source*) und 0,5 mg CoMoCAT SWNTs (*SWeNT SG 65, Southwest Nano Technologies Inc.*) pro 1,0 mL Toluol eingesetzt. Eine typische Ansatzgröße umfasste 20–30 mL. Die Lösung wurde 7 h bei Stufe 4 und 50 % Einschalt-dauer mit einem Ultraschalldesintegrator (*Sonifier S-450A, Branson*) mit Horn-aufsatz beschallt. Dabei wurde sie kontinuierlich über ein Eisbad gekühlt, um der Verdunstung des Lösungsmittels entgegenzuwirken. Die erhaltene Suspension wurde 3 min bei 14 000 U/min in einer Tischzentrifuge zentrifugiert, und der Überstand abpipettiert. Von der erhaltenen blau bis lilafarbenen Suspension wurde abschließend ein Absorptionsspektrum zur Bestimmung des Nanorohrgehaltes gemessen.

Für die Herstellung der (7,5)-SWNT Suspension wurden 1,2 mg des Polymers Poly(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO, *Sigma Aldrich*) und 0,5 mg CoMoCAT SWNTs (*SWeNT SG 65, Southwest Nano Technologies Inc.*) pro 1,0 mL Toluol eingesetzt. Das weitere Vorgehen erfolgte analog zur Suspension mit (6,5)-SWNTs.

Die Präparation der polydispersen SWNT Probe, welche im Folgenden als HiPCO-Probe bezeichnet wird, wurde mit 1,0 mg des Polymers Poly(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO, *Sigma Aldrich*) und 0,5 mg HiPCO SWNTs (*HiPcoTM*, *Carbon Nanotechnologies Inc.*) pro 1,0 mL Toluol durchgeführt. Das weitere Vorgehen erfolgte analog zu den vorherigen Suspensionen.

4.2 Herstellung von Suspensionen aus metallischen SWNTs

Die Präparation von wässrigen Suspensionen mit metallischen SWNTs erfolgte ausgehend von SWNT-Rohmaterial, welches über den Prozess der gepulsten Laserverdampfung hergestellt ist. Hierzu wurden je 1,0 mg des Rohmaterials in 1,0 mL einer wässrigen Lösung mit 7,5 mg SDS und 5,0 mg SC versetzt. Die Ansatzgröße betrug typischerweise 30 mL. Die Lösung wurde 5 h bei Stufe 4 und 50 % Einschaltdauer mit einem Ultraschalldesintegrator (*Sonifier S-450A*, *Branson*) mit Hornaufsatz beschallt. Dabei wurde sie kontinuierlich über ein Eisbad gekühlt. Die erhaltene Suspension wurde in einem Zentrifugenröhrchen auf eine 1,5 cm hohe Schicht eines Dichtegradientenmediums (*OptiPrepTM*, *Sigma Aldrich*) geschichtet und 2 h bei 41 000 U/min in einer Ultrazentrifuge (*OptimaTML-90K Ultracentrifuge*, *Beckman Coulter*) zentrifugiert. Anschließend wurde der Überstand abpipettiert und die untersten 2 cm Flüssigkeit im Zentrifugenröhrchen verworfen.

4.3 Präparation von SWNT-Filmen

Die Herstellung von SWNT-Filmen erfolgte ausgehend von den in Kapitel 4.1 und 4.2 hergestellten Suspensionen durch Filtration über Filter aus Zelloseacetat mit 0,1 μm Porengröße (*MF-Millipore VCWP*, *Merck Millipore*). Das verwendete Volumen richtete sich dabei nach der Optischen Dichte der Ausgangslösung sowie nach der gewünschten OD des Films. Üblicherweise wurden 1–2 mL SWNT Suspension verwendet. Der erhaltene Film wurde mit 10 mL Toluol gespült und anschließend an der Luft getrocknet.

Für die Präparation von SWNT-Filmen auf ITO-Elektroden wurde der Filter auf die gewünschte Größe zurechtgeschnitten und mit der Filmseite nach unten auf der Elektrode platziert. Der Filter wurde mit wenigen Tropfen Dichlorbenzol angefeuchtet und mit einer Glasplatte für mehrere Sekunden angepresst. Anschließend wurde die Elektrode mit dem aufgedruckten Film

für 15–30 min in ein Acetonbad gelegt, sodass sich der Filter auflösen konnte. Der zurückbleibende SWNT-Film wurde mit Aceton gespült, bei 80 °C im Ofen getrocknet und anschließend ein Absorptionsspektrum von ihm aufgenommen.

Um SWNT-Filme auf eine Gitterelektrode aus Platin zu übertragen, wurde der Filter zurechtgeschnitten und mit dem Film nach oben zeigend in ein Acetonbad gelegt. Nach 5–10 min löste sich der SWNT-Film und schwamm frei in der Lösung umher. Er wurde nun durch die Gitterelektrode wie durch einen Kescher aus der Lösung gehoben. Nach dem Trocknen an der Luft und im Ofen bei 80 °C war der SWNT-Film auf der Gitterelektrode fixiert.

4.4 Präparation von TMD-Filmen

Die Herstellung von TMD-Filmen erfolgte ausgehend von wässrigen MoS₂ und WS₂ Suspensionen mit Natriumcholat als Dispergierungsadditiv. Diese TMD-Suspensionen wurden von *Claudia Backes (Trinity College Dublin)* zur Verfügung gestellt und wurden wie erhalten verwendet. Um die Alterung der Suspensionen zu verlangsamen, wurden sie im Kühlschrank gelagert.

Die Filmpräparation erfolgte auf einer ITO-Elektrode. Diese wurde mit einer Heizplatte auf 55 °C erwärmt, und die TMD-Suspension aufgetropft. Hierbei wurden typischerweise 3x 30 µL verwendet. Anschließend wurde abgewartet, bis das Lösungsmittel verdampft war. Danach wurde ein Absorptionsspektrum zur Charakterisierung des TMD-Films aufgenommen.

4.5 Präparation von mSWNT-Elektroden

Die Herstellung von mSWNT-Elektroden erfolgte ausgehend von den in Kapitel 4.2 hergestellten Suspensionen durch Filtration über Teflonfilter mit einer Porengröße von 0,22 µm (*Fluoropore FGLP, Merck Millipore*). Die Suspension wurde vor der Filtration durch Zugabe eines identischen Volumens von 1 M Kaliumchloridlösung aggregiert, da ansonsten nur wenige SWNTs vom Filter zurückgehalten werden. Anschließend wurde der Film mit 10 mL Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Üblicherweise wurden 2,0 mL mSWNT-Suspension verwendet.

4.6 Herstellung der Elektrolytlösung

Als Elektrolytlösung für die durchgeführten spektroelektrochemischen Messungen kam eine Lösung aus $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHFP (98 %, *Sigma Aldrich*) in THF zum Einsatz. Das Lösungsmittel war über Kalium getrocknet (*Arbeitskreis Prof. Dr. Lehmann, Universität Würzburg*), und unter Argon auf Molsieb 4 \AA gelagert. Das Leitsalz wurde vor Zugabe des Lösungsmittels für mindestens 24 h bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Die Elektrolytlösung wurde durch Einfrieren, Vakuum anlegen und Auftauen entgast und anschließend unter Argon auf Molsieb 4 \AA gelagert. Die Handhabung der Elektrolytlösung erfolgte unter ständiger Einhaltung einer inerten Schutzgasatmosphäre. Der Wassergehalt der Vorratslösung, sowie der hergestellten Elektrolytlösungen, wurde regelmäßig durch *Karl-Fischer-Titration* (*Arbeitskreis Prof. Dr. Braunschweig, Universität Würzburg*) überprüft. Der gemessene Wassergehalt lag hierbei zwischen 10 ppm und 50 ppm.

4.7 Spektroelektrochemische Messungen an SWNTs

4.7.1 Absorption

Für Absorptionsmessungen unter Potentialkontrolle wurde die in Kapitel 3.2 beschriebene Küvette mit einer Gitterelektrode aus Platin verwendet. Der weitere experimentelle Aufbau ist in Kapitel 3.6.1 beschrieben. Die elektrochemische Zelle samt SWNT-Film wurde am Vortag der geplanten Messung zusammengesetzt und über Nacht bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum ausgeheizt. Die Messkammer wurde, ebenfalls am Vortag der Messung, mit Phosphor-pentoxid bestückt und Vakuum angelegt. Vor der Messung wurden Küvette und Kammer mit Argon geflutet, die Küvette in die Messkammer überführt und die elektrischen Verbindungen zu den Elektroden angeschlossen. Anschließend wurden ungefähr $0,5 \text{ mL}$ Elektrolytlösung zugegeben, die Messkammer fest verschlossen und die Messung begonnen. Während des gesamten Experimentes wurde ein Überdruck von 30 mbar Argon an die Messkammer angelegt, um das Eindringen von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu verhindern. Zu Beginn des Experiments wurde mit Hilfe der Zyklovoltammetrie (siehe Kapitel 3.5) der Potentialbereich der Messung bestimmt. Das Potential wurde, ausgehend von einem Wert nahe der Leerlaufspannung der Zelle, in Schritten von 100 oder 200 mV variiert und nach einer Wartezeit von 2 min das zugehörige Absorptionsspektrum aufgenommen.

4.7.2 Absorption und Photolumineszenz

Für die kombinierten Absorptions- und Photolumineszenzmessungen unter Potentialkontrolle wurde die in Kapitel 3.2 beschriebene Küvette mit ITO-Elektrode verwendet. Der experimentelle Aufbau ist in Kapitel 3.6.2 dargestellt. Die Vorbereitung sowie der Zusammenbau der Messkammer, erfolgten wie im vorherigen Kapitel für die Absorptionsmessung beschrieben. Aufgrund des größeren Volumens der Küvette wurden 1–1,5 mL Elektrolytlösung verwendet. Zu Beginn des Experiments wurde, analog zur Absorptionsmessung, der Potentialbereich der Messung ausgewählt. Außerdem wurden durch Testmessungen bei der Leerlaufspannung die Einstellungen für Anregungsintensität und Integrationszeit bestimmt. Die eigentliche Messreihe erfolgte programmgesteuert in festen Potential- und Zeitabständen. Nach jedem Potentialschritt (100–200 mV) wurde nach Ablauf der Wartezeit (üblicherweise 1–2 min) zuerst die Photolumineszenz und anschließend die Absorption der SWNT-Probe gemessen. Die Absorptionsspektren wurden unter Verwendung des *Lambert-Beer-Gesetzes* aus dem Verhältnis der Intensität des gemessenen Spektrums mit Probe (I) zu dem ohne Probe (I_0), berechnet.

4.8 Messungen an TMD-Proben

Die Durchführung der spektroelektrochemischen Messungen an MoS₂- und WS₂-Filmen orientierte sich an den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messungen an SWNTs. Allerdings wurde für alle Experimente die in Kapitel 3.2 beschriebene Küvette mit ITO-Elektrode verwendet. Zudem wurden keine kombinierten Absorptions- und Photolumineszenzmessungen unter Potentialkontrolle durchgeführt.

Die Absorptionsmessungen fanden wie im Abschnitt 4.7.1 beschrieben an TMD-Filmen statt. Die Photolumineszenzmessung erfolgte an ungeladenen TMD-Suspensionen ohne Potentialkontrolle. Hierzu wurde der in Kapitel 3.6.2 beschriebene Aufbau verwendet, wobei das Anregungslicht mit einem variablen Bandpass (*SuperK VARIA*, *NKT Photonics*) auf 470–490 nm beschränkt wurde. Die Integrationszeit betrug typischerweise 30 s bei einer Spaltbreite von 100 µm.

4.9 Elektrolyse

Die Durchführung der Elektrolyseexperimente entsprach in abgewandelter Form einem von *Das et al.* beschriebenen Vorgehen zur Aktivierung von SWNT-Elektroden [20]. Die verwendete Elektrolysezelle ist in Kapitel 3.3 (Seite 34) beschrieben. Die Präparation der SWNT-Elektroden findet sich in Abschnitt 4.5. Als Elektrolyt wurden 10 mL einer 1 M Schwefelsäure verwendet. Alle im Folgenden angegebenen Potentiale sind auf die verwendete Ag/AgCl-Referenzelektrode bezogen.

Zu Beginn eines Aktivierungsschrittes wurde das Potential der Arbeitselektrode für 1 min auf 0 V eingestellt. Danach folgten 25 Potentialzyklen mit einer Geschwindigkeit von 25 mV s^{-1} von 0 bis $-0,9 \text{ V}$ und zurück. Anschließend wurde ein Zyklovoltammogramm mit 5 mV s^{-1} über den selben Potentialbereich aufgenommen. Die Länge der darauffolgenden Wartezeit zwischen den Aktivierungsschritten war variabel und ist bei der Auswertung angegeben. Während dieser Wartezeit wurde die Zelle vom Potentiostat getrennt und die Referenzelektrode in einer Kaliumchloridlösung gelagert. Vor Beginn eines weiteren Aktivierungsschrittes wurde die Zelle wieder zusammengebaut und der Elektrolyt 30 min mit Argon gespült.

5 Spektroelektrochemische Untersuchung von SWNTs

Die spektroelektrochemische Untersuchung von halbleitenden SWNTs unterschiedlicher Chiralität stellte den Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Besonderer Fokus lag hierbei auf der (6,5)-SWNT. Dadurch, dass es möglich ist quasi monodisperse Suspensionen dieser SWNT herzustellen, konnte der Einfluss von Ladungen auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der (6,5)-SWNT studiert werden, ohne das Signale anderer SWNT-Spezies die Auswertung erschwerten oder verfälschten. Nach einer Übersicht zum bisherigen Stand der Forschung werden daher zuerst die Ergebnisse der Absorptions- sowie Photolumineszenzmessung an (6,5)-SWNTs vorgestellt und das Verhalten von SWNTs unter Ladungseinfluss analysiert. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden mit den Absorptionsmessungen von (7,5)-SWNTs verglichen. Abschließend folgen die Ergebnisse der Messungen an polydispersen HiPCO-SWNT-Proben.

5.1 Stand der Forschung

Elektrochemische Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren, und speziell an halbleitenden SWNTs, reichen bereits mehr als 10 Jahre zurück. Aufgrund der Vielzahl an Veröffentlichungen kann hier nur eine Auswahl vorgestellt werden. Es wird versucht einen Überblick über die verwendeten Methoden sowie die gewonnenen Erkenntnisse zu geben. Für weitere Quellen sei der Leser an folgende Übersichtsartikel verwiesen: [92, 93]. Spektroelektrochemische Messungen, bei denen primär das Verhalten von Trionen untersucht wurde, sind bereits in den Grundlagen in Kapitel 2.1.2 vorgestellt worden.

Im Jahr 2000 veröffentlichten *Barisci et al.* zykelvoltammetrische Messungen an SWNT-Filmen in verschiedenen Elektrolyten [94]. Aus dem selben Jahr stammt auch eine Veröffentlichung von *Kavan et al.*, in der Raman- und Vis-NIR-Spektroskopie an SWNTs unter Potentialeinfluss durchgeführt wurden [95]. Sie beobachteten eine reversible Änderung der Raman-Verschiebung und Intensität der G-Mode sowie eine reversible Änderung der Absorption des S_1 -Exzitons. Diese Effekte wurden über die Verschiebung

des Fermi-Niveaus in das Valenz- oder Leitungsband erklärt. Gerade im Bereich der Ramanspektroskopie wurde eine Vielzahl weiterer Studien an SWNTs durchgeführt, wobei die von *Kavan et al.* beobachteten Effekte bestätigt wurden [77, 96, 97, 98, 99]. Frühe Messungen sind oftmals durch sehr heterogene Proben gekennzeichnet, wodurch Angaben zu den charakteristischen Werten einzelner SWNT-Spezies nur eingeschränkt möglich sind. Dies änderte sich mit fortschreitender Probenqualität. So bestimmten *Kavan et al.* die *Elektrochemische Bandlücke*, der Potentialbereich in dem keine Änderung der Intensität beobachtet wird (siehe Seite 53), für (6,5)-SWNTs aus Ramanmessungen auf circa 1,8 V [97]. Wurde die Abnahme der Ramanintensität anfangs mit der Besetzung der zweiten Van-Hove-Singularitäten, welche zum resonant angeregten S_2 -Übergang gehören, erklärt [95], zeigte sich später, dass das Ramanspektrum bereits bei Verschiebung des Fermi-Niveaus in die ersten Van-Hove-Singularitäten, welche zum S_1 -Übergang gehören, Änderungen aufweist [77, 98, 99]. Als mögliche Ursache hierfür wird die stärkere Interaktion einer geladenen SWNT mit dem Elektrolyt und die daraus resultierende Veränderung der elektronischen Struktur genannt. Eine Verbreiterung der zum resonant angeregten Übergang gehörenden Van-Hove-Singularitäten, und somit eine Abnahme der Resonanz mit zunehmender Ladungsmenge, kann den Rückgang des Signals erklären [98]. Ein vollständiges Bleichen des Raman-Signals tritt hingegen erst nach Ladungsübertragung in die resonant angeregten Zustände auf [77].

Neben der Ramanspektroskopie wurden auch Absorptions- oder Photolumineszenzmessungen unter Potentialkontrolle an SWNTs realisiert. *Frank et al.* führten Absorptionsmessungen an (6,5)-SWNT angereicherten Filmen durch und zeigten, dass sich die Intensität des S_1 - und S_2 -Übergangs mit zunehmendem Potential verändert [100]. Weiterhin beobachteten sie eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlängen. Die prozentuale Abnahme des Signals ist aber für den S_1 - und S_2 -Übergang nicht identisch. Für die *Elektrochemische Bandlücke* der (6,5)-SWNT bestimmten sie aus dem Intensitätsverlauf des S_1 -Signals einen Wert von 1,5–1,7 V. Zudem beobachteten sie bei stark negativem Potential ein neues Signal, welches, bezogen auf das Maximum der (6,5)-SWNT, um 160 mV zu niedrigeren Energien verschoben ist. *Paolucci et al.* untersuchten hingegen eine Probe aus HiPCO-Material, in der SWNTs mit einem Durchmesser zwischen 0,85–1,5 nm vorzufinden waren [101]. Aus der Analyse der Spektren erhielten sie die optische sowie *Elektrochemische Bandlücke* dieser SWNTs und bestimmten über die Differenz dieser Werte die Bindungsenergie der Exzitonen. Diese liegt für die untersuchten SWNTs im Bereich von 0,2–0,4 eV. Weiterhin zeigten sie, dass die Position des Fermi-Niveaus in ungeladenen SWNTs, dessen Po-

sition gleichzeitig die Mitte der Bandlücke darstellt, bezogen auf das Vakuumniveau beinahe unabhängig vom Durchmesser ist und bei 4,7 eV liegt.

Photolumineszenzmessungen unter Potentialeinfluss zeigen genau wie Absorptions- oder Ramanexperimente eine Abnahme des beobachteten Signals mit zunehmender Ladungsmenge [102, 103, 104, 105]. *Tanaka et al.* [103] haben die Photolumineszenzänderung von 15 verschiedenen SWNTs untersucht und ihre Ergebnisse mit den Absorptionsmessungen von *Paolucci et al.* [101] verglichen. Das Fermi-Niveau der neutralen SWNTs ist in beiden Veröffentlichungen vergleichbar. Die aus dem PL-Verlauf berechneten *Elektrochemischen Bandlücken* sind jedoch mehrere Hundert mV kleiner als die aus den Absorptionsmessungen. Für die (6,5)-SWNT erhielten *Tanaka et al.* eine *Elektrochemische Bandlücke* von 1,07 V [103]. Als mögliche Erklärung des Unterschieds zwischen Absorptions- und Photolumineszenzmessung wird der Einfluss des Lösungsmittels – *Tanaka et al.* verwendeten Wasser, *Paolucci et al.* DMSO – sowie der Elektrolytionen diskutiert. *Hirana et al.* untersuchten den Einfluss des Lösungsmittels auf die Änderung der Photolumineszenz bei Potentialkontrolle [104]. Sie beobachteten eine Abnahme der *Elektrochemischen Bandlücke* mit zunehmender dielektrischen Konstante des Lösungsmittels. Der gemessene Unterschied zwischen Wasser und DMSO ist allerdings nicht groß genug, um die bei *Tanaka et al.* und *Paolucci et al.* gefundenen Abweichungen zu erklären.

Neben den vorgestellten Messungen unter Einfluss einer angelegten Spannung gibt es auch Experimente, bei denen der Ladungszustand der SWNTs chemisch, durch Reduktions- oder Oxidationsmittel, beeinflusst wurde [106, 107, 108, 109]. Die dabei beobachteten Trends unterscheiden sich nicht von den bereits vorgestellten Veröffentlichungen.

5.2 Messungen an (6,5)-SWNTs

5.2.1 Übersicht der Messergebnisse

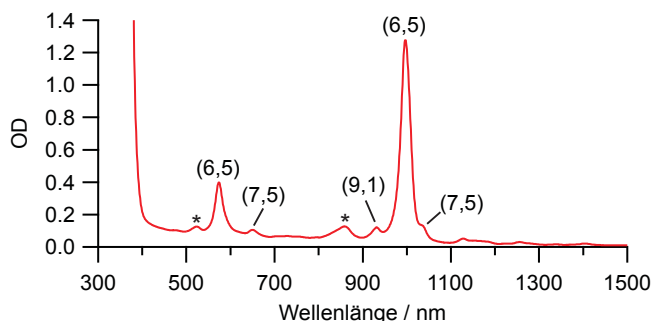


Abbildung 5.1: Absorptionsspektrum einer Suspension aus (6,5)-SWNTs in Toluol. Neben der (6,5)-SWNT sind Spuren von (9,1) und (7,5)-SWNTs enthalten [110]. Die mit * markierten Signale gehören zu einer Phononenseitenbande eines *dunklen* Exzitons der (6,5)-SWNT [111]. Der Anstieg unterhalb von 400 nm ist auf die Absorption von PFO-BPy zurückzuführen.

Abbildung 5.1 zeigt das Absorptionsspektrum einer typischen Suspension von (6,5)-SWNTs in Toluol, wie man sie nach der in Kapitel 4.1 beschriebenen Probenpräparation erhält. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen SWNT-Chiralitäten erfolgte mit Hilfe eines *Kataura-Plots* [110]. Der Anteil von anderen SWNTs neben der (6,5)-SWNT ist vernachlässigbar klein und sollte keinen Einfluss auf die weitere Auswertung haben.

In Abbildung 5.2 sind die Absorptionsspektren einer spektroelektrochemischen Messung an einem Film aus (6,5)-SWNTs dargestellt. Die Filmpräparation erfolgte auf einer Gitterelektrode aus Platin, wie in Kapitel 4.3 beschrieben ist. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich im Folgenden alle angegebenen Elektrodenpotentiale auf die Platin-Pseudoreferenz. Der untersuchte Potentialbereich reichte von $-1,0$ V bis $0,9$ V. Es waren deutliche Änderungen im Bereich der Absorption des S_1 - (996 nm), S_2 - (574 nm) sowie auch S_3 -Übergangs (355 nm) erkennbar. Auf Letzteren wird wegen der Überlagerung mit der Absorption des Polymers nicht weiter eingegangen. In erster Näherung fand eine Abnahme der Absorptionsintensität dieser Übergänge bei zunehmendem positiven, respektive negativen Potential statt. Zusätzlich war ein Anstieg der Absorption im Bereich um 1175 nm

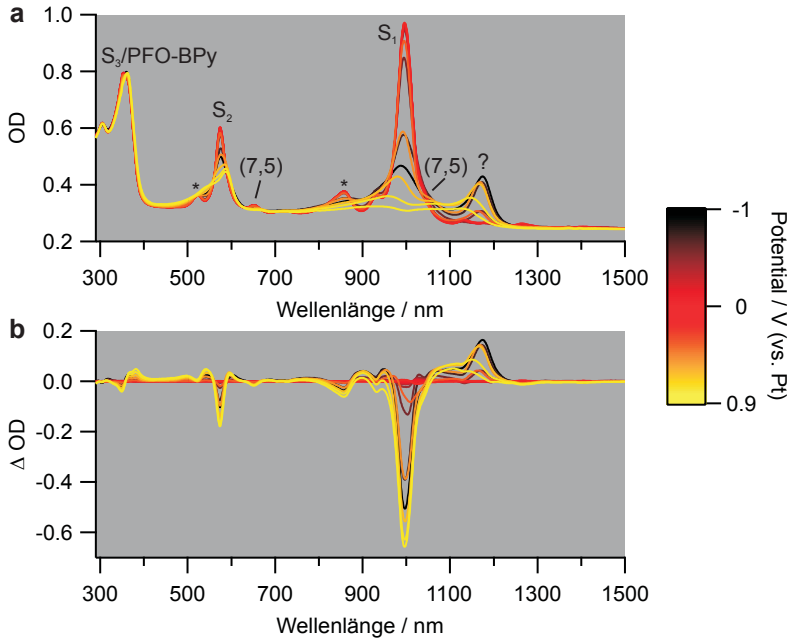


Abbildung 5.2: Spektroelektrochemische Messung an einem Film aus (6,5)-SWNTs im Bereich von $-1,0$ V bis $0,9$ V (vs. Platin). In a) sind die erhaltenen Absorptionsspektren dargestellt, b) zeigt die Differenz zum Spektrum der neutralen SWNTs bei $-0,1$ V. Den Signalen sind die jeweiligen exzitonischen Übergänge der (6,5)-SWNT zugeordnet [110]. Das neue Signal bei 1175 nm ist mit einem ?, die Phononenseitenbanden [111] sind mit * gekennzeichnet. Übergänge anderer SWNT-Chiralitäten sind gesondert markiert.

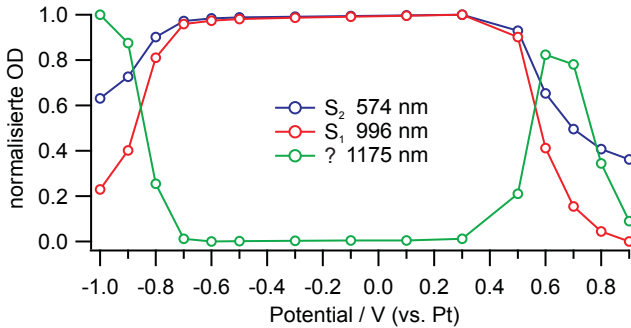


Abbildung 5.3: Verlauf der normierten Absorptionsintensität bei ausgewählten Wellenlängen für die Messung aus Abbildung 5.2, aufgetragen gegenüber dem angelegten Elektrodenpotential. Die Messpunkte wurden für bessere Übersicht verbunden.

zu erkennen. Das Absorptionsmaximum bei 361 nm stammte von auf den SWNTs adsorbierten PFO-BPy.

Um die Änderungen im Spektrum in Abhängigkeit vom angelegten Elektrodenpotential besser sichtbar zu machen, wurde die OD bei ausgewählten Wellenlängen normiert und gegen das Potential aufgetragen (siehe Abbildung 5.3). Für den Verlauf der Intensität des S_1 -Übergangs wurde die OD bei 996 nm ausgewertet. Die Normierung erfolgte zwischen dem Maximal- sowie Minimalwert der gemessenen Absorbanz, da die Form des Absorptionsspektrums bei 0,9 V darauf hindeutete, dass hier keine Absorption des S_1 -Exzitons mehr vorliegt. Für den S_2 -Übergang wurde die OD bei 574 nm ausgewählt. Im Spektrum war in diesem Wellenlängenbereich auch bei hohen Potentialen noch immer ein Signal sichtbar, welches für den exzitonen Übergang stehen könnte. Daher wurde für die Normierung eine OD von 0,32 als Minimum verwendet. Dieser Wert stammte aus der linearen Extrapolation des Hintergrunds zwischen 400–450 nm. Das Verhalten des unbekanntes Signals wurde bei 1175 nm analysiert. Hierbei wurde die Normierung zwischen dem gemessenen Minimum und Maximum der Absorbanz durchgeführt.

Das Ergebnis dieser Analyse in Abbildung 5.3 zeigt, dass die Abnahme der Intensität des S_1 - wie auch S_2 -Übergangs beim selben angelegten Potential – im Positiven bei 0,5 V, im Negativen bei $-0,8$ V – beginnt. Allerdings war die Abnahme des S_2 -Übergangs im gemessenen Potentialbereich nur halb so groß wie die des S_1 -Signals. Weiterhin zeigte sich, dass das Verhalten

des nicht zugeordneten Signals bei 1175 nm in weiten Bereichen gegenläufig zu dem des S_1 -Übergangs war. Nach einem Anstieg ab 0,5 V nahm die Intensität bei Potentialen über 0,7 V wieder ab und das Signal wurde, wie das des S_1 -Exzitons, bei 0,9 V quasi vollständig gebleicht. Die Signaländerung war bei wieder abnehmenden Potential reversibel und die Spektren zeigten über mehrere Zyklen – nicht abgebildet – ein identisches Verhalten.

Neben der reinen Absorptionsmessung unter Potentialkontrolle, wurde in dieser Arbeit auch erstmals die Absorption sowie Photolumineszenz von SWNTs simultan gemessen – siehe experimenteller Aufbau und Durchführung in Kapitel 3.6.2 und 4.7.2 – und der Potentialeinfluss auf die Spektren untersucht. Dieses Experiment ermöglicht den direkten Vergleich der quasi zeitgleich aufgenommenen Spektren von Absorption und Photolumineszenz einer Probe unter Potentialeinfluss. Somit können die beiden Messmethoden direkt verglichen werden, ohne dass unterschiedliche Probenpräparation oder zeitliche Veränderung der Probe einen Einfluss haben. Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse einer spektroelektrochemischen Messung an einem Film aus (6,5)-SWNTs auf einer ITO-Elektrode. Gezeigt wird nur der Wellenlängenbereich des S_1 -Übergangs, da die Absorptionsspektren, besonders im S_2 -Bereich, wesentlich geringere Auflösung aufwiesen als bei der in Abbildung 5.2 gezeigten Messung. Zudem zeigte die Absorption des S_1 - und S_2 -Übergangs das gleiche Verhalten wie bereits beschrieben, mit zunehmender Ladung fand eine Abnahme der Signalintensität statt. Ebenso erkennt man im Bereich von 1175 nm einen Anstieg der Absorption bei höheren Potentialen. Die Photolumineszenzspektren zeigten ebenfalls eine Abnahme des Signals bei zunehmender Ladung. Das Maximum bei 1004 nm wurde der Emission des S_1 -Exzitons von (6,5)-SWNTs zugeordnet. Die Schulter bei 1040 nm stammt wahrscheinlich von (7,5)-SWNTs, die als Minoritätsspezies in der Probe vorlagen. Das breite Signal bei 1130 nm wurde einer Phononenseitenbande des *dunklen* S_1 -Exzitons zugeordnet [111, 112]. Bei hohem positiven oder negativen Potential ist auffällig, dass im Bereich von 1180 nm kein vollständiges Bleichen der Photolumineszenz zu beobachten war. Dies lässt vermuten, dass hier, ähnlich wie bei der Absorption, ein neuer Übergang vorlag.

Analog zur vorherigen Auswertung wurde die OD (bei 997 nm) sowie die PL-Intensität (bei 1004 nm) des S_1 -Übergangs normalisiert und gegen das Elektrodenpotential aufgetragen (siehe Abbildung 5.5). Die Normierung erfolgte in beiden Fällen zwischen dem gemessenen Maximal- und Minimalwert. Es zeigte sich, dass die Abnahme der Photolumineszenz sowohl im Positiven als auch im Negativen bei geringeren Potentialen stattfand als die der OD. Die Flanken des Intensitätsabfalls waren jeweils um 100 mV ver-

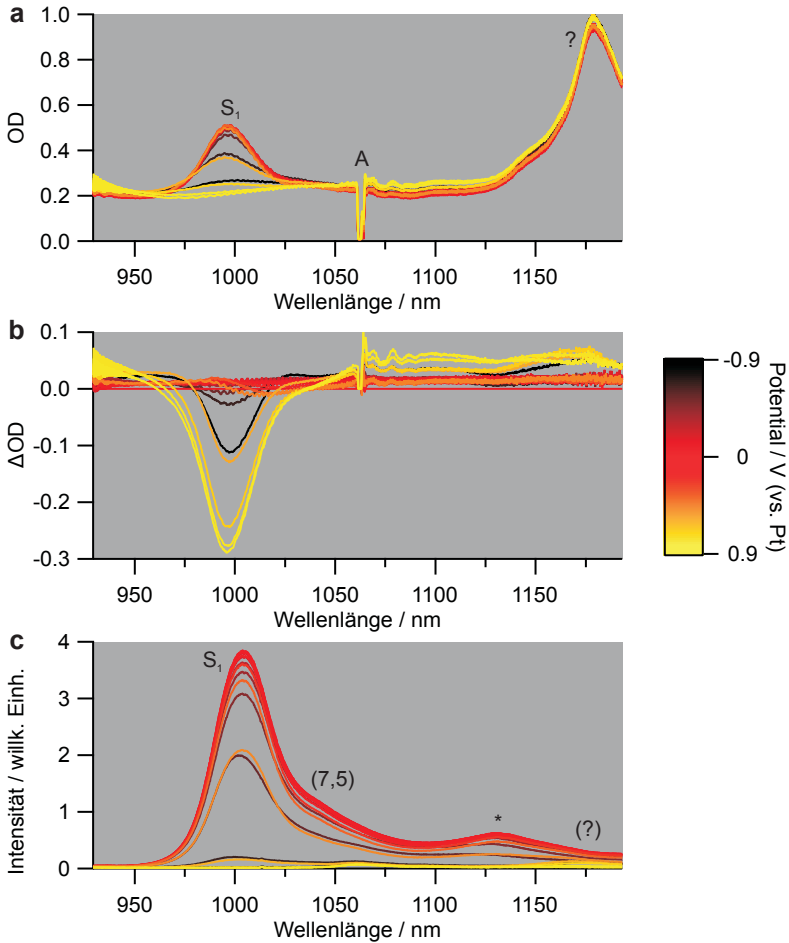


Abbildung 5.4: Simultane Absorptions- und Photolumineszenzmessung eines Filmes aus (6,5)-SWNTs im Bereich von $-0,9\text{ V}$ bis $0,9\text{ V}$ (vs. Platin). a) zeigt die erhaltenen Absorptionsspektren und b) die zugehörigen Differenzspektren bezogen auf die Absorption der neutralen SWNT bei $-0,1\text{ V}$. Das Signal bei 1064 nm (A) ist ein Artefakt der Lichtquelle. c) zeigt die Photolumineszenz der Probe. Den Signalen sind die jeweiligen exzitonischen Übergänge zugeordnet [110]. Das neue Signal ist mit einem ?, die Phononenseitenbande [111] mit einem * gekennzeichnet. Übergänge anderer SWNT-Chiralitäten sind gesondert markiert.

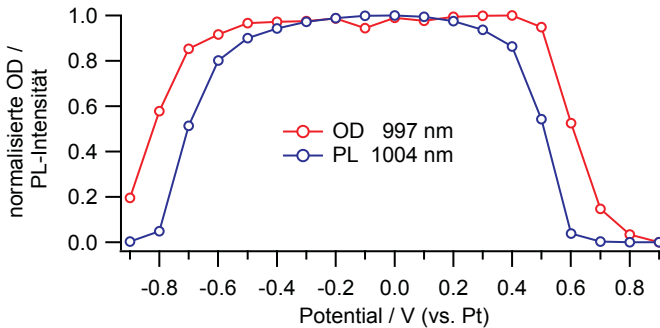


Abbildung 5.5: Verlauf der normierten OD sowie Photolumineszenzintensität des S_1 -Übergangs aus der in Abbildung 5.4 dargestellten Messung, aufgetragen gegenüber dem angelegte Elektrodenpotential. Die Messpunkte wurden zur Verdeutlichung des Verlaufs verbunden.

schoben, ihr Verlauf hingegen war gleich. Auch bei dieser Messung war das beobachtete Verhalten über mehrere Zyklen (nicht abgebildet) identisch und die Signalabnahme reversibel.

5.2.2 Elektrochemische Bandlücke von (6,5)-SWNTs

Wie bereits in den Grundlagen erläutert (siehe Kapitel 2.3.4, Seite 25), wird bei spektroelektrochemischen Messungen eine Änderung des Signals beobachtet, sobald das angelegte Potential zu einer Ladungsübertragung zwischen Elektrode und untersuchter Substanz führt. Dies ist bei SWNTs aufgrund der Bandlücke erst nach Erreichen der Kante von Valenz- oder Leitungsband der Fall. Somit ist es möglich aus dem Intensitätsverhalten des S_1 -Übergangs den energetischen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband der (6,5)-SWNT zu bestimmen. Erschwert wird dies durch die thermische sowie probenbedingte Verbreiterung der Potentialflanke. Zudem ist der häufig als *Elektrochemische Bandlücke* bezeichnete Abstand ΔE_B zwischen Valenz- und Leitungsband nicht exakt definiert. In der Literatur [101, 103, 104] erfolgt die Analyse des Intensitätsverlaufs meist durch ein Modell, welches auf der Nernst-Gleichung basiert (siehe Gleichung 2.4). Im Folgenden wird die *Elektrochemische Bandlücke* daher mit diesem Modell nach Tanaka *et al.* [103] ermittelt. Die Grundannahme hierbei ist, dass nur ungeladene SWNTs ($SWNT^0$) zur beobachteten Absorption beitragen und die Änderung

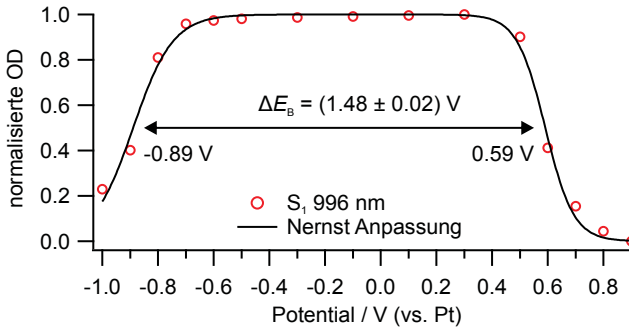


Abbildung 5.6: Kurvenanpassung der OD des S_1 -Exzitons aus Abbildung 5.3 mit dem Modell aus Formel 5.2. Die Differenz aus den erhaltenen Potentialwerten für Oxidation und Reduktion ergibt $(1,48 \pm 0,02) \text{ V}$ für die *Elektrochemische Bandlücke*.

der Absorption für die Oxidation (ΔOD_{Ox}) wie folgt ausgedrückt werden kann [103]:

$$\Delta OD_{Ox} = \frac{SWNT^0}{SWNT^0 + SWNT^+} \quad (5.1)$$

$SWNT^+$ ist hierbei die oxidierte Form. Zusammen mit der Nernst-Gleichung erhält man [103]:

$$\Delta OD_{Ox} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{Ox}) \right]} \quad (5.2)$$

E ist dabei das angelegte Elektrodenpotential und E_{Ox} das Oxidationspotential der untersuchten SWNT-Spezies. Für die Änderung der OD im negativen Potentialbereich gilt ebenfalls Formel 5.2, wobei E und E_{Red} (anstelle von E_{Ox}) vertauscht sind [103]. Aus der Differenz zwischen E_{Ox} und E_{Red} kann schließlich der Wert für die *Elektrochemische Bandlücke* ermittelt werden. In Abbildung 5.6 ist die Auswertung der OD des S_1 -Übergangs aus Abbildung 5.3 mit Formel 5.2 dargestellt. Der erhaltene Wert für die *Elektrochemische Bandlücke* aus der reinen Absorptionsmessung war $(1,48 \pm 0,02) \text{ V}$.

Für den in Abbildung 5.5 dargestellten Verlauf der OD sowie Photolumineszenz des S_1 -Exzitons erfolgte die Auswertung analog wie zuvor beschrieben. Hierbei erhielt man aus dem Verlauf der Absorption eine *Elektrochemische Bandlücke* von $(1,42 \pm 0,02) \text{ V}$ und aus der Photolumineszenz

Tabelle 5.1: Übersicht über erhaltene Werte, verwendete Messmethode, Lösungsmittel, sowie Quelle für die *Elektrochemische Bandlücke* von (6,5)-SWNTs.

$\Delta E_B / \text{V}$	Messmethode	Lösungsmittel	Quelle
$1,19 \pm 0,02$	Photolumineszenz	THF	Abbildung 5.5
1,17	Photolumineszenz	THF	[104]
1,06	Photolumineszenz	Wasser	[104]
1,07	Photolumineszenz	Wasser	[103]
$1,48 \pm 0,02$	Absorption	THF	Abbildung 5.3
$1,42 \pm 0,02$	Absorption	THF	Abbildung 5.5
1,5–1,7	Absorption	Acetonitril	[100]
1,8	Raman	Acetonitril	[97]

($1,19 \pm 0,02$) V. Die angegebene Unsicherheit der Werte bezieht sich allerdings nur auf den Fehler, der aus der Anpassung der Messdaten mit der Nernstgleichung entsteht. Die Abweichung einzelner Messreihen zueinander ist nicht berücksichtigt. Als Mittelwert der hier durchgeführten Absorptionsmessungen erhält man einen Wert von ($1,45 \pm 0,05$) V.

Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die in dieser Arbeit sowie in der Literatur erhaltenen Werte für ΔE_B von (6,5)-SWNTs und die dazu verwendete Messmethode sowie Lösungsmittel. Es ist eindeutig ersichtlich, dass die Werte von der verwendeten Messmethode und vom Lösungsmittel abhängig sind. Auch die experimentelle Umsetzung der jeweiligen Messmethode hat einen schwachen Einfluss, wie sich am Unterschied im Ergebnis der beiden zuvor diskutierten Absorptionsmessungen zeigt. Die Werte für ΔE_B waren jedoch innerhalb einer Methode bei gleichem Lösungsmittel konsistent. Der Einfluss des Lösungsmittels ist durch *Hirana et al.* ausführlich beschrieben. Messungen in Acetonitril zeigen bei ihnen nur geringe Unterschiede zu Messungen in THF, sodass die erhaltenen Werte direkt vergleichbar sind [104]. Somit ergibt sich für die Größe der *Elektrochemische Bandlücke* in Abhängigkeit der Messmethode folgender Trend: $\Delta E_B(\text{PL}) < \Delta E_B(\text{Absorption}) < \Delta E_B(\text{Raman})$.

Es stellt sich nun die Frage, woher die beobachteten Unterschiede kommen, und welche Methode am ehesten Auskunft über die Position des Valenz- oder Leitungsbandes geben kann. Hierzu wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels die Auswirkung von Ladungen auf die optischen Eigenschaften von SWNTs genauer analysiert.

5.2.3 Ursprung des neuen Signals bei Absorption und Photolumineszenz

Bevor eine genaue Analyse des Verhaltens von SWNTs unter Ladungseinfluss durchgeführt werden kann, muss zuerst die Herkunft des neuen Signals im Absorptionsspektrum bei 1175 nm geklärt werden. Dieses Signal war bezogen auf den S_1 -Übergang um 190 meV zu niedrigeren Energien verschoben. Im Photolumineszenzspektrum fand sich ebenfalls ein schwaches neues Signal mit ähnlicher Verschiebung. Denkbar ist, dass es sich hierbei um einen vormals *dunklen*, das heißt nicht erlaubten, Übergang handelt, der im elektrischen Feld oder durch zusätzliche Ladungen nun sichtbar wurde. Möglich ist auch, dass es sich um einen neuen Übergang handelt, der nur in geladenen SWNTs auftritt. Im Folgenden wird eine Übersicht über denkbare Interpretationsmöglichkeiten gegeben, von denen eine für die weitere Auswertung als zutreffend angenommen wird.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigte, dass es sich bei dem neuen Signal nicht um eine Phononenseitenbande des energetisch niedrigsten, *dunklen*, S_1 -Exzitons handelt [111, 112, 113]. So wird in der Absorption, bezogen auf den sichtbaren S_1 -Übergang, normalerweise nur die energetisch um 200 meV höherliegende Seitenbande beobachtet und in der PL die um 140 meV tieferliegende Bande [112]. Diese Übergänge waren auch bei den in dieser Arbeit gemessenen Spektren sichtbar (siehe Abbildung 5.1 und 5.4c). Als Herkunft für das neue Signal wäre möglicherweise eine Phononenseitenbande des optisch aktiven S_1 -Exzitons denkbar. Allerdings zeigten die Signale der oben genannten Seitenbanden genau wie die OD und PL des S_1 -Exzitons eine Abnahme bei zunehmender Ladung. Es ist unwahrscheinlich, dass sich Seitenbanden des optisch aktiven S_1 -Exzitons gegenläufig verhalten. Aus diesem Grund wurde eine Phononenseitenbande als Herkunft des neuen Signals ausgeschlossen.

Neben Singulett Exzitonen gibt es, wie in den Grundlagen auf Seite 7 bereits beschrieben, auch Triplett Exzitonen in SWNTs. Diese befinden sich energetisch niedriger als die Singulett Exzitonen. Theoretische Berechnungen [27, 29] dieser Triplett-Zustände sowie die experimentelle Bestimmung [113] der Position von *dunklen* Triplett Exzitonen zeigen, dass der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen im Bereich von 20–80 meV liegt. Somit kommen sie als Erklärung für das neue Signal nicht in Frage.

Eine Funktionalisierung der SWNTs während der spektroelektrochemischen Messung wurde ebenfalls ausgeschlossen. Zwar ist bekannt, dass SWNTs mit Sauerstoff, welcher trotz sorgfältiger Probenpräparation im Elek-

troyt vorliegen könnte, reagieren können, aber die im PL-Spektrum von (6,5)-SWNTs gemessene Verschiebung von 154 meV [114] stimmt nicht mit den in dieser Arbeit beobachteten 190 meV überein. Zudem haben Testmessungen unter Sauerstoffeinfluss ein weiteres Signal ergeben, dessen Verschiebung im Bereich des oben genannten Literaturwerts lag.

Die plausibelste Erklärung für die Herkunft des neuen Signals in Absorption- und Photolumineszenzspektren ist die Bildung von Trionen. Wie in den Grundlagen (siehe Kapitel 2.1.2) bereits beschrieben, handelt es sich bei Trionen um *geladene Exzitonen*. Es ist somit nachvollziehbar, warum das Signal erst nach Ladungsübertragung auf die SWNT auftrat. Zudem stimmen experimentell beobachtete Werte für die Energieaufspaltung zwischen S_1 -Exziton und Trion von 175–190 meV [34, 35, 36] sehr gut mit der in dieser Arbeit gemessenen Verschiebung von 190 meV überein. Im Folgenden wird daher der im Absorptionsspektrum bei 1175 nm beobachtete Übergang der Bildung von Trionen zugeschrieben. Im PL-Spektrum befindet sich das Trionensignal bei 1180 nm.

5.2.4 Einfluss von Ladungen auf die elektronische Struktur von SWNTs

Nachdem die Herkunft des neuen Signals in Absorptions- und Photolumineszenzspektren geklärt ist, können die Veränderungen in den Spektren genauer analysiert werden. In der Literatur wird die Form der Absorptionsspektren nach Ladungsübertragung selten genauer untersucht, die Auswertungen beschränkten sich meist auf die Signalintensität [100, 101]. Auch werden die unterschiedlichen Ergebnisse aus den verschiedenen Messmethoden – siehe *Elektrochemische Bandlücke*, Tabelle 5.1 – nicht abschließend erklärt. Ziel dieses Unterkapitels ist es, die aus dieser Arbeit erhaltenen sowie in der Literatur vorhandenen Messergebnisse und Theorien zu vereinen und eine Übersicht über das Verhalten von SWNTs unter Ladungseinfluss zu geben. Im Folgenden wird die Analyse exemplarisch für die Spektren bei positiven Elektrodenpotentialen durchgeführt. Das Verhalten im negativen Potentialbereich weicht nur geringfügig davon ab.

In Abbildung 5.7 ist ein Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.2 im Bereich des S_1 -Übergangs für den Potentialbereich von 0,3–0,9 V dargestellt. Auffällig ist, dass es nicht nur zu einer Abnahme des S_1 -Übergangs, sondern scheinbar auch zu einer Verschiebung des Signalmaximums zu kürzeren Wellenlängen gekommen ist. Gleiches scheint auch für das Trion zu gelten. Denkbar ist allerdings auch, dass simultan zur Abnah-

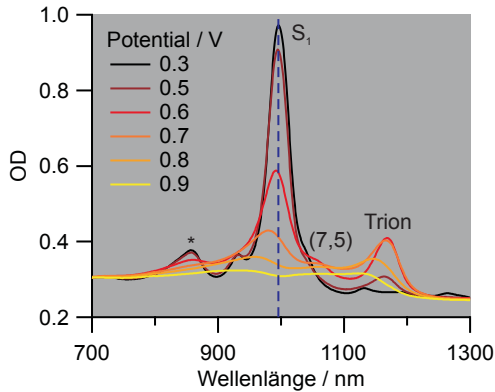


Abbildung 5.7: Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.2 im Bereich des S_1 -Übergangs für den Potentialbereich von 0,3–0,9 V. Die gestrichelte Linie markiert die Wellenlänge des Signalmaximums des S_1 -Übergangs in ungeladenen SWNTs. Den Signalen sind die jeweiligen Übergänge zugeordnet [110]. Die Phononenseitenbande [111] ist mit * gekennzeichnet. Übergänge anderer SWNT-Chiralitäten sind gesondert markiert.

me des exzitonischen Übergangs ein neues Signal bei kürzeren Wellenlängen entstanden ist. Die Kombination beider Signale könnte die Verschiebung erklären. Das Spektrum bei 0,9 V zeigte eine quasi konstante Absorbanz im Bereich von 700–1150 nm gefolgt von einer Abnahme und erneut konstanter Absorbanz bei Wellenlängen größer 1200 nm. Dies deutet darauf hin, dass hier keine exzitonischen Übergänge mehr vorlagen. Das verbleibende Absorptionssignal stammt möglicherweise von optischen Übergängen, bei denen freie Ladungsträger generiert werden. Der Beginn dieses Absorptionssignals bei 1150 nm befand sich bei niedrigerer Energie als der exzitonische S_1 -Übergang in neutralen SWNTs. Wenn die Annahme zur Herkunft dieses Signals zutrifft, muss somit eine deutliche Veränderung der Bandstruktur der SWNTs stattgefunden haben. Das minimale Absorptionssignal bei 950 nm stellt möglicherweise das verbliebene Exzitonensignal nach der Verschiebung dar oder es gehört, wie oben bereits erwähnt, zu einem neuen Signal, welches sich parallel zur Abnahme des S_1 -Übergangs ausgebildet hat. Zusammengefasst scheint es mit zunehmender Ladungsübertragung erst zu einer Abnahme des exzitonischen S_1 -Übergangs und gleichzeitiger Zunahme des Trions zu kommen. Wird die Ladungsmenge weiter erhöht, sind nur

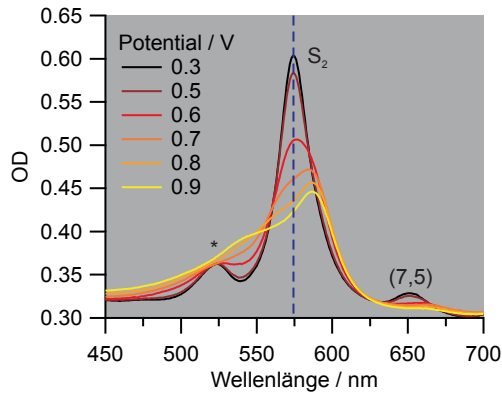


Abbildung 5.8: Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.2 im Bereich des S_2 -Übergangs für den Potentialbereich von 0,3–0,9 V. Die gestrichelte Linie markiert die Wellenlänge des Signalmaximums des S_2 -Übergangs in ungeladenen SWNTs. Den Signalen sind die jeweiligen Übergänge zugeordnet [110]. Die Phononenseitenbande [111] ist mit * gekennzeichnet. Übergänge anderer SWNT-Chiralitäten sind gesondert markiert.

noch Übergänge in freien Ladungsträger sichtbar.

Das in Abbildung 5.2 und 5.3 bereits vorgestellte Verhalten der Absorption zeigt, dass nicht nur eine Änderung des S_1 -Übergangs, sondern auch des S_2 -Übergangs stattfindet. Dies ist unerwartet, da der insgesamt untersuchte Potentialbereich nur 1,9 V betragen hat. Ausgehend vom sichtbaren Übergang des S_2 -Exzitons bei 2,16 eV (574 nm) und unter Berücksichtigung der Exzitonenbindungsenergie von mehreren hundert meV ist der Abstand zwischen den Van-Hove-Singularitäten des zweiten Übergangs deutlich größer als 1,9 V. Somit fand keine direkte Ladungsübertragung in diese Energiezustände statt. Eine Abnahme der Absorptionsintensität des S_2 -Übergangs kann daher nicht durch Leeren des Valenzbandes, oder Befüllen des Zielzustands (engl. *Pauli-Blocking*) erklärt werden. Stattdessen muss es zu einer Änderung der elektronischen Struktur der (6,5)-SWNTs gekommen sein, wie es auch bereits in anderen Veröffentlichungen vorgeschlagen wurde [77, 98, 99].

In Abbildung 5.8 ist analog zur Analyse des S_1 -Übergangs ein Ausschnitt der Absorptionsspektren im Bereich des S_2 -Übergangs aus Abbildung 5.2 dargestellt. Das S_2 -Signal zeigte eine deutliche Veränderung seiner Form mit

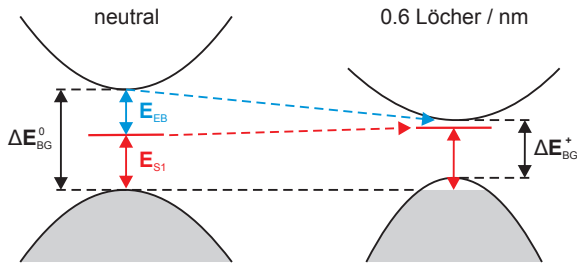


Abbildung 5.9: Renormalisierung der Bandlücke im Bereich des ersten Übergangs einer (10,0)-SWNT wie von *Spataru* und *Léonard* berechnet [115]. Das gebundene Exziton ist rot dargestellt, besetzte Zustände sind grau eingefärbt. (nach [115])

zunehmendem Potential. Im Bereich von 450–550 nm wurde ein Anstieg der Absorption beobachtet, während der S_2 -Übergang abnahm. Zudem fand eine Verbreiterung des Signals bei 600 nm statt. Dieses Verhalten kann auf verschiedene Arten interpretiert werden. Denkbar ist einerseits eine Abnahme und Verschiebung des S_2 -Signals zu längeren Wellenlängen sowie eine Zunahme der Absorption in freie Ladungsträger, die zum Hintergrundanstieg bei kürzeren Wellenlängen führt. Andererseits kann auch, analog zum S_1 -Übergang, ein neues Signal im Bereich um 590 nm entstanden sein, welches mit dem abnehmenden und blau verschobenen S_2 -Übergang überlappt. Bei diesem neuen Signal könnte es sich wie beim S_1 -Übergang um eine Trion handeln. Die Bindungsenergie zwischen Exziton und Trion würde in diesem Fall allerdings < 100 meV sein. Im Gegensatz zum Verhalten des S_1 -Übergangs wurde bei 0,9 V für die Absorption im Bereich des zweiten Übergangs kein vollständig flacher Verlauf beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass weiterhin Exzitonen oder Trionen vorlagen.

C. D. Spataru und *F. Léonard* haben *ab initio* Berechnungen zum Einfluss von Ladungen auf die elektronische Struktur von SWNTs durchgeführt [115, 116]. Sie untersuchten die halbleitende (10,0)-SWNT, deren Durchmesser von 0,78 nm vergleichbar zur (6,5)-SWNT ist, und beobachteten eine ausgeprägte Renormalisierung der Bandlücke bei einer Ladungsträgerkonzentration von 0,6 Löcher/nm. Abbildung 5.9 zeigt die Veränderung der elektronischen Struktur für den ersten exzitonischen Übergang [115]. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsbandkante ΔE_{BG} verringert sich um mehrere hundert meV und die Exzitonenbindungsenergie E_{EB} nimmt in ähn-

lichem Maße ab. Dies führt dazu, dass sich die Energie E_{S_1} des beobachteten optischen Übergangs nur minimal verändert. Die Renormalisierung ist allerdings nicht symmetrisch zur Mitte der Bandlücke, zudem wird am Maximum des Valenzbandes eine Abnahme der effektiven Masse um 40 % beobachtet. *Spataru* und *Léonard* berechnen für den S_1 -Übergang eine Verschiebung um 100 meV zu höherer Energie, wobei sich dieser Wert im Bereich der Unsicherheit der verwendeten Rechenmethode befindet [116]. Die Oszillatorstärke dieses Übergangs nimmt um Faktor 6 ab. Für den zweiten exzitonen Übergang beobachten sie die selben Effekte, allerdings weniger ausgeprägt [115]. So nimmt hier die Oszillatorstärke nur um ein Viertel ab. Der Unterschied zwischen dem Verhalten des ersten und zweiten Übergangs wird durch die direkte Ladungsübertragung in die Van-Hove-Singularitäten des ersten Übergangs erklärt [115, 116]. In weiteren Berechnungen zeigen sie, dass die Bandlücke kontinuierlich mit zunehmender Ladungsdichte abnimmt. Im Vergleich zu 3D-Halbleiterkristallen ist die Renormalisierung der Bandlücke in SWNTs zudem um eine Größenordnung stärker ausgeprägt [115].

Das in Abbildung 5.3 beobachtete Verhalten stimmt gut mit den Berechnungen von *Spataru* und *Léonard* überein. Die Intensität des S_1 -Übergangs nimmt stark ab, während der S_2 -Übergang durch die Renormalisierung der Bandstruktur ebenfalls eine schwache Änderung erfährt. Die Abnahme der Bandlücke mit zunehmender Ladung kann auch das in Abbildung 5.7 bei 0,9 V beobachtete Spektrum erklären, wo die Absorption in freie Ladungsträger bei niedrigerer Energie als der des S_1 -Übergangs begann. Die berechnete Verschiebung des S_1 -Übergangs zu höheren Energiewerten kann – abhängig von der Interpretation der Signalform – ebenfalls beobachtet werden. Die geringe Änderung des S_2 -Übergangs erklärt, warum Ramanmessungen deutlich größere *Elektrochemische Bandlücken* ermitteln. Die resonante Anregung der SWNTs findet meist über den zweite oder sogar dritten exzitonen Übergang statt, sodass sehr hohe Ladungsdichten benötigt werden, damit die Intensität des Ramansignals vollständig abnimmt. Die erhaltenen Werte für die *Elektrochemische Bandlücke* sind somit immer größer als die aus der Absorption des S_1 -Übergangs.

Die Verschiebung des S_1 -Übergangs zu größerer Energie mit zunehmender Ladungsdichte bedingt, dass der in den Grundlagen in Abbildung 2.2a (Seite 7) skizzierte Zusammenhang zwischen Coulomb-Wechselwirkung und Energie des exzitonen Übergangs überdacht werden muss. Das dort dargestellte Modell von *Ando* sagt für steigende Ladungsdichte, respektive stärkere Abschirmung und damit schwächere Coulomb-Wechselwirkung, eine Abnahme der Übergangsenergie voraus [24]. Dies ist gegenläufig zu den

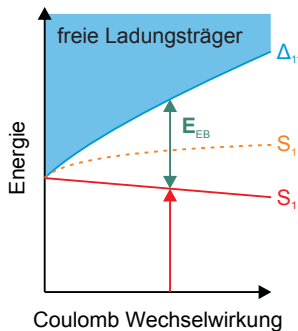


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Aufspaltung zwischen freien Elektron-Loch-Übergängen und Exzitonen in SWNTs aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung der Ladungen. Die durchgezogene rote Linie skizziert das Verhalten des S_1 -Exzitons anhand der Erkenntnisse dieser Arbeit. Die gestrichelte orange Linie folgt dem von *Ando* postulierten Verlauf. (modifiziert nach [24])

hier durchgeführten Messungen. Gemäß diesen muss die Kurve des exzitonischen Zustands wie in Abbildung 5.10 dargestellt eine negative Steigung aufweisen. Ob dieses Verhalten auch bei Veränderung der Coulomb-Wechselwirkung durch die Umgebung zutrifft, oder ob es nur bei Ladungsänderung anwendbar ist, ist ungeklärt.

Das Modell von *Spataru* und *Léonard* berechnet nur die Änderung der Oszillatorstärke der exzitonischen Übergänge und berücksichtigt keine Verlagerung von Oszillatorstärke auf andere Übergänge wie beispielsweise Trionen. Die in Abbildung 5.7 und 5.8 beobachteten Änderungen der Spektren deuten aber darauf hin, dass eine solche Verlagerung stattfindet. Die *Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel* für Strahlungsübergänge sagt, dass die Summe der Oszillatorstärke f von einem Zustand n zu allen anderen möglichen Zuständen m proportional zu der Anzahl der beteiligten Elektronen N ist [117]:

$$\sum_m f_{mn} = N \quad (5.3)$$

Um einen Wert für die Summe der Oszillatorstärke f_1 zwischen dem ersten Valenz- und Leitungsband zu erhalten, wurde die Fläche unter den Absorptionsspektren aus Abbildung 5.3a im Bereich von 700–1300 nm berechnet. Analog wurde für die Oszillatorstärke f_2 zwischen dem zweiten Valenz- und Leitungsband im Bereich von 450–700 nm verfahren. In beiden Fällen

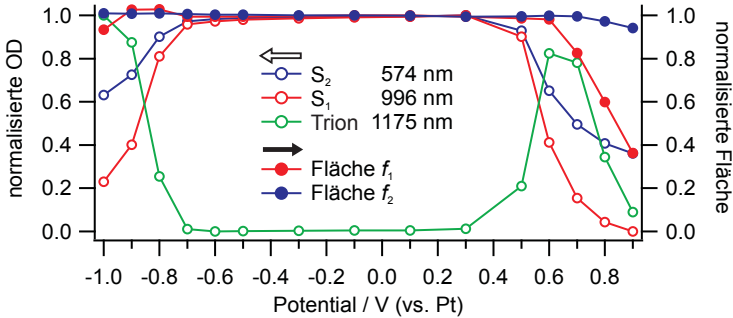


Abbildung 5.11: Vergleich zwischen normiertem Verlauf der Absorptionsmaxima der Übergänge von S_1 , S_2 und Trion gegen die normierte Fläche unter den Absorptionsspektren im Bereich 700–1300 nm (f_1) und 450–700 nm (f_2). Letztere sind ein Maß für die Oszillatorstärke aller Übergänge zwischen erstem und zweitem Valenz- und Leitungsband. Die Messpunkte wurden zur Verdeutlichung des Verlaufs verbunden.

wurde die Fläche unter einer linear zwischen den Grenzwerten verlaufenden Geraden als Hintergrund abgezogen. Anschließend wurde der Verlauf auf den jeweiligen Wert bei $-0,1$ V normiert. Die erhaltenen Werte sind, zusammen mit den Daten aus Abbildung 5.3, in Abbildung 5.11 gegen das Potential aufgetragen. Man erkennt, dass es im Positiven bis $0,6$ V nicht zu einer Veränderung der Oszillatorstärke f_1 kommt. Die Abnahme des S_1 -Übergangs wurde vollständig durch Zunahme des Trions sowie Übergänge in freie Ladungsträger ausgeglichen. Bei Potentialen $> 0,6$ V findet schließlich doch eine Abnahme von f_1 statt. Denkbar ist, dass die Ladungsübertragung hier verstärkt zu *Pauli-Blocking* führt, was eine Abnahme der verfügbaren Elektronen N (siehe Formel 5.3) bedeutet. Möglich ist aber auch, dass der Wellenlängenbereich für die Integration der Absorption zu klein gewählt ist und die Verlagerung von Oszillatorstärke auf andere Übergänge nicht vollständig erfasst wird. Im negativen Bereich wurde erst bei $-1,0$ V eine geringfügige Abnahme der Oszillatorstärke beobachtet.

Für die Oszillatorstärke f_2 zwischen dem zweiten Valenz- und Leitungsband zeigte sich im gemessenen Potentialbereich fast keine Änderung. Die Abnahme im positiven Messbereich betrug nur 6%. Somit fand eine beinahe vollständige Verlagerung der Oszillatorstärke vom Exziton auf andere optische Übergänge statt. Ein Einfluss von *Pauli-Blocking* ist auszuschließen. Der minimale Anstieg von f_1 und f_2 bei negativen Potentialen ist wahrscheinlich

ein Artefakt der Messung oder durch die Normalisierung hervorgerufen.

Die Renormalisierung der SWNT Bandstruktur mit zunehmender Ladungsdichte wirft, zusammen mit der experimentellen Durchführung der Messungen, Fragen über die Stärke dieses Effektes auf. Die Ladungsübertragung bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgt durch die Arbeitselektrode, welche im direkten Kontakt mit den SWNTs steht. Ihr Potential ist gegenüber einer Referenzelektrode auf einen absoluten Energiewert fixiert. Sobald nun eine Spannung an die Elektrode angelegt wird, bei der es zu einer Ladungsübertragung auf die SWNTs kommt, reagieren diese mit einer Verkleinerung ihrer Bandlücke. Dadurch verschieben sich die Energiezustände in den SWNTs relativ zur Arbeitselektrode und es kann zu weiterer Ladungsübertragung kommen. Man erwartet somit eine Kettenreaktion, welche aber in den Messungen nicht beobachtet wurde. Um den stattfindenden Prozess zu beschreiben, wird im Folgenden ein von *T. Hertel* entwickeltes semi-empirisches Modell vorgestellt [118].

In der weiteren Diskussion dient als Bezugspunkt für die Energie die Mitte der Bandlücke – dies entspricht dem Fermi-Niveau E_F – der ungeladenen SWNT. Die Energie wird an dieser Stelle willkürlich auf 0 gesetzt. Nach Anlegen einer Spannung an die Elektrode findet die Ladungsübertragung zwischen Elektrode und SWNT solange statt, bis sich deren Fermi-Niveaus angeglichen haben. Die dabei übertragene Ladungsmenge ρ ist abhängig von der angelegten Spannung U sowie von der Bandstruktur der SWNT. Letztere kann durch die Zustandsdichte $n(E)$ beschrieben werden [118]:

$$n(E) = \frac{a}{\sqrt{E - \frac{E_{BG}}{2}}} \quad (5.4)$$

E_{BG} ist die Bandlücke und a eine Skalierungskonstante. Die Ladungsmenge ρ ist somit das Integral über alle Zustände zwischen Bandkante und Position des Fermi-Niveaus, welches durch die angelegte Spannung U bestimmt wird [118]:

$$\rho = e \int_{\frac{E_{BG}}{2}}^{eU} n(E) dE = 2ea \sqrt{eU - \frac{E_{BG}}{2}} \quad (5.5)$$

In Abbildung 5.12 ist das aus Formel 5.5 resultierende Verhalten räumlich dargestellt. Die dunkelblaue Fläche beschreibt die Ladungsdichte, die aus der Kombination von Bandlücke und angelegtem Potential an diesem Punkt resultiert. Für den Fall das keinerlei Bandrenormalisierung auftritt, entspricht das beobachtete Verhalten einem Schnitt parallel zur $U - \rho$ Ebene. Die Renormalisierung der Bandlücke wird durch Formel 5.6 beschrieben.

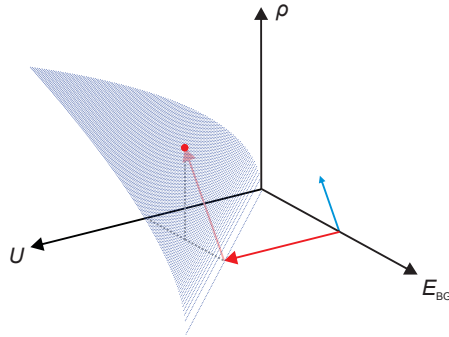


Abbildung 5.12: Räumliche Darstellung der aus angelegtem Potential U und Bandlücke E_{BG} resultierenden Ladungsdichte ρ . Die roten Pfeile verdeutlichen den Ablauf der Ladungsänderung ausgehend von einer willkürlichen Bandlücke sowie unter Berücksichtigung der durch den blauen Pfeil gekennzeichneten Bandrenormalisierung.

Hierbei wird von einer linearen Abnahme der Bandlücke mit der Ladung ausgegangen. E_{BG}^0 entspricht hierbei der Bandlücke der ungeladenen SWNT und b der Stärke des Einflusses der Ladungen auf die Bandlücke [118].

$$E_{BG}(\rho) = E_{BG}^0 - b\rho \quad (5.6)$$

In Abbildung 5.12 ist in Rot der Verlauf der Ladungsdichte für eine willkürlich gewählte Bandlücke unter Einfluss einer Bandrenormalisierung, deren Stärke durch den hellblauen Pfeil repräsentiert wird, eingezeichnet. Man erkennt, dass erst dann Ladungen übertragen werden, wenn das angelegte Potential die Bandkante erreicht hat. Durch die übertragenen Ladungen kommt es zu einer Abnahme der Bandlücke, wodurch weitere Ladungen übertragen werden können. Dieser Prozess endet (roter Punkt), sobald die Bandrenormalisierung nicht mehr zu ausreichend neuen besetzbaren Zuständen führt. Abhängig von der Stärke der Renormalisierung kann es somit zu einem schlagartigen Anstieg der Ladungsdichte nach Erreichen der Bandkante kommen. Dieser Effekt könnte somit erklären, warum die gemessenen Flanken des Intensitätsabfalls der Absorption relativ schmal sind. Dieses einfache Modell berücksichtigt allerdings nicht, dass – wie von *Spataru* und *Léonard* berechnet – Valenz- und Leitungsband unterschiedlich stark von der Renormalisierung beeinflusst werden [115]. Zudem wird von einem linearen Einfluss der Ladungen auf die Bandlücke ausgegangen. Berechnun-

gen haben aber auch hier gezeigt, dass es Abweichungen von diesem Verhalten gibt [115].

5.2.5 Einfluss von Ladungen auf Photolumineszenz

Die frühere Abnahme der Photolumineszenzintensität im Vergleich zur Absorption, wie in Abbildung 5.13 ersichtlich, ist über die zuvor beschriebenen Erkenntnisse nicht zu erklären. Beide Übergänge gehören zum S_1 -Exziton und sollten somit in gleicher Weise von dessen Änderung betroffen sein. Allerdings muss beachtet werden, dass die Anregung der PL über den S_2 -Übergang erfolgte und somit auch dessen Veränderung Einfluss auf die PL-Intensität hat. Die Analyse der Oszillatorstärke in Abbildung 5.11 zeigt aber, dass im Bereich des zweiten Valenz- und Leitungsbandes nur eine Verlagerung der Oszillatorstärke auf andere Übergänge mit ähnlicher Energie stattfand. Da das zur Anregung der SWNTs verwendete Licht einen Bereich von 480–580 nm umfasste, ist davon auszugehen, dass sich die auf die SWNTs übertragene Leistung nur unwesentlich mit dem angelegten Potential verändert hat.

Unter der Annahme, dass bei der PL, analog zur Absorption des S_1 -Exzitons, möglicherweise eine Verlagerung der Oszillatorstärke in andere Zustände stattgefunden hat, wurde die Fläche f_{PL} unter dem Photolumineszenzsignal im gesamten Messbereich (929,3–1193,2 nm) bestimmt und normalisiert. Der Verlauf ist zusammen mit den Daten aus Abbildung 5.5 in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Änderung der Oszillatorstärke ist beinahe identisch zur Abnahme der Emissionsintensität am Maximum des PL-Signals. Das detektierte Emissionssignal scheint vollständig aus dem S_1 -Exziton zu resultieren. Der Unterschied im Verhalten von PL und OD und in den daraus ermittelten *Elektrochemischen Bandlücken*, stellt somit eine intrinsische Eigenschaft von SWNTs dar. Denkbar ist, dass das Photolumineszenzsignal wesentlich sensibler auf eine Änderung der Ladungsdichte reagiert.

Eine mechanistische Erklärung für dieses Verhalten wird im Folgenden durch das Modell der *Diffusionslimitierten Kontaktlöschung* (engl. *diffusion limited contact quenching*, DLCQ) versucht [25]. Dieses von Hertel *et al.* entwickelte Modell ist geeignet den Einfluss von Suspensionsmittel, Umgebung sowie Defekten auf die Photolumineszenzquantenausbeute von SWNTs zu erklären. Das Modell basiert auf der Diffusion von Exzitonen entlang der SWNT, wobei angenommen wird, dass das Exziton bei Kontakt mit einem Löschzentrum nicht-strahlend zerfällt. Der Einfluss der Löschzentren Q auf

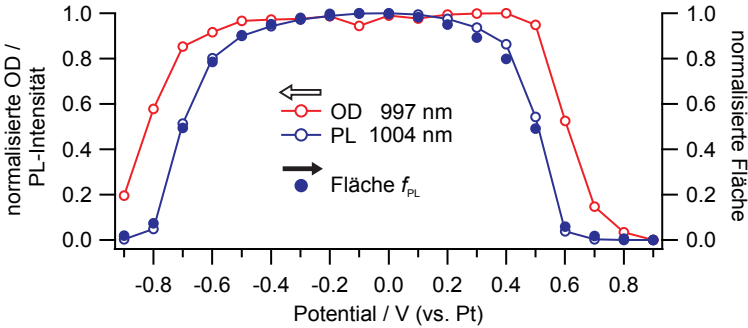


Abbildung 5.13: Vergleich zwischen normiertem Verlauf der Absorption und Photolumineszenz des S_1 -Exzitons mit der normierten Fläche (f_{PL}) unter den PL-Spektren. Letztere ist ein Maß für die Oszillatorstärke der strahlenden Emissionsübergänge zwischen erstem Valenz- und Leitungsband. Die Messpunkte wurden zur Verdeutlichung des Verlaufs verbunden.

die Quantenausbeute Φ_{PL} wird durch folgende Formel beschrieben [25]:

$$\Phi_{PL} = \frac{\pi}{2 Q^2 D \tau_{rad}} \quad (5.7)$$

D ist der Diffusionskoeffizient der Exzitonen und τ_{rad} ihre strahlende Lebensdauer. Die Löschzentren setzen sich zusammen aus Defekten in der SWNT-Struktur mit einem durchschnittlichen Abstand von L_D und den Enden der SWNT mit einem Abstand L_{SWNT} . *Hertel et al.* haben außerdem postuliert, dass lokale Ladungsübertragung oder chemische Dotierungsmittel ebenfalls als Löschzentren wirken [25]. Dieser Einfluss wird im Folgenden durch die Anzahl zusätzlicher Ladungen n beschrieben. Somit ergibt sich unter Einsetzen in Formel 5.7 folgender Zusammenhang:

$$\Phi_{PL} = \frac{\pi}{2 \left(\frac{1}{L_D} + \frac{1}{L_{SWNT}} + \frac{n}{L_{SWNT}} \right)^2 D \tau_{rad}} \quad (5.8)$$

Abbildung 5.14 zeigt eine graphische Veranschaulichung der unterschiedlichen Löschzentren auf einer SWNT sowie die zugehörigen charakteristischen Variablen für ihre Beschreibung.

In Abbildung 5.15a ist das Ergebnis einer spektroelektrochemischen Messung an (6,5)-SWNTs gezeigt, bei der das Potential in 25 mV Schritten variiert wurde. Der Verlauf der Absorption des S_1 -Exzitons wurde über Formel

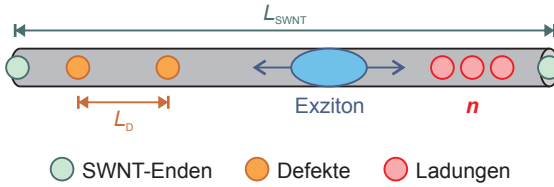


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Löschtzentren sowie ihre charakteristischen Größen, die im DLCQ-Modell Anwendung finden.

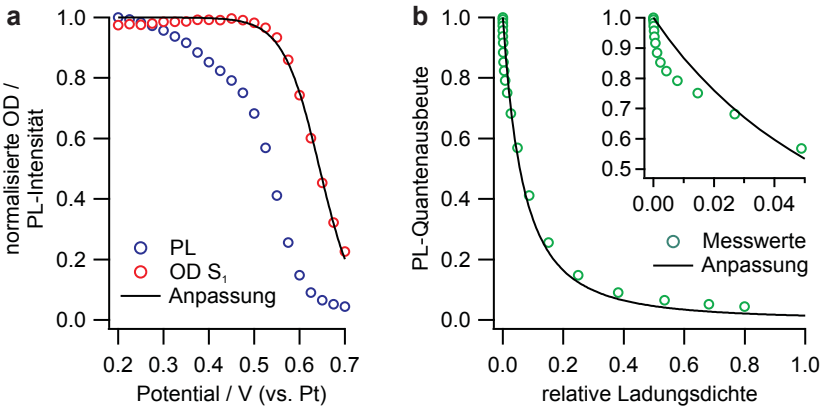


Abbildung 5.15: a) Ergebniss einer spektroelektrochemischen Messung an (6,5)-SWNTs mit 25 mV Potentialschritten. Die Kurvenanpassung der Absorption erfolgte mit Formel 5.2. b) Vergleich der erhaltenen Daten für die PL-Quantenausbeute mit einer Kurvenanpassung über das DLCQ-Modell aus Formel 5.8. Der eingefügte Graph zeigt einen Ausschnitt der Daten bei kleinen Ladungsmengen.

5.2 angepasst. Diese Anpassung der OD diene als Maß für die Ladungsdichte auf der SWNT. Da die im Experiment übertragene Ladungsmenge pro SWNT nicht bekannt ist, wurde die Ladungsskala normiert und das Maximum der Ladungsdichte mit einem vollständigen Bleichen des S_1 -Exzitons gleichgesetzt. Ausgehend von der Annahme, dass pro Exziton eine Ladung ausreichend ist um die Absorption zu löschen, lässt sich mit Hilfe der Ausdehnung eines Exzitons von 2 nm [119] für die dort vorliegende Ladungsdichte ein Wert von 0,5 Ladungen/nm abschätzen.

In Abbildung 5.15b ist die Analyse der Daten mit dem DLCQ-Modell (Formel 5.8) dargestellt. Als Maß für die Photolumineszenzquantenausbeute wurde, da die Anregungsintensität wie bereits diskutiert gleichbleibend ist, direkt die PL aus Abbildung 5.15a verwendet. Die relative Ladungsdichte (n/L_{SWNT}) wurde wie oben beschrieben aus der Absorption erhalten. Defektdichte und SWNT-Enden sowie Diffusionskoeffizient und Lebensdauer wurden zu zwei freien Anpassungsparametern zusammengefasst. Da keiner dieser Werte für die gemessene Probe bekannt sind, lassen sich aus den in der Anpassung erhaltenen Parametern keine weiterführenden Erkenntnisse gewinnen. Allerdings zeigt die Anpassung, dass sich die Messwerte bei höheren Ladungsdichten relativ gut über das DLCQ-Modell beschreiben lassen. Die Diffusion der Exzitonen entlang der SWNT erklärt somit, warum die Photolumineszenz wesentlich sensibler auf Ladungsänderung reagiert. Während die Absorption nur in einem kleinen Teilbereich der SWNT durch eine Ladung deaktiviert wird, hat diese Ladung auch Einfluss auf Exzitonen, die bis zum Abstand der Diffusionslänge an anderer Stelle auf der SWNT gebildet wurden. Die in Abbildung 5.15b gezeigte Vergrößerung offenbart aber auch eine Schwäche des Modells. So zeigt sich, dass bei sehr geringer Ladungsdichte bereits ein Abfall der PL-Quantenausbeute von mehr als 10% stattfand, und eine deutliche Abweichung der Messwerte vom DLCQ-Modell vorliegt. Dies deutet darauf hin, dass die Exzitonendiffusion alleine das Verhalten nicht vollständig beschreiben kann. Möglicherweise kommt es durch das elektrische Feld in der elektrochemischen Doppelschicht zu Änderungen im Zerfallsverhalten der Exzitonen. Auch ein Einfluss von defektinduzierten Energieniveaus innerhalb der Bandlücke ist denkbar. Es kann sich aber auch um ein Artefakt der Ladungsnormalisierung handeln.

5.2.6 Zusammenfassung

Die Analyse der Messdaten hat gezeigt, dass Ladungen deutliche Auswirkungen auf die elektronische Struktur und das Verhalten von SWNTs haben. Mit zunehmender Ladungsdichte findet eine Renormalisierung der Band-

struktur statt, wobei der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband abnimmt. Gleichzeitig findet eine Verlagerung der Oszillatorstärke vom exzitonischen S_1 -Übergang zu einem Trion statt. Ein weiterer Anstieg der Ladungsdichte führt schließlich zum völligen Bleichen des S_1 -Übergangs sowie des Trions, sodass in der Absorption nur noch der Übergang in freie Ladungsträger beobachtet wird. Die Oszillatorstärke der Übergänge zwischen erstem Valenz- und Leitungsband nimmt durch die zusätzlichen Ladungen ab. Die Bandrenormalisierung führt allerdings nur zu einer geringen Veränderung der Energie der optischen Übergänge, was auf eine gleichzeitig stattfindende Veränderung der Exzitonenbindungsenergie zurückzuführen ist. Die vorliegenden Daten zeigen zudem eine Zunahme der Übergangsenergie bei steigender Ladungsdichte. Dies ist gegenläufig zu bisherigen Modellen, die bei Abnahme der Coulomb-Wechselwirkung im System auch eine Abnahme der Energie des exzitonischen Übergangs vorhersagen [24].

Für das S_2 -Exziton sind die Effekte wesentlich geringer ausgeprägt. Zwar findet auch hier eine Verlagerung der Oszillatorstärke vom Exziton zum Trion statt, aber die Summe der Oszillatorstärke im Bereich des zweiten Valenz- und Leitungsbandes bleibt über einen größeren Potentialbereich konstant. Wahrscheinlich tritt erst dann eine deutliche Abnahme auf, sobald eine Ladungsübertragung in diese Energieniveaus stattfindet.

Je nachdem wie stark die Bandrenormalisierung pro Ladung ausgeprägt ist, zeigt ein einfaches Modell, dass es bei einer elektrochemisch durchgeführten Ladungsübertragung nicht zu einer linearen Zunahme der Ladungsdichte mit dem angelegten Elektrodenpotential kommt. Eine starke Bandrenormalisierung führt zu einem sprunghaften Anstieg der Ladungsdichte nach Erreichen der Bandkante. Dies kann den relativ schnellen Abfall der beobachteten Signale erklären.

Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine Bewertung der aus unterschiedlichen Messmethoden gewonnenen *Elektrochemischen Bandlücken*. So hängt die Intensität eines Ramansignals von der Stärke des resonant angeregten SWNT Übergangs ab. Meist wird hierbei der S_2 -Übergang gewählt, welcher nur geringfügig von Ladungen beeinflusst wird. Die aus Ramanmessungen berechneten *Elektrochemischen Bandlücken* sind somit zu groß. Sie spiegeln nicht die Größe der fundamentalen Bandlücke zwischen erstem Valenz- und Leitungsband wieder. Ramanmessungen, bei denen die Anregung über den ersten exzitonischen Übergang erfolgt, sollten allerdings zur Bestimmung der fundamentalen Bandlücke geeignet sein. Photolumineszenzsignale reagieren hingegen wesentlich sensibler auf Ladungsänderung, sodass die Position der Bandkanten durch tiefliegende Energieniveaus, zum Beispiel von Defekten, verfälscht wird. Die Diffusion der Exzitonen ent-

lang der SWNT kann dieses Verhalten zumindest teilweise erklären. Insgesamt führen Photolumineszenzmessungen zu einer Unterschätzung der Bandlücke. Dies zeigt sich auch daran, dass die erhaltene Bandlücke kleiner als die Energie des optischen Übergangs ist. Die Veränderung des PL-Signals bei Variation des Elektrodenpotentials ist aber noch nicht vollständig verstanden. Das Absorptionssignal des S_1 -Exzitons stellt aufgrund von *Pauli-Blocking* wahrscheinlich das direkteste Maß für die vorliegende Ladungsdichte dar. Denkbar ist, dass die daraus erhaltene *Elektrochemische Bandlücke* dem Abstand der jeweiligen Ladungsschwerpunkte der Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband entspricht. Für die (6,5)-SWNT wurde hierbei als Mittelwert aller Messungen eine Bandlücke von $(1,45 \pm 0,05)$ V erhalten. Der Begriff der *Elektrochemischen Bandlücken* ist allerdings kritisch zu sehen, da er nicht exakt definiert ist und in der Literatur für Werte aus den unterschiedlichsten Messmethoden benutzt wird. Zudem ist eine exakte Bestimmung der Bandkanten bei Raumtemperatur aufgrund von thermischer Verteilung nicht möglich.

5.3 Messungen an (7,5)-SWNTs

Im Folgenden Kapitel werden die Ergebnisse von Absorptionsmessungen an (7,5)-SWNTs unter Potentialkontrolle vorgestellt und mit den Erkenntnissen aus dem vorherigen Kapitel verglichen. Der Einsatz eines anderen SWNT-Polymer Systems ermöglichte es erstmals den Einfluss von Ladungen auf den S_3 -Übergang eindeutig zu identifizieren.

5.3.1 Übersicht der Messergebnisse

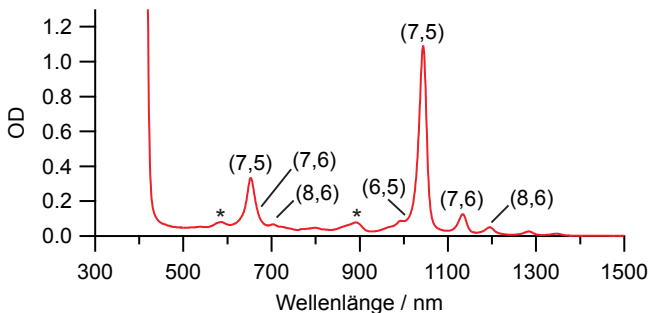


Abbildung 5.16: Absorptionsspektrum einer Suspension aus (7,5)-SWNTs mit PFO in Toluol. Neben der (7,5)-SWNT sind Spuren von (6,5), (7,6) und (8,6)-SWNTs enthalten [110]. Die mit * markierten Signale gehören zu einer Phononenseitenbande der (7,5)-SWNT [111]. Der Anstieg unterhalb von 430 nm ist auf die Absorption von PFO zurückzuführen.

In Abbildung 5.16 ist das Absorptionsspektrum einer typischen Suspension von (7,5)-SWNTs mit PFO in Toluol abgebildet. Die Probenpräparation erfolgte wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Die Zuordnung der Signale zu den SWNT-Chiralitäten erfolgte wie im vorherigen Kapitel über einen Kataura Plot [110]. Im Gegensatz zur Probenpräparation mit PFO-BPy in Toluol ist die Dispersion von SWNTs mit PFO in Toluol weniger selektiv. So finden sich neben den gewünschten (7,5)-SWNTs auch verstärkt Signale anderer SWNT-Spezies im Spektrum wieder.

Abbildung 5.17 zeigt die Absorptionsspektren einer spektroelektrochemischen Messung an einem auf einer Gitterelektrode aus Platin aufgebracht Film von (7,5)-SWNTs. Analog zur Messung an (6,5)-SWNTs waren deutliche Änderungen der Absorptionsintensität der exzitonen Übergänge,

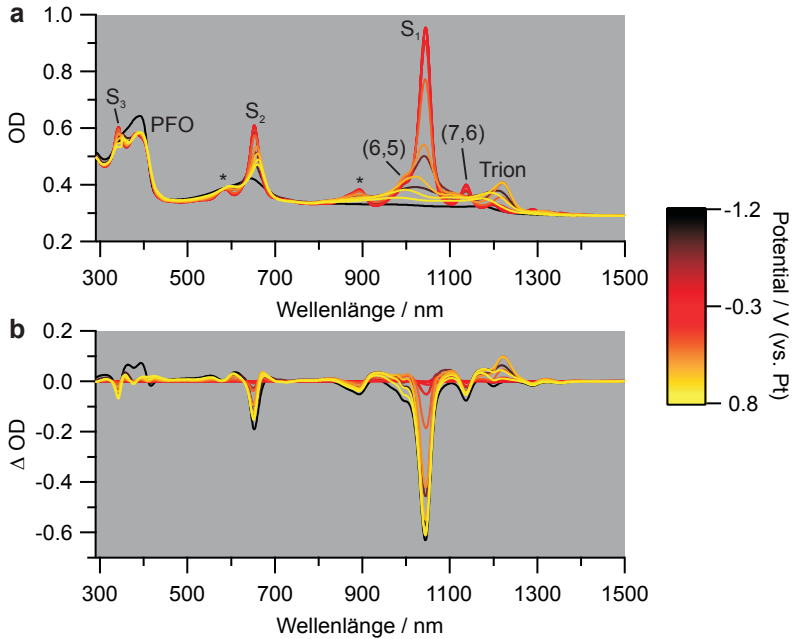


Abbildung 5.17: Spektroelektrochemische Messung an einem Film aus (7,5)-SWNTs im Bereich von $-1,2\text{ V}$ bis $0,8\text{ V}$ (vs. Platin). In a) sind die erhaltenen Absorptionsspektren dargestellt, b) zeigt die Differenz zum Spektrum der neutralen SWNTs bei $-0,3\text{ V}$. Den Signalen sind die jeweiligen exzitonen Übergänge der (7,5)-SWNT zugeordnet. Signale anderer SWNT-Chiralitäten sind gesondert markiert [110], Phononenseitenbanden [111] mit * gekennzeichnet.

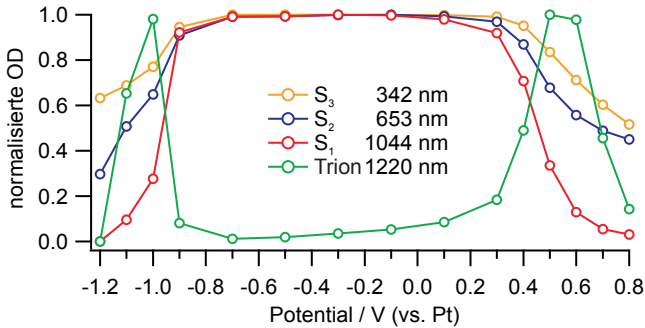


Abbildung 5.18: Verlauf der normierten Absorptionsintensität bei ausgewählten Wellenlängen für die Messung aus Abbildung 5.17, aufgetragen gegenüber dem angelegten Elektrodenpotential. Die Messpunkte wurden für eine bessere Übersicht verbunden.

sowie die Ausbildung eines Trionensignals bei 1220 nm sichtbar. Zudem war es bei dieser Messung möglich den S_3 -Übergang der (7,5)-SWNT eindeutig zu identifizieren, da er weniger stark mit dem Absorptionsmaximum des Polymers überlappt. Der sprunghafte Anstieg im Bereich von 350–400 nm bei einem Potential von $-1,2$ V ist wahrscheinlich auf eine einsetzende Reaktion des Polymers zurückzuführen. So konnte auch bei Änderung des Potentials zurück in den neutralen Bereich ($-0,3$ V) eine weitere Änderung in diesem Bereich beobachtet werden. Zudem zeigte die verwendete Elektrolytlösung nach Ende der Messung eine sichtbare Verfärbung. Messungen bis zu einem Potential von $-1,1$ V sowie im kompletten positiven Potentialbereich waren hingegen vollständig reversibel.

Die Änderung der Absorptionsintensität einzelner Übergänge wurde bei ausgewählten Wellenlängen analysiert und ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Normierung der Daten erfolgte wie auf Seite 50 für die Messung an (6,5)-SWNTs beschrieben. Die Absorptionsintensität des S_1 -Übergangs wurde zwischen dem gemessenen Minimal- und Maximalwert normiert. Das Signal des Trions wurde identisch behandelt. Für den S_2 -Übergang wurde eine OD von 0,337 als Minimalwert angenommen. Die Analyse des S_3 -Übergangs ist durch die Überlappung mit dem Absorptionssignal des Polymers erschwert. Die OD des Untergrund bei 342 nm wurde auf 0,46 abgeschätzt und als Minimum für die Normierung der Absorptionsintensität des S_3 -Signals verwendet.

5.3.2 Vergleich zwischen Absorptionsmessungen an (7,5) und (6,5)-SWNTs

Aus Abbildung 5.18 ist ersichtlich, dass die Abnahme der Absorptionsintensität des ersten exzitonischen Übergangs anfangs mit einer Zunahme des Trionensignals einherging. Bei weiterer Variation des Potentials zu stärkeren positiven oder negativen Werten fand eine Abnahme des Trionensignals statt, bis schließlich sowohl das Signal des Exzitons als auch des Trions vollständig verschwunden waren. Die Änderung aller drei exzitonischen Übergänge setzte beim selben Potential ein, allerdings war die Abnahme des S_2 - und S_3 -Signals weniger stark ausgeprägt. Diese Ergebnisse entsprechen dem bereits bei der Messung von (6,5)-SWNTs beobachteten Verhalten. Allerdings war bei der Messung von (7,5)-SWNTs die Änderung der Absorptionsintensität bei positiven und negativen Potentialen nicht symmetrisch. Im Negativen fand eine schnelle Abnahme innerhalb von 200 mV statt, wohingegen die Abnahme im Positiven über einen breiteren Potentialbereich von 300 mV beobachtet wurde. Möglicherweise ist eine Asymmetrie der Van-Hove-Singularitäten von Valenz- und Leitungsband hierfür verantwortlich (siehe Abbildung 2.1, Seite 6). Eine größere Zustandsdichte führt dazu, dass pro Potentialschritt mehr Ladungen übertragen werden können und somit eine größere Änderung der Absorptionsintensität beobachtet wird.

Aus dem Verlauf der Absorption des S_1 -Übergangs wurde – analog zur Auswertung der (6,5)-SWNTs – die *Elektrochemische Bandlücke* der (7,5)-SWNT auf einen Wert von $(1,43 \pm 0,01)$ V bestimmt. Die Messungenauigkeit bezieht sich hier erneut nur auf den Fehler der Nernst-Anpassung. Ein Vergleich mit Tabelle 5.1 (Seite 55) zeigt, dass die *Elektrochemische Bandlücke* der (7,5)-SWNTs um 50 mV kleiner ist, als die aus den Absorptionsmessungen erhaltene *Elektrochemische Bandlücke* der (6,5)-SWNTs von $(1,48 \pm 0,02)$ V. Dieser Unterschied entspricht beinahe exakt der Energiedifferenz zwischen den S_1 -Übergängen von (6,5)-SWNTs (1,27 eV) und (7,5)-SWNTs (1,21 eV). Dies deutet darauf hin, dass optische Übergänge und *Elektrochemische Bandlücke* in gleichem Maße mit dem Nanorohrdurchmesser variieren.

Im Folgenden wird das Verhalten der optischen Übergänge der (7,5)-SWNT im Bereich von 0,1–0,8 V näher untersucht. Abbildung 5.19 zeigt einen Ausschnitt der Spektren im Bereich des S_1 -Übergangs. Genau wie bei der (6,5)-SWNT (vergleiche Abbildung 5.7, Seite 58) fand eine deutliche Abnahme des S_1 -Signals sowie eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen statt. Die Schulter bei 1000 nm stammt von (6,5)-SWNTs und verbreitert das Signal zusätzlich. Die Verschiebung zwischen dem exzitonischen S_1 -Übergang (1044 nm) und dem als Trion bezeichneten

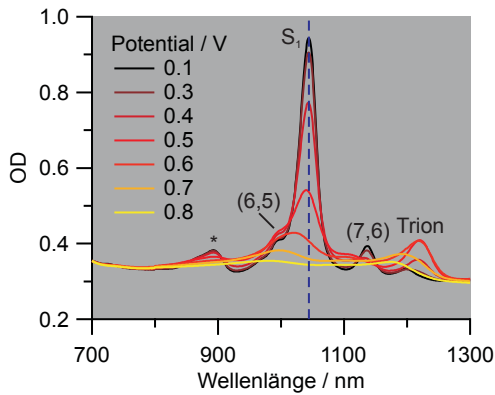


Abbildung 5.19: Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.17 im Bereich des S_1 -Übergangs für den Potentialbereich von 0,1–0,8 V. Die gestrichelte Linie markiert die Wellenlänge des Signalmaximums des S_1 -Übergangs in ungeladenen SWNTs. Die Phononenseitenbande der (7,5)-SWNT ist mit * gekennzeichnet [111]. Übergänge anderer SWNT-Chiralitäten sind gesondert markiert [110].

Übergang (1220 nm) betrug 171 meV und bestätigt somit, dass es sich hierbei wirklich um das Trionensignal der (7,5)-SWNT handelt (vergleiche hierzu Diskussion auf Seite 56). Das Spektrum bei 0,8 V zeigte eine quasi konstante Absorbanz im Bereich von 700–1180 nm gefolgt von einer Abnahme und erneut gleichbleibender Intensität. Diese Form entspricht dem Spektrum der (6,5)-SWNTs bei 0,9 V (siehe Abbildung 5.7) und ist nur um 30 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Spektren deuten somit erneut auf eine Renormalisierung der Bandlücke durch die übertragenen Ladungen hin.

Die Veränderung der Absorptionsspektren im Bereich des zweiten exzitonischen Übergangs ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Es zeigt sich eine Abnahme des S_2 -Übergangs sowie eine Verschiebung des Signalmaximums zu längeren Wellenlängen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass das Signal bei 653 nm nicht nur vom S_2 -Übergang der (7,5)-SWNT, sondern teilweise auch von (7,6)-SWNTs stammt. Im Bereich von 500–625 nm war ein Anstieg der OD zu beobachten. Hier befindet sich neben dem Signal einer Phononenseitenbande der (7,5)-SWNT auch der zweite exzitonische Übergang der (6,5)-SWNT. Trotz der Überlagerung von Signalen unterschiedlicher SWNT-Chiralitäten zeigt sich aber insgesamt ein quasi identisches Ver-

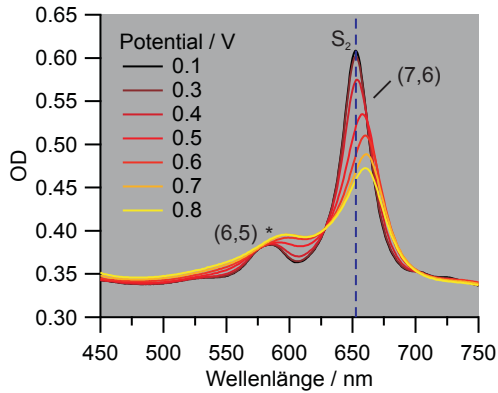


Abbildung 5.20: Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.17 im Bereich des S_2 -Übergangs für den Potentialbereich von 0,1–0,8 V. Die gestrichelte Linie markiert die Wellenlänge des Signalmaximums des S_2 -Übergangs in ungeladenen SWNTs. Die Phononenseitenbande der (7,5)-SWNT ist mit * gekennzeichnet [111]. Übergänge anderer SWNT-Chiralitäten sind gesondert markiert [110].

halten wie zuvor bei den (6,5)-SWNTs beobachtet (siehe Abb. 5.8, Seite 59).

Die Auswertung der Spektren im Bereich des S_3 -Übergangs (siehe Abbildung 5.21) wird durch die Überlagerung mit dem Signal des Polymers (PFO) erschwert. Dessen Signal bei 380 nm zeigte eine scheinbare Verschiebung des Maximums zu längeren Wellenlängen bei gleichbleibender OD. Für den S_3 -Übergang der (7,5)-SWNT bei 342 nm kann hingegen eine Abnahme beobachtet werden. Gleichzeitig hierzu fand ein Anstieg der OD bei 360 nm statt. Der Sprung in der OD bei 350 nm ist ein Artefakt des Absorptionsspektrometers. Um die einzelnen Signalanteile in diesem Wellenlängenbereich deutlicher unterscheiden zu können, wurden die Differenzspektren zur neutralen Probe bei $-0,3$ V berechnet, siehe Abbildung 5.22a. Hier wird deutlich, dass es sich bei der Absorptionsänderung bei 380 nm um den dritten exzitonischen Übergang der (7,6)-SWNT, und bei 410 nm um den der (8,6)-SWNT handelt [110]. Das Signal bei 342 nm stammt vom S_3 -Übergang der (7,5)-SWNT [110]. Die ansteigende Absorbanz beidseitig vom abnehmenden Signalmaximum deutet auf eine Verbreiterung oder Verschiebung des Signals mit zunehmender Ladungsübertragung auf die SWNTs hin. Ein Vergleich mit den Differenzspektren des S_2 -Übergangs, siehe Abbildung 5.22b,

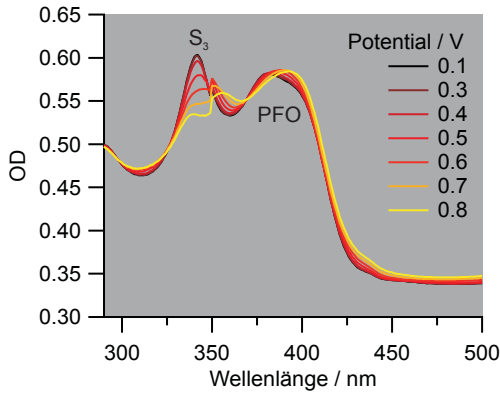


Abbildung 5.21: Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.17 im Bereich des S_3 -Übergangs für den Potentialbereich von 0,1–0,8 V. Der Sprung bei 350 nm ist ein Artefakt des Absorptionsspektrometers.

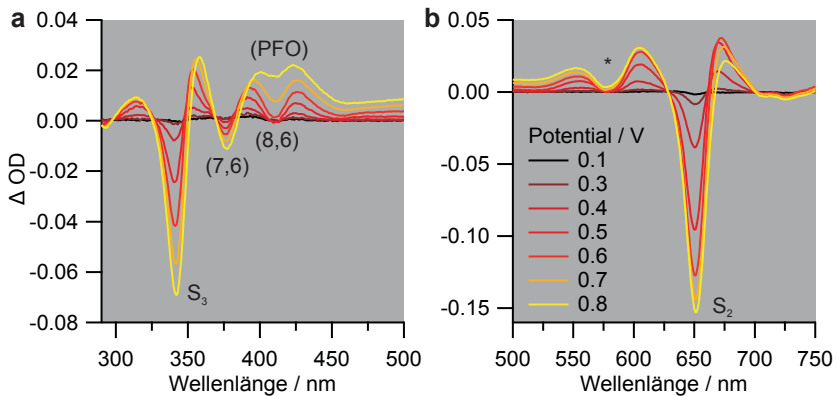


Abbildung 5.22: Veränderung der Absorptionsspektren im Potentialbereich von 0,1–0,8 V relativ zum Spektrum der neutralen SWNTs bei $-0,3$ V. a) für den Bereich des S_3 -Übergangs, b) für den Bereich des S_2 -Übergangs. Den Signalen ist die jeweilige Herkunft zugeordnet [110]. Die Phononenseitenbande ist mit * gekennzeichnet [111].

zeigt, dass sich das Verhalten von S_3 - und S_2 -Übergang stark ähnelt. Allerdings ist aus Abbildung 5.18 ersichtlich, dass die Intensitätsänderung des S_3 -Übergangs schwächer ausgeprägt ist. Dies entspricht dem bereits zuvor beobachteten Trend, wonach zusätzliche Ladungen den ersten exzitonischen Übergang stärker beeinflussen (*Pauli-Blocking* und Bandrenormalisierung), als den zweite exzitonische Übergang (nur Bandrenormalisierung). Für den dritten exzitonischen Übergang wird somit auch nur eine Veränderung aufgrund der Bandrenormalisierung erwartet.

5.3.3 Zusammenfassung

Die Analyse der spektroelektrochemischen Absorptionsmessung von (7,5)-SWNTs ergab eine gute Übereinstimmung mit dem Verhalten der Absorption von (6,5)-SWNTs unter Ladungseinfluss. So wurde auch hier die Abnahme der Absorptionsintensität aller exzitonischen Übergänge und die Bildung von Trionen beobachtet. Die Form der Spektren der (7,5)-SWNTs war bei vergleichbarer Ladungsdichte meist identisch zu den (6,5)-SWNTs und nur um einige nm verschoben. Weiterhin konnte beim Film aus (7,5)-SWNTs erstmals das Verhalten des S_3 -Übergangs näher untersucht werden. Es zeigte sich ein ähnliches Verhalten wie beim zweiten exzitonischen Übergang, wobei die Abnahme der Absorptionsintensität weniger stark ausgeprägt war. Bei stark negativem Potential konnte eine irreversible Veränderung in diesem Teil des Spektrums beobachtet werden, welche auf eine Reaktion des Polymers zurückgeführt wurde. Insgesamt bestätigt die Messung der (7,5)-SWNTs die Ergebnisse aus Kapitel 5.2. Die Ladungsübertragung auf die SWNTs führt zu einer Bandrenormalisierung und Abnahme der exzitonischen Übergänge.

Die aus der Absorption des S_1 -Übergangs ermittelte *Elektrochemische Bandlücke* der (7,5)-SWNT betrug $(1,43 \pm 0,01)$ V. Sie ist somit um 50 mV kleiner, als die der (6,5)-SWNT. Dies entspricht beinahe dem energetischen Unterschied der S_1 -Übergänge dieser zwei SWNT-Chiralitäten von 60 meV und folgt somit dem Trend von abnehmender Bandlücke mit zunehmendem SWNT-Durchmesser.

5.4 Messungen an HiPCO-SWNTs

Nachdem in den vorherigen Kapiteln der Fokus auf der Analyse des Verhaltens von chiralitätsaufgetrennten SWNTs unter Ladungseinfluss lag, wird im Folgenden der Einfluss des Nanorohrdurchmessers auf die *Elektrochemischen Bandlücken* untersucht. Hierzu wird eine Suspension von HiPCO-SWNTs mit PFO in Toluol verwendet. Diese Suspension enthält fünf unterschiedliche SWNT-Spezies, deren S_1 -Übergänge einen ausreichenden Abstand aufweisen, sodass ihre Signalintensität einzeln ausgewertet werden kann. Die Messung an diesen Mischproben ermöglicht es die *Elektrochemischen Bandlücken* der einzelnen SWNT-Spezies unterschiedlichen Durchmessers direkt zu vergleichen. Die Durchführung der Messungen erfolgte in Zusammenarbeit mit Florian Oberndorfer im Rahmen dessen Bachelorarbeit [120]. Für die folgende Diskussion wurden die Messdaten vollständig neu ausgewertet.

5.4.1 Übersicht der Messergebnisse

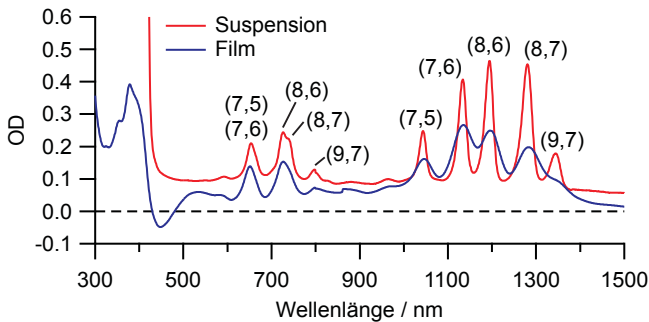


Abbildung 5.23: Vergleich zwischen dem Absorptionsspektrum einer Suspension von HiPCO-SWNTs mit PFO in Toluol und eines daraus hergestellten SWNT-Films auf einer ITO-Elektrode. Es lassen sich fünf SWNT-Spezies identifizieren [110]. Das Signal unterhalb von 430 nm ist auf die Absorption von PFO und die S_3 -Übergänge der SWNTs zurückzuführen. Die negative OD bei 450 nm ist ein Artefakt der Hintergrundkorrektur.

Abbildung 5.23 zeigt die Absorptionsspektren einer HiPCO-SWNT-Suspension sowie eines Films aus selbiger im Vergleich. Die Probenpräparation ist in Kapitel 4.1 und 4.3 beschrieben. In den Spektren lassen sich fünf

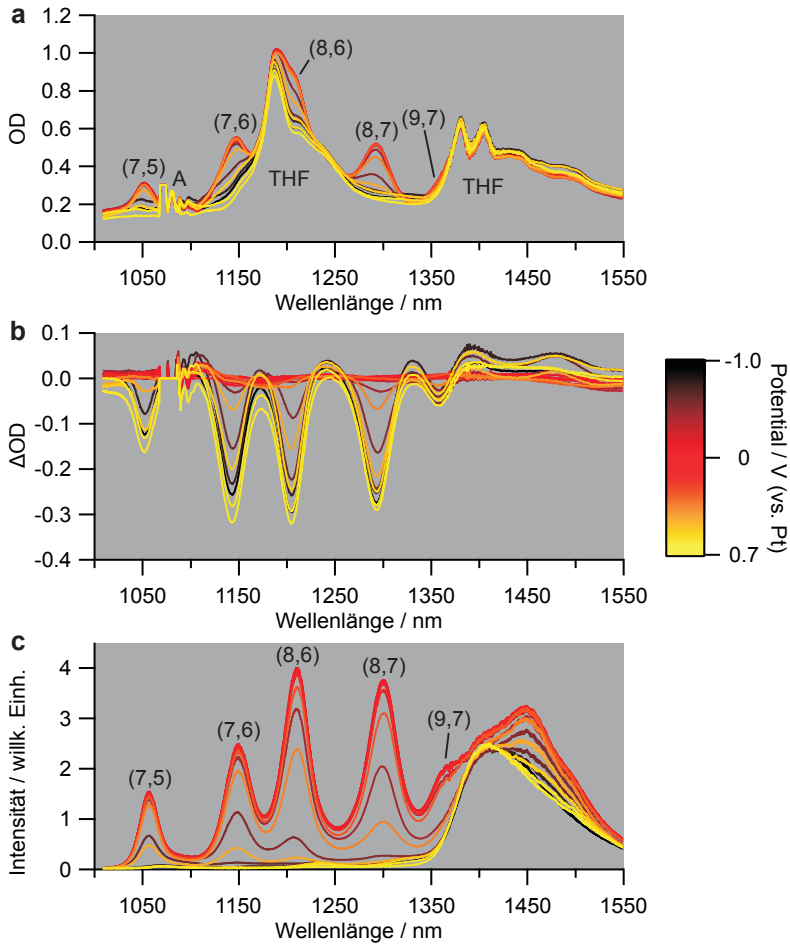


Abbildung 5.24: A simultane Absorptions- und Photolumineszenzmessung eines Filmes aus HiPCO-SWNTs im Bereich von $-1,0\text{ V}$ bis $0,7\text{ V}$ (vs. Platin). a) zeigt die erhaltenen Absorptionsspektren im Bereich der S_1 -Übergänge, b) die zugehörigen Differenzspektren bezogen auf die Absorption der neutralen SWNTs bei $-0,1\text{ V}$. Das Signal bei 1080 nm (A) ist ein Artefakt der Lichtquelle. c) zeigt die Photolumineszenz der Probe. Die Signale sind der jeweiligen SWNT-Spezies zugeordnet [110].

SWNT-Spezies anhand ihres S_1 - und S_2 -Übergangs identifizieren [110]. Der Durchmesser dieser SWNTs lag zwischen 0,83 nm und 1,10 nm [110]. Die ersten exzitonischen Übergänge sind in der Suspension klar voneinander unterscheidbar, während die zweiten exzitonischen Übergänge überlappen. Bei den hergestellten Filmen war eine Verbreiterung der Signale sowie eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlängen erkennbar. Die Überlappung der Signale und die unterschiedliche Intensitätsverteilung der einzelnen SWNT-Spezies führte dazu, dass die Ergebnisse mehrerer Messungen teils deutlich voneinander abwichen. Dies galt besonders für die Messwerte der in geringerem Anteil vorliegenden (7,5) und (9,7)-SWNT. Aus diesem Grund wurden für die Bestimmung der *Elektrochemischen Bandlücke* mehrere Filme spektroelektrochemisch untersucht und anschließend ein Mittelwert der Bandlücke ermittelt. Im Folgenden wird exemplarisch eine dieser kombinierten Absorptions- und Photolumineszenzmessungen unter Potentialkontrolle vorgestellt. Die Auswertung und Berechnung der *Elektrochemischen Bandlücke* ist im darauffolgenden Kapitel zu finden.

In Abbildung 5.24 sind die Spektren einer simultanen Messung von Absorption und Photolumineszenz eines Films von HiPCO-SWNTs dargestellt. Das Potential wurde im Bereich von $-1,0$ V bis $0,7$ V (vs. Platin) variiert. Die Absorptionsspektren in Abbildung 5.24a zeigen einen deutlichen Hintergrund vom verwendeten Lösungsmittel THF, wodurch einige SWNT-Signale nur schwach sichtbar sind. Durch Berechnung der Differenzspektren zur neutralen Probe bei $-0,1$ V konnten die Absorptionsmaxima der S_1 -Übergänge aller enthaltenen SWNT-Spezies ermittelt werden (siehe Abbildung 5.24b). Die Photolumineszenzmaxima der SWNTs sind in Abbildung 5.24c hingegen direkt bestimmbar. Einzig für die (9,7)-SWNT wurde der Wert anhand der Differenzspektren (nicht abgebildet) ermittelt. Das ausgeprägte Emissionssignal oberhalb von 1350 nm wurde der ITO-Elektrode zugeordnet.

5.4.2 Elektrochemische Bandlücke von HiPCO-SWNTs

Um die *Elektrochemische Bandlücke* der einzelnen SWNT-Spezies berechnen zu können, wurde die Änderung der Absorptions- und Photolumineszenzintensität durch das angelegte Potential ausgewertet. Abbildung 5.25 zeigt die normierten Intensitätsverläufe am angegebenen Signalmaximum. Die Normierung erfolgte in allen Fällen zwischen dem jeweils gemessenen Intensitätsminimum sowie Maximum. Bei der (9,7)-SWNT ist nach anfänglicher Abnahme der OD im Negativen wie Positiven eine erneute Zunahme erkennbar. Dies wurde auf die Überlagerung des Übergangs mit dem Trio-

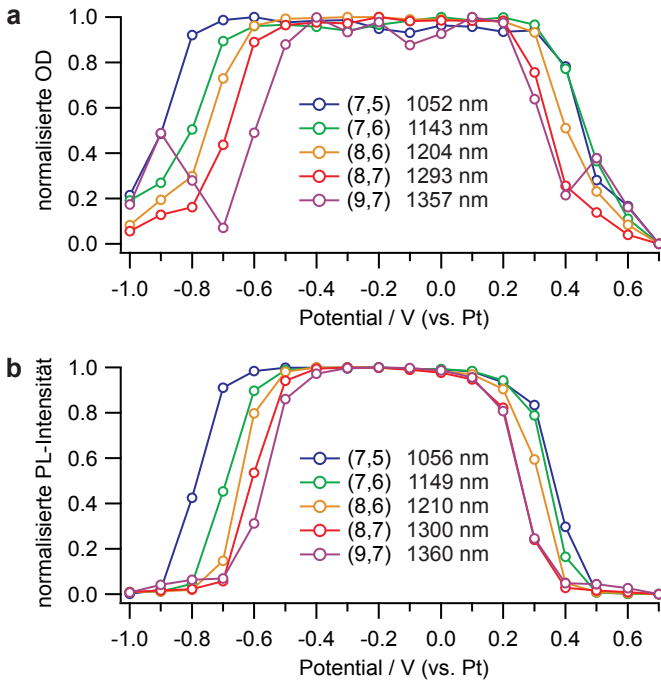


Abbildung 5.25: Verlauf der normierten OD (a) sowie Photolumineszenzintensität (b) des S_1 -Übergangs der angegebenen SWNT-Spezies aus Abbildung 5.24, aufgetragen gegenüber dem angelegte Elektrodenpotential. Die Messpunkte wurden zur Verdeutlichung des Verlaufs verbunden.

Tabelle 5.2: Übersicht über die aus der Absorption des S_1 -Übergangs (Abbildung 5.25a) erhaltenen Werte für Reduktionspotential E_{Red} , Oxidationspotential E_{Ox} und *Elektrochemische Bandlücke* ΔE_{B} .

SWNT	$E_{\text{Red}} / \text{V}$	E_{Ox} / V	$\Delta E_{\text{B}} / \text{V}$
(7,5)	$-0,91 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,02$
(7,6)	$-0,82 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	$1,29 \pm 0,02$
(8,6)	$-0,76 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,02$
(8,7)	$-0,70 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,02$
(9,7)	$-0,60 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,02$

Tabelle 5.3: Übersicht über die aus der Photolumineszenz (Abbildung 5.25b) erhaltenen Werte für Reduktionspotential E_{Red} , Oxidationspotential E_{Ox} und *Elektrochemische Bandlücke* ΔE_{B} .

SWNT	$E_{\text{Red}} / \text{V}$	E_{Ox} / V	$\Delta E_{\text{B}} / \text{V}$
(7,5)	$-0,788 \pm 0,002$	$0,364 \pm 0,004$	$1,152 \pm 0,006$
(7,6)	$-0,691 \pm 0,001$	$0,344 \pm 0,003$	$1,035 \pm 0,004$
(8,6)	$-0,644 \pm 0,001$	$0,311 \pm 0,004$	$0,955 \pm 0,005$
(8,7)	$-0,605 \pm 0,001$	$0,257 \pm 0,003$	$0,862 \pm 0,004$
(9,7)	$-0,570 \pm 0,005$	$0,256 \pm 0,004$	$0,826 \pm 0,009$

nensignal der (7,6)-SWNT zurückgeführt. Auch bei der (8,7)-SWNT besteht die Möglichkeit, dass eine Überlappung mit dem Übergang der Trionen der (7,5)-SWNT vorlag. Die Berechnung der *Elektrochemischen Bandlücke* erfolgte – wie in Kapitel 5.2.2 auf Seite 53 beschrieben – über die Anpassung des Intensitätsverlaufs mit der Nernst-Gleichung. Für die (9,7)-SWNT wurde der Anpassungsbereich auf $-0,7 \text{ V}$ bis $0,4 \text{ V}$ beschränkt, um eine Verfälschung des Ergebnisses durch die Absorption der Trionen zu verringern.

Tabelle 5.2 und 5.3 zeigt die aus Abbildung 5.25 erhaltenen Werte für Oxidations- (E_{Ox}) und Reduktionspotential (E_{Red}) sowie die daraus berechnete *Elektrochemische Bandlücke* ΔE_{B} der einzelnen SWNT-Spezies. Die angegebenen Abweichungen stammen aus der Nernstanpassung und geben nur den Fehler der Kurvenanpassung wieder. Es zeigt sich, dass die Photolumineszenzdaten wesentlich besser durch die Nernstgleichung beschrieben werden können. Die Abweichung der Kurvenanpassung ist um eine Grö-

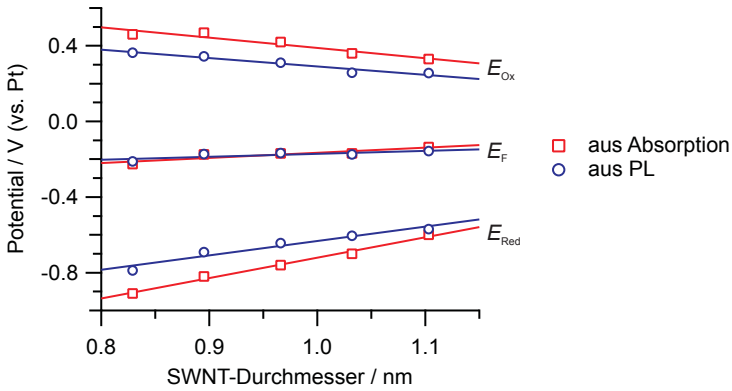


Abbildung 5.26: Graphische Darstellung der in Tabelle 5.2 und 5.3 angegebenen Potentiale sowie dem daraus errechneten Fermi-Niveau gegen den SWNT-Durchmesser. Die durchgezogenen Linien stammen aus einer linearen Anpassung der Daten und sollen den vorliegenden Trend verdeutlichen.

ßenordnung kleiner als bei den Absorptionsdaten. Allerdings lag die Streuung der Messwerte über mehrere Messungen hinweg wesentlich höher, so dass die Abweichung der Kurvenanpassung nur wenig Aussagekraft besitzt. In Abbildung 5.26 sind die Potentiale gegen den zugehörigen SWNT-Durchmesser aufgetragen. Zusätzlich ist das Fermi-Niveau der ungeladenen SWNTs, welches sich in der Mitte ihrer *Elektrochemischen Bandlücke* befindet, eingezeichnet. Es ist eine Abnahme von ΔE_B mit zunehmendem Durchmesser der SWNT sichtbar. Wie bei der Messung der (6,5)-SWNT (siehe Seite 53) war zudem ein deutlicher Unterschied zwischen den aus Absorption oder Photolumineszenz ermittelten Bandlücken erkennbar. Dies ist auf die Diffusion der Exzitonen entlang der SWNT-Achse, und den nicht strahlenden Zerfall an Defekten und Ladungen zurückzuführen (DLCQ-Modell, Seite 66). Die Messergebnisse zeigen zudem, dass das Fermi-Niveau der ungeladenen SWNTs mit dem SWNT-Durchmesser variiert. Es zeigt sich mit zunehmenden Durchmesser eine Verschiebung um 55–90 mV zu positiveren Potentialen bezogen auf die Pt-Referenz. Dieses Verhalten resultiert aus der deutlich unterschiedlichen Veränderung des Oxidations- und Reduktionspotentials. So änderte sich das aus der Absorption erhaltene Oxidationspotential mit zunehmendem SWNT-Durchmesser nur um 130 mV, während das zugehörige Reduktionspotential um 310 mV verschoben ist. Aus der PL-Intensität erhält man für die Änderung des Oxidationspoten-

Tabelle 5.4: Übersicht über die aus mehreren Absorptions- und Photolumineszenzmessungen erhaltenen Werte der *Elektrochemische Bandlücke* ΔE_B der untersuchten HiPCO-SWNTs im Vergleich zur Energie des ersten exzitonischen Übergangs und den von *Tanaka et al.* [103] aus Photolumineszenzmessungen in Wasser erhaltenen Bandlücken.

SWNT	$\Delta E_B / \text{V}$			$\Delta E_{S1} / \text{eV}$
	aus Absorption	aus PL	<i>Tanaka et al.</i>	
(7,5)	$1,39 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,03$	1,01	1,182
(7,6)	$1,28 \pm 0,05$	$1,01 \pm 0,03$	0,91	1,088
(8,6)	$1,22 \pm 0,03$	$0,93 \pm 0,02$	0,85	1,033
(8,7)	$1,09 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,02$	0,79	0,961
(9,7)	$1,0 \pm 0,1$	$0,82 \pm 0,02$	0,75	0,916

tials 108 mV und für das Reduktionspotential 218 mV. Dieses Ergebnis ist im Widerspruch zu den Messungen von *Tanaka et al.*, die eine stärkere Verschiebung des Oxidationspotentials im Vergleich zum Reduktionspotential beobachtet haben [103]. Die von ihnen aus Photolumineszenzmessungen erhaltenen *Elektrochemischen Bandlücken* sind zudem um bis zu 100 mV kleiner, als die hier gemessenen. Möglicherweise resultieren diese Unterschiede aus den unterschiedlichen Elektrolytlösungen. *Tanaka et al.* haben ihre Messungen in wässriger Lösung durchgeführt, während die Messungen dieser Arbeit in organischem Medium (THF) unter Wasserausschluss erfolgten. Die Absorptionsmessungen von *Paolucci et al.* in DMSO zeigen zudem ebenfalls eine stärkere Veränderung des Reduktionspotentials mit dem SWNT-Durchmesser [101]. Der Lösungsmiteleinfluss könnte auf eine unterschiedliche Stabilisierung der positiv und negativ geladenen SWNTs im jeweiligen Lösungsmittel zurückzuführen sein [103].

Wie bereits zuvor erwähnt, wurden insgesamt mehrere Messungen an vergleichbaren HiPCO-SWNT-Proben durchgeführt, um die Größe der *Elektrochemischen Bandlücke* und ihre Standardabweichung zu ermitteln. Das Ergebnis dieser Auswertung ist zusammen mit der Energie des ersten exzitonischen Übergangs ΔE_{S1} in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die von *Tanaka et al.* aus Photolumineszenzmessungen erhaltenen Bandlücken angegeben [103]. Die große Standardabweichung für die aus der Absorptionsmessung erhaltene Bandlücke der (9,7)-SWNT resultiert aus dem schwachem Absorptionssignal welches, wie bereits zuvor beschrieben, stark

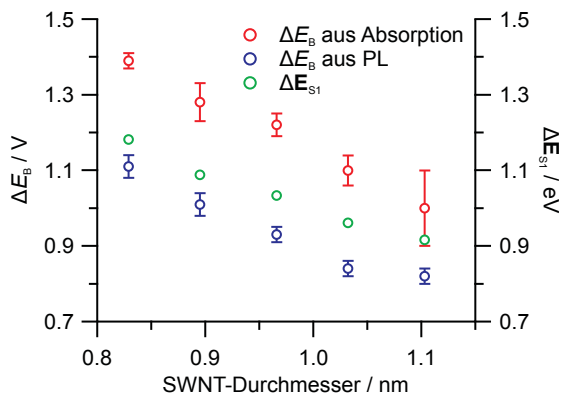


Abbildung 5.27: Graphische Darstellung der in Tabelle 5.4 angegebenen Mittelwerte mit Standardabweichung für die *Elektrochemische Bandlücke* ΔE_B aller untersuchten HiPCO-SWNTs im Vergleich zu der Energie des ersten exzitonischen Übergangs ΔE_{S1} .

mit dem Trion der (7,6)-SWNT überlappt. Da das Potential der Platin-Pseudoreferenzelektrode zwischen den einzelnen Messungen aufgrund von Polarisierungseffekten Schwankungen unterworfen war, ist es leider nicht möglich Mittelwerte für Oxidations- oder Reduktionspotential zu berechnen. Nur die Differenz, die Bandlücke, kann bestimmt werden. Die Daten konnten daher nicht wie in Abbildung 5.26 aufgetragen werden. Die Analyse eines einzelnen Datensatzes ergab jedoch in allen Fällen ein Verhalten, wie es in Abbildung 5.26 zu sehen ist. Die Werte aus Tabelle 5.4 sind in Abbildung 5.27 noch einmal gegen den Durchmesser der SWNTs dargestellt. Die Bandlücken in Volt können, unter der Annahme, dass eine Ladung diese Potentialdifferenz überwindet, direkt mit der Energiedifferenz der optischen Übergänge in Elektronenvolt verglichen werden. Es zeigt sich, dass die *Elektrochemische Bandlücke* im selben Maße mit dem SWNT-Durchmesser abnimmt wie der erste exzitonische Übergang. Die aus der Photolumineszenz erhaltenen *Elektrochemischen Bandlücken* sind um ca. 100 meV kleiner als der zugehörige erste exzitonische Übergang. Sie können somit nicht die fundamentale Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband in ungeladenen SWNTs widerspiegeln. Dies zeigt erneut, dass Photolumineszenzmessungen nicht zur Bestimmung dieser Bandlücke geeignet sind, da das PL-Signal wegen der Exzitonendiffusion sehr sensibel auf kleinste Ladungsänderungen, zum Beispiel durch Befüllen von Defektzuständen innerhalb der Bandlücke, rea-

giert. Unter der Annahme, dass die Absorptionsmessungen die tatsächliche Position der Bandkante besser abbilden, ergibt die Differenz von $\Delta E_B(\text{Abs})$ und ΔE_{S1} eine Exzitonenbindungsenergie im Bereich von 100–200 meV. Dieser Wert stimmt gut mit der von *Perebeinos et al.* berechneten Exzitonenbindungsenergie für SWNTs mit einem Durchmesser im Bereich von 1,0 nm, und einer Dielektrischen Konstante von 7 – THF besitzt einen Wert von 7,43 [68] – überein [26].

Ein Vergleich des hier erhaltenen Wertes von $(1,39 \pm 0,02)$ V für die *Elektrochemischen Bandlücke* der (7,5)-SWNT mit den aus Kapitel 5.3.2 erhaltenen $(1,43 \pm 0,01)$ V zeigt eine gute Übereinstimmung. Die vorhandene Abweichung kann auf die unterschiedliche Messanordnung zurückgeführt werden.

5.4.3 Zusammenfassung

Die kombinierte Absorptions- und Photolumineszenzmessung an einer HiPCO-SWNT-Probe ermöglichte die gleichzeitige Bestimmung der *Elektrochemischen Bandlücke* von fünf unterschiedlichen SWNT-Spezies. Es wurde eine systematische Abnahme der Bandlücke mit zunehmendem SWNT-Durchmesser beobachtet. Die Bandlücke folgt somit der Änderung des ersten exzitonen Übergangs mit dem Durchmesser. Weiterhin zeigte sich, dass das Fermi-Niveau im ungeladenen Zustand – welches der Mitte der Bandlücke entspricht – für SWNTs unterschiedlicher Chiralität nicht identisch war. Es wurde mit zunehmenden Durchmesser eine schwache Verschiebung zu größeren Potentialen (vs. Pt-Referenz) beobachtet. Damit zusammenhängend, war die Veränderung des Oxidationspotentials mit dem SWNT-Durchmesser schwächer ausgeprägt, als die des Reduktionspotentials. Dieses Verhalten ist möglicherweise vom Lösungsmittel abhängig und wurde in der Literatur teils umgedreht beobachtet [101, 103].

Der Vergleich der *Elektrochemischen Bandlücke* aus Photolumineszenzmessungen mit der Energie des ersten exzitonen Übergangs zeigt erneut, dass PL-Messungen zur Bestimmung der Differenz von Valenz- und Leitungsband nicht geeignet sind. Die aus den Absorptionsmessungen erhaltenen Bandlücken scheinen die Bandkanten hingegen besser wiederzugeben. Die Energiedifferenz zwischen diesen Bandlücken und dem zugehörigen ersten exzitonen Übergang stimmen gut mit den von *Perebeinos et al.* berechneten Werten für die Exzitonenbindungsenergie überein [26].

6 Spektroelektrochemische Untersuchung von TMDs

Als zweites niedrigdimensionales System neben SWNTs wurden in dieser Arbeit Übergangsmetalldichalkogenide spektroelektrochemisch untersucht. Konkret wurde die Absorption von Filmen aus MoS_2 und WS_2 , welche zu den 2D-Halbleitern zählen, unter Potentialkontrolle gemessen. Zu Beginn dieses Kapitels wird zuerst ein kurzer Überblick über den Stand der Forschung an TMDs gegeben, wobei der Schwerpunkt auf spektroelektrochemischen Messungen liegt. Anschließend werden die hier verwendeten TMD-Suspensionen und die Ergebnisse der Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen daran vorgestellt. Die Durchführung der Messungen erfolgte in Zusammenarbeit mit *Severin Groha* im Rahmen dessen Bachelorarbeit [121]. Für die folgende Diskussion wurden die Messdaten vollständig neu ausgewertet.

6.1 Stand der Forschung

Bisherige Messungen an TMDs unter Potentialkontrolle wurden meist an Einzellagen auf einem Substrat wie Siliciumdioxid durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte dabei häufig durch mechanische Aufspaltung von einem TMD-Kristall [48, 49, 50, 122, 123]. Aber auch TMD-Filme aus CVD-Prozessen wurden untersucht [50, 124].

Mak et al. untersuchten Einzellagen von MoS_2 bei 10 K [48]. Die Potentialkontrolle erfolgte mittels einer Feldeffekttransistorschaltung. Mit zunehmender Anzahl von negativen Ladungen wurde sowohl in den Absorptionsspektren als auch bei der Photolumineszenz eine Abnahme der Intensität des A-Übergangs beobachtet. Gleichzeitig fand eine Verschiebung des exzitonen Übergangs zu höherer Energie statt. Neben dem A-Exziton wurde ein weiteres Signal beobachtet, welches keine Veränderung seiner Energie und nur geringfügige Schwankung der Intensität zeigte. Es wurde dem optischen Übergang von Trionen zugeordnet. Messungen bei Raumtemperatur zeigten ein ähnliches Verhalten, waren aber aufgrund von Signalverbreiterung weniger eindeutig [48]. *Mouri et al.* haben ebenfalls MoS_2 -Einzellagen

untersucht [122]. Allerdings wurde hier die Ladungsdichte der Proben über die Zugabe von Oxidations- und Reduktionsmitteln variiert. Die erhaltenen PL-Daten stimmen mit den Messungen von *Mak et al.* überein. Ein Vergleich von einlagigen und zweilagigen MoS_2 -Filmen zeigte hingegen unterschiedliches Verhalten [123]. Die Variation der Ladungsdichte führte bei zweilagigen Filmen nur zu einer schwachen Veränderung (7 %) der Photolumineszenzintensität der exzitonischen Übergänge A und B. Bei Einzellagen fand jedoch ein vollständiges Bleichen des PL-Signals statt. *Newaz et al.* führen dies auf die unterschiedliche elektronische Struktur von TMD-Einzellagen und mehrlagigen TMD-Kristallen zurück [123]. So befindet sich der niedrigste Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband – und damit die Zustände, in die anfangs die Ladungen übertragen werden – im mehrlagigen Kristall am Γ -Punkt. Die exzitonischen Übergänge sind am K-Punkt lokalisiert und besitzen somit einen anderen Impuls als die zusätzlichen Ladungen im System (vergleiche Abbildung 2.3). Aus diesem Grund sollte es zu keiner Wechselwirkung zwischen Ladungen und Exzitonen kommen. Die Signalabnahme in Einzellagen wird durch *Pauli-Blocking* der Zustände am K-Punkt erklärt [123].

Untersuchungen von WS_2 -Filmen zeigen ein ähnliches Verhalten wie bei MoS_2 -Filmen [49, 50]. Das PL-Signal des A-Exzitons ändert sich mit zunehmender Ladungsdichte kontinuierlich, während das Signal der Trionen nur wenig beeinflusst wird [49]. *Shang et al.* haben allerdings ein abweichendes Verhalten beobachtet [50]. Mechanisch aufgetrennte WS_2 -Einzellagen zeigten bei Raumtemperatur im Photolumineszenzspektrum eine Verschiebung sowohl des exzitonischen als auch trionischen Übergangs. Die Energie der Trionen nimmt dabei ab, während die der Exzitonen leicht ansteigt. Gleichzeitig bleibt die PL-Intensität der Trionen konstant, wohingegen die der Exzitonen mit zunehmender Ladung abnimmt. Im Vergleich dazu zeigten die Photolumineszenzspektren von WS_2 -Einzellagen, welche über einen CVD-Prozess hergestellt wurden, bei Raumtemperatur nur das Signal der Exzitonen und kein Indiz für Trionen [50]. Wurden die Messungen aber bei 4,2 K durchgeführt, konnte eine Aufspaltung des PL-Signals in mehrere Einzelkomponenten beobachtet werden. Als mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der einzelnen TMD-Proben führen *Shang et al.* Defekte und intrinsisches Doping an. Durch die zusätzliche Erhöhung der Anregungsleistung um mehrere Größenordnungen konnten Sie in den Tieftemperaturexperimenten auch die Existenz von Exziton-Exziton-Paaren nachweisen [50].

6.2 Messergebnisse und Interpretation

Das Ziel dieses Teilprojekts war die spektroelektrochemische Untersuchung von MoS₂- und WS₂-Proben und ein Vergleich mit den Ergebnissen der Messungen an SWNTs. Im Gegensatz zu den bisherigen Messungen an TMDs – siehe 6.1 – wurden keine über CVD-Verfahren hergestellten oder mechanisch aufgespaltenen TMD-Filme verwendet. Stattdessen wurden die Probenfilme aus TMD-Suspensionen hergestellt. Im Falle von WS₂ sind zudem keine vorherigen Absorptionsmessungen unter Potentialkontrolle bekannt.

6.2.1 Übersicht der TMD-Suspensionen

Die in dieser Arbeit verwendeten MoS₂- und WS₂-Suspensionen wurden von *Claudia Backes (Trinity College Dublin)* zur Verfügung gestellt. Die Präparation dieser Suspensionen erfolgte wie in Quelle [56] beschrieben in einer wässrigen Lösung mit 1,0 mg mL⁻¹ Natriumcholat zur Stabilisierung. Zudem wurde von *Claudia Backes* im Anschluss zur Probenpräparation eine Charakterisierung der Suspensionen vorgenommen. Hierbei wurde der Gehalt an TMD-Material, die durchschnittliche Anzahl von Lagen und die Ausdehnung der TMD-Flocken bestimmt [56]. Tabelle 6.1 zeigt eine Übersicht der erhaltenen Werte. Die Anzahl der Lagen zeigt, dass es sich um polydisperse Proben mit einer oder mehreren Lagen handelt. Im Vergleich zu mechanisch aufgespaltenen Filmen auf Substrat, welche eine Ausdehnung im Bereich von mehreren µm besitzen [43, 48, 123], ist die Größe der einzelnen TMD-Flocken sehr klein.

Tabelle 6.1: Übersicht über die von *Claudia Backes* bestimmten charakteristischen Werte der verwendeten TMD-Suspensionen.

TMD-Probe	Gehalt / mg mL ⁻¹	Anzahl Lagen	Ausdehnung / nm
MoS ₂	0,033	1,8	30
WS ₂	0,033	1,5–2	25–35

In Abbildung 6.1 sind die Absorptionsspektren der erhaltenen TMD-Suspensionen dargestellt. In beiden Fällen sind die exzitonischen Übergänge A und B sichtbar. Ein Vergleich mit den direkt nach der Probenpräparation aufgenommenen Absorptionsspektren zeigte keine Abweichung. Es ist somit davon auszugehen, dass die in Tabelle 6.1 angegebenen Werte weiterhin zutreffen, und eine mögliche post-präparative Reaggregation bis zum

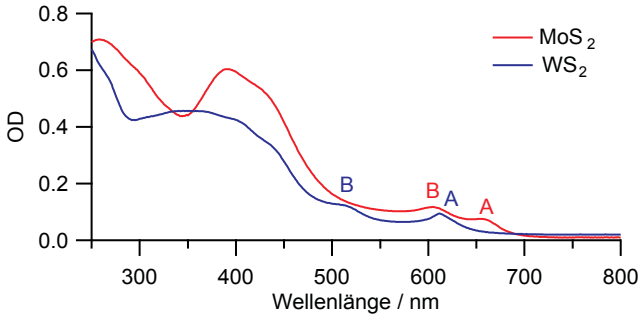


Abbildung 6.1: Absorptionsspektren der untersuchten MoS₂- und WS₂-Suspensionen im Vergleich. Die exzitoniche Übergänge der Proben sind jeweils mit A und B beschriftet.

Zeitpunkt der spektroelektrochemischen Messung ausgeschlossen werden kann.

6.2.2 Photolumineszenzmessungen

Wie aus Tabelle 6.1 ersichtlich ist, bestehen die untersuchten TMD-Proben aus einer Mischung von mehrlagigen Kristallen mit einem Anteil von Einzellagen. In einem ersten Versuch wurde daher die Photolumineszenz dieser Suspensionen untersucht, um zu überprüfen, ob die Signalintensität für eine spektroelektrochemische Messung ausreichend ist. Hierzu wurden die unverdünnten TMD-Suspensionen wie in Kapitel 4.8 beschrieben vermessen. Die erhaltenen Photolumineszenzspektren sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Spektren zeigen in beiden Fällen einen ausgeprägten Untergrund unbekannter Herkunft sowie ein starkes Signal bei 581 nm. Dieses Signal wurde als Ramanbande der -OH Streckschwingung (3400 cm^{-1}) von Wasser identifiziert [125]. Das Photolumineszenzsignal der MoS₂-Suspension lag bei 655 nm, das der WS₂-Suspension bei 612 nm. Beide Signale waren weniger stark ausgeprägt als das Ramansignal des Lösungsmittels und wurden der Emission des jeweiligen A-Exzitons zugeordnet. Weitere Messungen (nicht abgebildet) mit TMD-Filmen auf ITO-Elektroden zeigten keine detektierbare Photolumineszenz der TMDs. Wahrscheinlich kommt es bei der Filmpräparation zu einer Reaggregation, wodurch der geringe Anteil von Einzellagen weiter abnimmt. Aufgrund der sehr schwachen Photolumineszenz der flüssigen Proben und dem nicht vorhandenen PL-Signal

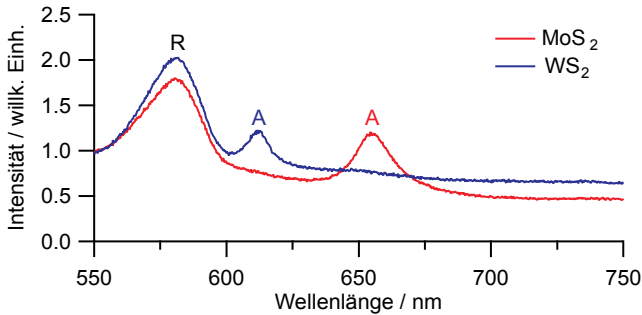


Abbildung 6.2: Photolumineszenzspektren von MoS₂- und WS₂-Suspensionen im Vergleich. Die Anregung erfolgte bei 470–490 nm. Die TMD-Emission ist jeweils mit A bezeichnet. Signal R stammt von einer Ramanbande des Lösungsmittels [125].

in Filmen, konnten keine spektroelektrochemischen Photolumineszenzmessungen durchgeführt werden. Im Folgenden werden daher nur Absorptionmessungen unter Potentialkontrolle vorgestellt.

6.2.3 Absorptionmessungen unter Potentialkontrolle

Die spektroelektrochemischen Absorptionmessungen wurden an TMD-Filmen auf einer ITO-Elektrode durchgeführt (siehe Kapitel 4.8). Diese Filme bestehen, wie die PL-Messungen gezeigt haben, wahrscheinlich nicht aus MoS₂- oder WS₂-Einzellagen, sondern aus zwei- oder mehrlagigen Aggregaten. In Abbildung 6.3 ist ein Vergleich zwischen dem Absorptionsspektrum der WS₂-Suspension und einem daraus hergestellten Film abgebildet. Der Film zeigt einen deutlich angestiegenen Hintergrund und die Übergänge der A- und B-Exzitonen sind schwächer ausgeprägt. Dies ist ein weiteres Indiz für die Aggregation der TMD-Filme.

Die spektroelektrochemischen Messungen der TMDs fanden, wie zuvor bei den SWNTs, in THF mit TBAHFP als Elektrolyt statt. Mittels Zyklovoltammetrie wurde das verfügbare Potentialfenster in diesem Lösungsmittel auf ungefähr 2,4 V abgeschätzt. Ausgehend von der Übergangsenergie des A-Exzitons in MoS₂ (1,89 eV) und unter Berücksichtigung der Exzitonenbindungsenergie von mehreren hundert meV ist es somit nicht möglich sowohl Oxidation wie Reduktion der neutralen TMDs durchzuführen. Erste Testmessungen haben diese Überlegung bestätigt. Im weiteren Verlauf wird da-

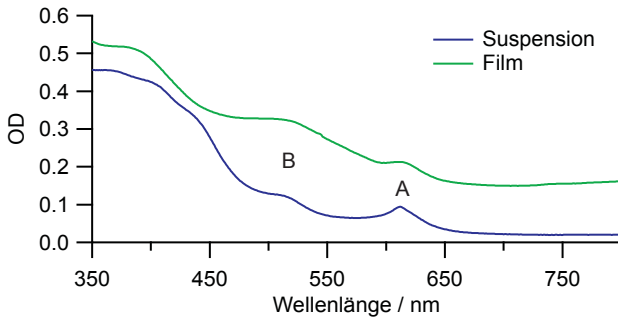


Abbildung 6.3: Vergleich der Absorption einer WS_2 -Suspension mit einem daraus hergestellten Film.

her nur der Einfluss von negativen Ladungen (Reduktion) auf MoS_2 - und WS_2 -Filme untersucht.

In Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse einer Absorptionsmessung von MoS_2 - und WS_2 -Filmen unter Potentialkontrolle dargestellt. Da die exzitonen Übergänge im Film nur schwach sichtbar sind, wird auf die Präsentation der reinen Absorptionsspektren verzichtet und nur die Änderung der Spektren relativ zur ungeladenen Probe dargestellt. In beiden Fällen wurde das Potential vom positiven Bereich (ungeladene Probe) ins Negative (reduzierte Probe) geändert. Hierbei war eine Abnahme der exzitonen Übergänge A und B und ein Anstieg (A^*) rotverschoben zum A-Exziton sichtbar. Das beobachtete Verhalten war in beiden Fällen reversibel (nicht abgebildet). Die Änderung der Absorbanz unterhalb von 450 nm ist auf die verwendete ITO-Elektrode zurückzuführen und wurde nicht näher analysiert.

Die absolute Intensitätsänderung der exzitonen Übergänge A und B war im Falle der MoS_2 -Probe gleichgroß. Im Gegensatz dazu war die Änderung des B-Übergangs bei der WS_2 -Probe weniger stark ausgeprägt. Dieser Unterschied ist unerwartet, da die zusätzlichen Elektronen in beiden Fällen das unterste Leitungsband besetzen sollten, welches bei beiden Übergängen involviert ist [43, 45]. Möglicherweise ist die größere Aufspaltung des Valenzbandes bei WS_2 für das unterschiedliche Verhalten verantwortlich. Weiterhin zeigte die Intensität der Übergänge im untersuchten Potentialbereich nur eine sehr schwache Abnahme, was wahrscheinlich auf die Aggregation der Proben zurückzuführen ist. In einem mehrlagigen TMD-Kristall befindet sich die Leitungsbandkante nicht am K-Punkt, sondern zwischen K- und Γ -Punkt. Der Impuls der dorthin übertragenen Ladungen unterscheidet sich

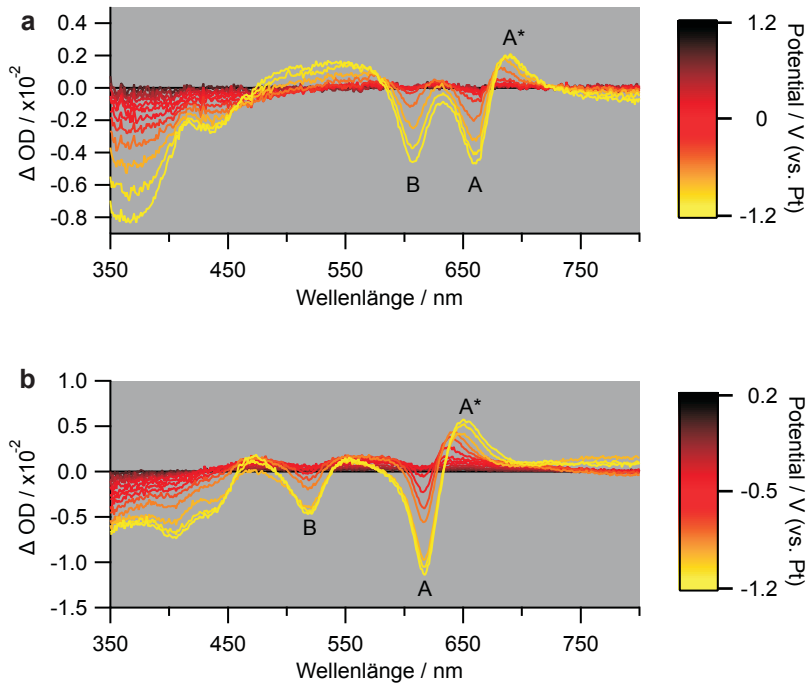


Abbildung 6.4: Spektroelektrochemische Absorptionsmessung von TMD-Filmen im Vergleich. a) Messung an MoS₂ im Potentialbereich von 1,2 bis -1,2 V. Gezeigt ist die Veränderung der Absorption relativ zum Spektrum bei 1,2 V. b) Messung an WS₂ im Potentialbereich von 0,2 bis -1,2 V. Gezeigt ist die Veränderung der Absorption relativ zum Spektrum bei 0,2 V.

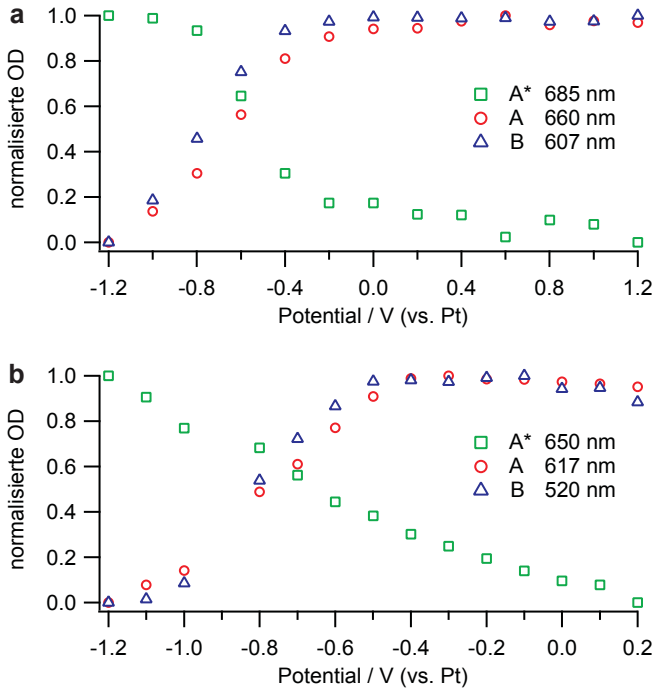


Abbildung 6.5: Verlauf der normierten Absorptionsintensität bei ausgewählten Wellenlängen für die Messungen aus Abbildung 6.4, aufgetragen gegenüber dem angelegten Elektrodenpotential. Zur Normierung wurde der gemessene Minimalwert der OD verwendet. Eine normierte OD von 0 entspricht daher nicht dem vollständigen Bleichen des Übergangs. a) zeigt die Werte der MoS₂-Messung, b) die der WS₂-Messung. Das Fehlen des Datenpunktes bei -0,9 V in b) liegt an einem Messfehler.

somit von dem der Exzitonen und es kann zu keiner starken Wechselwirkung kommen [123].

Um die Änderung der Spektren mit dem angelegten Potential besser auswerten zu können, wurde die Absorption am jeweiligen Maximum der beobachteten Signale normiert und gegen das Potential aufgetragen. Da nicht bekannt ist, welche OD einem vollständigen Bleichen des jeweiligen Signals entspricht, wurden die Daten zwischen ihrem gemessenen Minimal- und Maximalwert normiert. Somit bedeutet eine normierte OD von 0 nicht, dass das Signal vollständig verschwunden war. Die erhaltenen Intensitätsverläufe sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Die exzitonischen Übergänge A und B zeigen ein quasi identisches Verhalten. Beide Signale sind über einen großen Potentialbereich stabil und nehmen nach Erreichen eines Grenzwertes kontinuierlich ab. Die Intensitätszunahme A^* zeigt ein gegenläufiges Verhalten zum Signal A. Es ist nicht klar, ob es sich hierbei um einen eigenständigen, neuen Übergang handelt oder ob der Anstieg aus einer Verbreiterung oder Verschiebung des A-Übergangs zu längeren Wellenlängen resultiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich in diesem Bereich die Signatur von Trionen befindet. Der Energieunterschied zwischen dem abnehmenden Signal A, und dem zunehmenden Signal A^* , beträgt bei MoS_2 70–80 meV und bei WS_2 70–100 meV. Diese Werte sind wesentlich größer, als die in der Literatur bestimmte Bindungsenergie der Trionen von 18–38 meV [48, 50]. Allerdings muss die zunehmende Verschiebung des Fermi-Niveaus durch das angelegte Potential berücksichtigt werden, deren Größe für die hier durchgeführten Messungen nicht bekannt ist. Weiterhin muss beachtet werden, dass die hier durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur stattfanden und somit die mittlere thermische Energie der Teilchen (25 meV) im Bereich der Bindungsenergie der Trionen liegt. Es ist daher mit einer Verbreiterung sowie Überlagerung der Signale zu rechnen, wodurch eine klare Unterscheidung der Signale von A-Exziton und Trion erschwert wird. Insgesamt kann somit Signal A^* als mögliche Signatur von Trionen betrachtet werden. Aussagen über das Verhalten der Trionen lassen sich anhand der Messdaten aber keine treffen.

6.2.4 Vergleich zwischen TMDs und SWNTs

Aus Abbildung 6.5 ist ersichtlich, dass sich die Abnahme der Absorptionsintensität der exzitonischen Übergänge über einen breiten Potentialbereich erstreckt. Es ist allerdings nicht sicher, ob es innerhalb des untersuchten Potentialfensters bereits zu einem vollständigen Bleichen der Übergänge gekommen ist oder ob die Abnahme über einen noch breiteren Potentialbereich

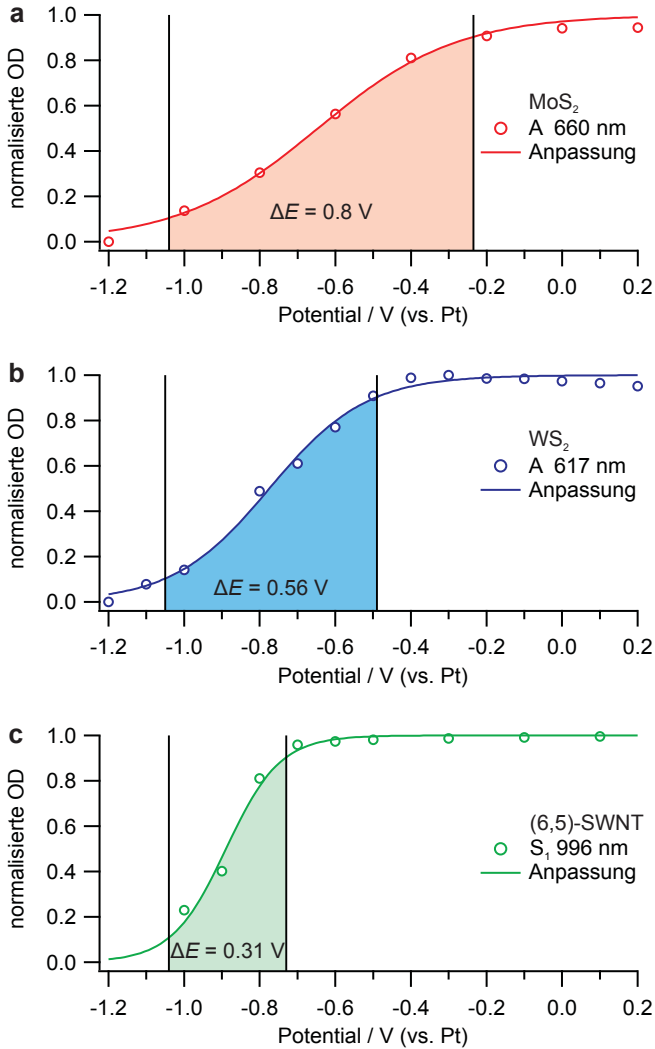


Abbildung 6.6: Vergleich des Potentialbereichs, über den sich die Abnahme der Absorptionsintensität des ersten exzitonen Übergangs in a) MoS_2 , b) WS_2 und c) (6,5)-SWNTs erstreckt. Die Messdaten wurden mittels der Nernst-Gleichung angepasst.

stattfindet. Im Falle der spektroelektrochemischen Messungen an SWNTs wurde für das vollständige Bleichen des S_1 -Übergangs ein schmalerer Potentialbereich beobachtet. In Abbildung 6.6 ist ein Vergleich der TMD-Daten mit der Messung an (6,5)-SWNTs aus Abbildung 5.6 (Seite 54) dargestellt. Die Intensitätsverläufe der ersten exzitonischen Übergänge wurden mit der Nernst-Gleichung ausgewertet, und der Potentialbereich zwischen 10 % und 90 % der Intensität als Breite der Flanke definiert. Für MoS_2 wurde ein Wert von 0,8 V, für WS_2 ein Wert von 0,56 V erhalten. Im Vergleich zur Flanke der (6,5)-SWNTs mit einer Breite von 0,31 V zeigt sich eindeutig, dass die Absorptionsintensität der TMD-Systeme wesentlich langsamer abnimmt.

Dieser Unterschied kann durch die unterschiedliche Bandstruktur der TMDs im Vergleich zu SWNTs sowie den polydispersen Charakter der MoS_2 - und WS_2 -Proben erklärt werden. Die Ladungsübertragung führt bei SWNTs direkt zur Besetzung der ersten Van-Hove-Singularitäten, deren Bandkanten mit der Position des S_1 -Übergangs übereinstimmen. Im Falle von mehrlagigen TMD-Kristallen werden, wie weiter oben bereits beschrieben, zuerst andere Bereiche des Leitungsbandes befüllt. Der Einfluss dieser Ladungen auf die exzitonischen Übergänge ist schwach. Nur bei Einzellagen wäre demnach eine direkte Abnahme der Absorptionsintensität mit den übertragenen Ladungen zu erwarten, da hier die exzitonischen Übergänge mit der Bandlücke übereinstimmen. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass es durch die unterschiedliche Zustandsdichte von 1D (SWNTs) und 2D (TMDs) Halbleitern zu einer geringeren Elektronenübertragung pro Potentialschritt kommt. Zudem führt die Ladungsübertragung bei SWNTs zu einer Renormalisierung der Bandlücke, welche, wie in Kapitel 5.2.2 (Seite 60 folgend) diskutiert, der Grund für den schnellen Abfall der Absorptionsintensität bei SWNTs ist. Es ist nicht bekannt, ob es bei den untersuchten TMD-Systemen ebenfalls zu so einem Prozess kommen kann. Die langsame Abnahme der Absorptionsintensität spricht jedoch gegen eine Renormalisierung der Bandlücke.

6.3 Zusammenfassung

Die spektroelektrochemischen Absorptionsmessungen an MoS_2 - und WS_2 -Filmen ergaben eine Abnahme der exzitonischen Übergänge mit zunehmender Ladungsübertragung. Im Falle von MoS_2 war der Effekt für Übergang A und B gleich ausgeprägt, bei WS_2 zeigte Übergang B eine geringere absolute Intensitätsänderung. Dies ist auf die größere Aufspaltung des Valenzbandes in WS_2 zurückzuführen. Ein Vergleich mit den Messungen an (6,5)-SWNTs

zeigte, dass die Intensitätsänderung bei den untersuchten TMDs wesentlich langsamer stattfand. Dieser Unterschied kann entweder aus der unterschiedlichen elektronischen Struktur von 1D und 2D Halbleitern resultieren oder aber durch den polydispersen Charakter der TMD-Proben hervorgerufen sein. Photolumineszenzmessungen ergaben, dass die Proben nur zu einem geringen Teil aus Einzellagen bestehen und mehrlagige Kristalle und Aggregate überwiegen. Aufgrund der sehr schwachen Photolumineszenz der Filme konnte keine PL-Messung unter Potentialkontrolle durchgeführt werden. Weiterhin war die Analyse der Absorptionsdaten durch thermische Verbreiterung des Signals erschwert, sodass keine eindeutigen Aussagen über mögliche Trionen getroffen werden konnten. TMD-Proben mit einem größeren Anteil von Einzellagen sollten diese experimentellen Probleme verringern und Auskunft darüber geben, welchen Einfluss die Anzahl der TMD-Lagen auf das beobachtete Verhalten haben. Weiterführende Experimente bei tiefen Temperaturen könnten außerdem helfen das Signal der Trionen eindeutig vom Exziton zu unterscheiden.

7 Elektrolyse von Wasser mit SWNT-Elektroden

Neben den spektroelektrochemischen Messungen an SWNTs und TMDs war ein weiteres Teilprojekt dieser Arbeit die Untersuchung von metallischen SWNTs im Hinblick auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial für die elektrochemische Wasserspaltung. Hierzu wurde aufbauend auf einer aktuellen Veröffentlichung von *Das et al.* [20] eine elektrochemische Zelle entwickelt, in der metallische SWNTs als Arbeitselektrode dienen (siehe Kapitel 3.3, Seite 34). In ersten Versuchen wurden daraufhin die Ergebnisse von *Das et al.* reproduziert um die Grundlage für weiterführende Experimente zu schaffen. Die SWNT-Elektrode wurde hierbei nur auf ihre Eignung für die Wasserstoffentwicklung getestet. Als Anode für die Sauerstoffentwicklung wurde sie nicht verwendet. Im Folgenden Kapitel wird kurz auf den bisherigen Stand der Forschung an Kohlenstoffnanorohr-Elektroden für die Elektrolyse eingegangen. Die als Grundlage für dieses Projekt dienende Publikation von *Das et al.* wird dabei ausführlich vorgestellt.

7.1 Stand der Forschung

Obwohl Kohlenstoffnanoröhren vielfach als Trägermaterial für metallische Katalysatorpartikel eingesetzt werden [126, 127], gibt es nur wenige Publikationen, die sich mit Kohlenstoffnanoröhren als alleinigem Elektrodenmaterial für die Elektrolyse beschäftigen [20, 128, 129].

Prosini et al. haben 2003 als Erste SWNTs als Elektrodenmaterial für die Wasserstoffentwicklung in einer galvanischen Zelle untersucht [128]. Sie verwendeten hierzu einen dichten, stark aggregierten SWNT-Film unbekannter Zusammensetzung. Metallische Katalysatorpartikel im Film wurden aufgrund der verwendeten Wachstumsmethode der SWNTs ausgeschlossen. Mittels Zyklovoltammetrie bestimmten sie ein Überpotential für die Wasserstoffentwicklung von 70 mV. 2009 zeigten *Misra et al.*, dass ein dichter, vertikal angeordneter *Wald* aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren als

Kathode für die Wasserspaltung verwendet werden kann [129]. Die Leitfähigkeit des Netzwerkes aus Kohlenstoffnanoröhren betrug $0,42 \text{ S cm}^{-1}$. Allerdings wurde die Elektrolyse bei hohen Potentialen durchgeführt und keine Überspannung für die Wasserstoffentwicklung ermittelt.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stellt eine 2014 von *Das et al.* veröffentlichte Studie den Ausgangspunkt der folgenden Experimente dar [20]. In dieser Veröffentlichung berichten *Das et al.* über die unerwartete Aktivierung von SWNTs durch Schwefelsäure. Das Überpotential für die Wasserstoffentwicklung an der SWNT-Elektrode konnte durch mehrere Aktivierungsschritte auf 0 mV reduziert werden. Der Versuchsaufbau bestand hierbei aus einer Teflonzelle, in der sich eine Platin-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl -Referenzelektrode befanden. Die Arbeitselektrode war ein $1,5 \mu\text{m}$ dicker SWNT-Film auf einer Teflonmembran. Über die verwendeten SWNTs ist bis auf die Herstellung durch gepulste Laserverdampfung nichts bekannt. Es ist aber anzunehmen, dass es sich um metallische SWNTs handelt. Der unbehandelte SWNT-Film zeigte anfänglich ein hohes Überpotential für die Wasserstoffentwicklung. Die Aktivierungsschritte umfassten fünf Potentialzyklen mit 50 mV s^{-1} zwischen $0,2 \text{ V}$ und $-0,7 \text{ V}$ (vs. SHE) in 1 M Schwefelsäure, gefolgt von einer längeren Wartezeit (mehrere Stunden) ohne angelegtem Potential. Ein anschließendes Zyklovoltammogramm zeigte eine deutliche Abnahme des Überpotentials. Nach mehreren Aktivierungsdurchläufen erfolgte eine Sättigung und die Wasserstoffentwicklung setzte bereits ohne Überpotential ein. Sowohl die zyklische Variation des Potentials als auch die Wartezeit danach waren notwendig um eine Aktivierung des SWNT-Films zu erreichen. Der mögliche katalytische Einfluss von metallischen Partikeln wurde durch sorgfältige Präparation sowie Elementaranalyse der Proben ausgeschlossen. Die Aktivierung wurde stattdessen auf die Einlagerung von Schwefelsäure in das SWNT-Netzwerk zurückgeführt. Versuche mit Salzsäure, welche dafür bekannt ist nicht in Netzwerke einzulagern, führten zu keiner Aktivierung und bestätigten damit diese Hypothese. Als Grund für die Abnahme des Überpotentials mit zunehmender Einlagerung von Schwefelsäure wird einerseits das Aufbrechen von SWNT-Bündeln im Film und andererseits die Abschirmung von Ladungen auf den SWNTs durch die eingelagerten Ionen genannt. Ersteres vergrößert die reaktive Oberfläche, zweiteres ermöglicht leichtere Ladungsübertragung auf die SWNTs und soll die Reaktionsbarrieren für die *Tafel-* oder *Heyrovsky-Reaktion* (siehe Kapitel 2.3.5, Seite 27) verringern.

7.2 Charakterisierung der mSWNT-Elektroden

Allen bisherigen Veröffentlichungen zu Kohlenstoffnanoröhren als Elektrodenmaterial für die Wasserspaltung ist gemein, dass sie nur wenig Informationen zu dem verwendeten Kohlenstoffnanoröhrenmaterial enthalten. Es ist aber anzunehmen, dass die Art der Kohlenstoffnanoröhren einen Einfluss hat. Versuche mit halbleitenden (6,5)-SWNTs als Elektrodenmaterial führten zu dem Ergebnis, dass diese eine hohe Überspannung für die Wasserstoffentwicklung benötigen und nur geringe Produktionsraten zeigen [130]. Im Vergleich dazu zeigten Filme mit einem Anteil an metallischen SWNTs (mSWNTs) höhere Produktionsraten bei geringerer Überspannung [130]. Im Folgenden wurden daher SWNTs verwendet, die über gepulste Laserverdampfung hergestellt wurden. Dieses Rohmaterial setzt sich aus metallischen und halbleitenden SWNTs mit einem Durchmesser von 1,1–1,3 nm zusammen.

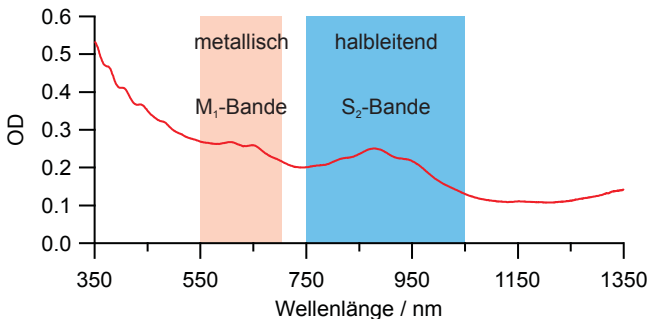


Abbildung 7.1: Absorptionsspektrum einer Suspension aus halbleitenden und metallischen SWNTs in einer Tensidlösung. Die Bereiche der exzitonicen Übergänge der metallischen und halbleitenden SWNTs sind farblich hervorgehoben [131].

Abbildung 7.1 zeigt eine Suspension, die durch unselektive Dispergierung dieses Rohmaterials mit einer Tensidlösung (siehe Kapitel 4.2, Seite 40) erhalten wurde. Die Bereiche der exzitonicen Übergänge von halbleitenden und metallischen SWNTs wurden mit einem *Kataura-Plot* ermittelt und sind farblich hervorgehoben [131]. Eine genaue Aussage über den Anteil von mSWNTs an der Gesamtprobe kann aufgrund der starken Überlagerung der einzelnen SWNT-Signale nicht getroffen werden. Im weiteren Verlauf wird

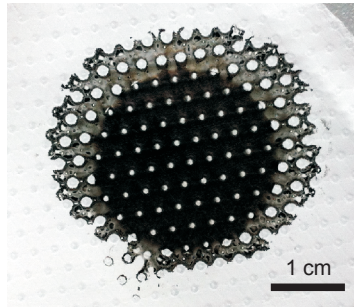


Abbildung 7.2: mSWNT-Film auf Teflonfiltermembran. Die Löcher im Film resultieren aus der Strukturierung der Filtermembran.

trotzdem die Bezeichnung mSWNTs zur Identifizierung dieser Suspensionen und Filme verwendet um sie deutlicher von den halbleitenden SWNT-Proben der vorherigen Kapitel zu unterscheiden.

Ausgehend von der Suspension wurden mittels Filtration mSWNT-Filme auf Teflonmembranen hergestellt (siehe Kapitel 4.5, Seite 41). Die Suspensionen wurden hierzu mit Magnesiumchlorid aggregiert, da die durch die Ultraschallbehandlung gekürzten SWNTs ansonsten durch die 220 nm großen Poren des Filters nicht ausreichend zurückgehalten werden. In Abbildung 7.2 ist das Ergebnis einer solchen Filtration dargestellt. Man erkennt regelmäßige Löcher im Film, die aus der Strukturierung der Filtermembran resultieren. Die Fläche dieser Löcher wurde berechnet und von der Gesamtfläche der Elektrode abgezogen. Die im Kontakt mit dem Elektrolyt stehende Fläche betrug im Durchschnitt $0,45 \text{ cm}^2$, der Flächenwiderstand $(130 \pm 10) \Omega/\square$.

7.3 Aktivierung der mSWNT-Elektroden

Erste Versuche, die dem von *Das et al.* beschriebenen Ablauf [20] für die Aktivierung der Elektrode folgten, ergaben, dass das anfängliche Zyklovoltammogramm trotz langsamer Messgeschwindigkeit (5 mV s^{-1}) nicht den Gleichgewichtszustand der Zelle widerspiegelte. Die Messungen zeigten eine ausgeprägte Hysterese der Stromkurven. Erst nach mehreren Zyklen stellte sich ein Gleichgewicht ein und die Stromkurven verliefen nahezu deckungsgleich. Wahrscheinlich wurde dieser Effekt durch Gasblasen im und am mSWNT-Film ausgelöst, deren Bedeckung erst nach einiger Zeit einen

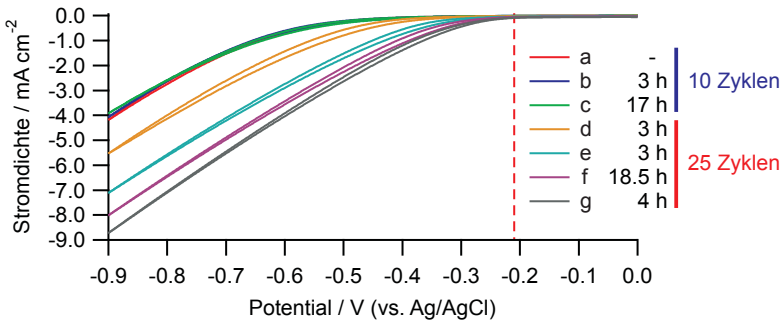


Abbildung 7.3: Zyklovoltammogramme mit einer mSWNT-Elektrode nach unterschiedlicher Anzahl von Aktivierungszyklen und Wartezeit. Die Messungen erfolgten ausgehend von 0 V (vs. Ag/AgCl) mit 5 mV s^{-1} . Die gestrichelte rote Linie gibt das Standardelektrodenpotential der Wasserstoffentwicklung an.

konstanten Wert erreichte. Aus diesem Grund wurde der Ablauf der Messungen umgedreht und zuerst die schnellen Potentialzyklen des Aktivierungsschrittes durchgeführt. Im Anschluss daran folgte das langsam gemessene Zyklovoltammogramm zur Bestimmung des Überpotentials. Die genaue Abfolge des Experiments ist in Kapitel 4.9 (Seite 44) beschrieben.

Obwohl *Das et al.* bereits nach fünf Potentialzyklen mit 50 mV s^{-1} und anschließender Wartezeit von einer deutlichen Aktivierung des SWNT-Films berichten [20], konnte in dieser Arbeit auch nach dreimaliger Abfolge von zehn Potentialzyklen keine Änderung der Stromdichte beobachtet werden, wie an den Kurven a-c in Abbildung 7.3 ersichtlich ist. Erst eine Erhöhung auf 25 Potentialzyklen führte schließlich zu einem deutlichen Anstieg der Stromdichte (siehe Kurven d-g). Dies legt den Schluss nahe, dass eine kritische Anzahl von schnellen Potentialzyklen in kurzem Zeitabstand überschritten werden muss, bevor es zu einer Aktivierung der mSWNT-Elektrode kommt. Möglicherweise bilden die in dieser Arbeit hergestellten mSWNT-Filme ein wesentlich dichteres Netzwerk als die von *Das et al.* untersuchten, wodurch die Einlagerung der Schwefelsäure nur langsam stattfindet. Die größere Anzahl von Potentialzyklen könnte durch verstärkte Gasentwicklung im Film zu einer Lockerung dieses Netzwerkes beitragen und die Einlagerung des Elektrolyts begünstigen. Im weiteren Verlauf wurden daher pro Aktivierungsschritt immer 25 Potentialzyklen durchgeführt.

In Abbildung 7.4 ist das Ergebnis einer mit diesen Parametern durch-

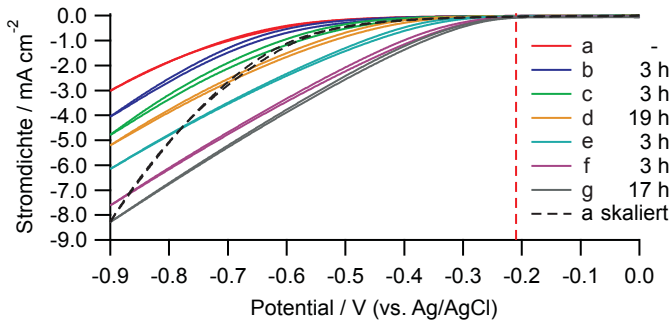


Abbildung 7.4: Zyklovoltammogramme mit einer mSWNT-Elektrode nach zunehmender Anzahl von Aktivierungsschritten mit jeweils 25 Potentialzyklen. Die Messungen erfolgten ausgehend von 0 V (vs. Ag/AgCl) mit 5 mV s^{-1} . Die schwarz gestrichelte Kurve wurde aus der Multiplikation von a mit Faktor 2,75 erhalten und simuliert den Verlauf der Stromdichte bei alleiniger Zunahme der aktiven Elektrodenfläche. Die gestrichelte rote Linie gibt das Standarddelektrodenpotential der Wasserstoffentwicklung an.

geführten Messung dargestellt. Nach jedem Aktivierungsschritt wurde eine Zunahme der Stromdichte (bezogen auf eine Fläche von $0,45 \text{ cm}^2$) bei einem Potential von $-0,9 \text{ V}$ beobachtet. Gleichzeitig fand auch ein starker Anstieg der Stromdichte bei niedrigem Überpotential ($-0,35 \text{ V}$) statt. Dieses Verhalten kann nicht allein durch eine Oberflächenvergrößerung innerhalb des mSWNT-Netzwerkes, welche bei der Berechnung der Stromdichte nicht berücksichtigt wurde, erklärt werden. Eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche geht als linearer Faktor in die Berechnung der Stromdichte ein und die einzelnen Messkurven sollten durch Multiplikation oder Division mit einem Faktor ineinander überführbar sein. Die Skalierung der Anfangskurve a mit Faktor 2,75 zeigt allerdings ein deutlich abweichendes Verhalten gegenüber der tatsächlichen späteren Stromkurve g. Dies spricht dafür, dass das mSWNTs-Netzwerk einen zunehmenden katalytischen Effekt auf die Reaktion ausübt und eine geringere Überspannung für die Wasserstoffentwicklung benötigt wird. Die Messungen bestätigen somit die Ergebnisse von *Das et al* [20]. Auch deren Erkenntnis, dass dieser Aktivierungsprozess nur mit Schwefelsäure als Elektrolyt auftritt, konnte durch Vergleichsmessungen in 1 M Salzsäure verifiziert werden. Abbildung 7.5 zeigt die im Laufe von vier Aktivierungsschritten gemessenen Stromdichten (a-d). Als Vergleich dient eine nach vier Aktivierungsschritten in Schwefelsäure erhal-

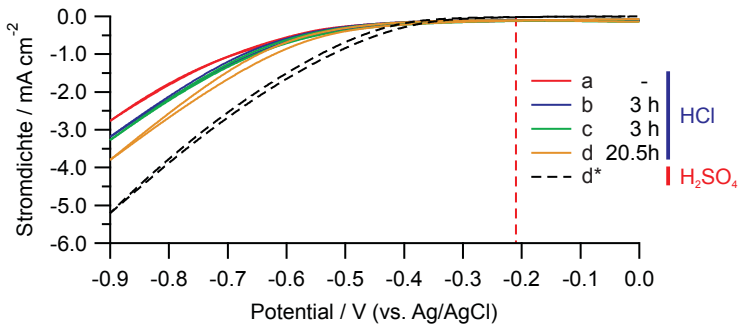


Abbildung 7.5: Zyklovoltammogramme mit einer mSWNT-Elektrode nach mehreren Aktivierungsschritten in 1 M Salzsäure. Die Messungen erfolgten ausgehend von 0 V (vs. Ag/AgCl) mit 5 mV s^{-1} . Die schwarz gestrichelte Kurve d* wurde aus Abbildung 7.4 entnommen und stellt die Stromstärke nach einer vergleichbaren Aktivierung in 1 M Schwefelsäure dar. Die gestrichelte rote Linie gibt das Standardelektrodenpotential der Wasserstoffentwicklung an.

tene Kurve d*, die aus Abbildung 7.4 entnommen wurde. Für die Messungen in Salzsäure zeigt sich eine wesentlich geringere maximale Stromdichte. Zudem ist keine Zunahme der Stromdichte bei geringem Überpotential ($\leq 0,5 \text{ V}$) zu beobachten, was gegen eine katalytische Wirkung der Elektrode in Salzsäure spricht.

In Tabelle 7.1 ist eine Übersicht der Stromdichten aus Abbildung 7.4 bei einem Potential von $-0,35 \text{ V}$ dargestellt. Weiterhin ist der prozentuale Anstieg im Vergleich zur vorherigen Messung und die dazwischen vergangene Wartezeit aufgeführt. Es zeigt sich, dass keine direkte Korrelation zwischen der Länge der Wartezeit und der Zunahme der Stromdichte besteht. Die stärkste Zunahme kann bei den Kurven e und f beobachtet werden, bei denen die Wartezeit jeweils nur 3 h betrug. Um zu überprüfen, ob die zyklische Variation des Potentials auch ohne längere Wartezeit für die Aktivierung der mSWNT-Elektrode ausreicht, wurden sechs Aktivierungsschritte mit einer Wartezeit von jeweils nur 5 min durchgeführt. Wie zuvor bestand jeder dieser Schritte aus 25 Potentialzyklen mit 50 mV s^{-1} gefolgt von einem langsamen Zyklovoltammogramm. Jeweils letztere sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Man erkennt, dass es bei den Kurven a-f zu keiner Veränderung der Stromdichte gekommen ist und keine Aktivierung stattgefunden hat. Erst Kurve g, die nach einer Wartezeit von 17,5 h aufgenommen wurde, weist

Tabelle 7.1: Übersicht über die Stromdichte der Kurven aus Abbildung 7.4 bei einem Potential von $-0,35\text{ V}$ im Vergleich zur Wartezeit sowie prozentuale Zunahme zur vorherigen Messkurve.

Kurve	Wartezeit h	Stromdichte $\mu\text{A cm}^{-2}$	Zunahme %
a	-	-41,6	-
b	3	-72,5	74
c	3	-98,0	35
d	19	-141	44
e	3	-323	129
f	3	-703	117
g	17	-866	23

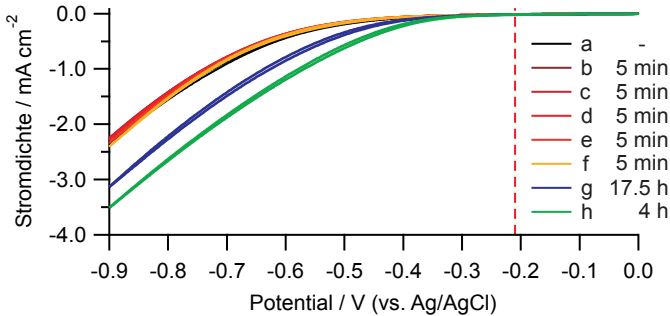


Abbildung 7.6: Zyklovoltammogramme von mSWNT-Elektrode nach Aktivierungszyklen mit kurzer und langer Wartezeit. Die Messungen erfolgten ausgehend von 0 V (vs. Ag/AgCl) mit 5 mV s^{-1} . Die gestrichelte rote Linie gibt das Standardelektrodenpotential der Wasserstoffentwicklung an.

eine Zunahme der Stromdichte auf. Eine weitere Messung mit einer Wartezeit von 4 h (h) zeigt ebenfalls einen Anstieg der Stromdichte. Die kurze Wartezeit von 5 min nach den Potentialzyklen ist somit nicht ausreichend um eine Aktivierung der mSWNT-Elektrode zu erreichen. Dieser langsame Aktivierungsprozess deutet auf eine Veränderung der Morphologie des mSWNT-Films oder eine langsame Oberflächenreaktion an den SWNTs hin. Die Ursache dafür, dass diese Prozesse nicht während der zyklischen Potentialvariation auftreten, liegt möglicherweise darin, dass die an der Elektrodenoberfläche entstehenden Gasblasen zu einer Verdrängung des Elektrolyten führen und dieser nicht in das mSWNT-Netzwerk eindringen kann. Erst in der Wartezeit zwischen den Aktivierungsschritten kann der Elektrolyt die Gasblasen verdrängen und in das mSWNT-Netzwerk diffundieren. Wie aber bereits in Tabelle 7.1 sichtbar, scheint eine sehr lange Wartezeit von ≥ 17 h keinen Mehrnutzen gegenüber einer Wartezeit von 3 h zu besitzen. Weitere Messungen mit systematischer Variation der Wartezeit im Bereich von weniger als 3 h könnten helfen den Aktivierungsprozess zu optimieren.

7.4 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Teilprojekts, die Entwicklung einer elektrochemischen Zelle zur Untersuchung von SWNT-Filmen als Elektrode für die Wasserspaltung, wurde erfolgreich umgesetzt. Nach einer Anpassung der Messparameter gelang es die Ergebnisse von *Das et al.* [20] nachzuvollziehen und die Aktivierung von mSWNT-Filmen für die Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Hierbei scheint die Anzahl der Potentialzyklen und die Länge der Wartezeit zwischen den Aktivierungsschritten eine entscheidende Rolle zu spielen. Wahrscheinlich kommt es durch die Gasentwicklung während der Potentialzyklen zu einer Lockerung des SWNT-Netzwerkes und in der darauffolgenden Wartezeit zu einer Diffusion des Elektrolyten in die entstandenen Hohlräume. Das Zusammenspiel aus Dichte des SWNT-Films, Anzahl der Potentialzyklen und Länge der Wartezeit auf den Aktivierungsprozess ist aber noch nicht ausreichend verstanden und bietet Raum für weitere Forschung.

Auch der physikalische Grund für die effektivere Wasserstoffentwicklung ist unbekannt. Eine reine Oberflächenvergrößerung konnte wie bereits von *Das et al.* berichtet ausgeschlossen werden. Somit muss ein katalytischer Effekt auftreten. Ob es sich dabei, wie von *Das et al.* postuliert, um eine erhöhte Ladungsdichte auf den SWNTs aufgrund von Abschirmung durch die Elektrolytionen handelt oder ob es zu einer Oberflächenfunktionalisierung

durch die Schwefelsäure kommt, muss durch weitere Experimente untersucht werden.

8 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der spektroelektrochemischen Untersuchung von halbleitenden SWNTs. Hierbei wurden erstmalig Absorptions- und Photolumineszenzspektren ein und derselben SWNT-Probe simultan unter elektrochemischer Potentialkontrolle aufgenommen. Die Messungen fanden primär mit chiral aufgereinigten Proben von (6,5)-SWNTs statt und wurden durch weitere Messungen an (7,5)-SWNTs verifiziert und ergänzt.

Die Analyse der Daten ergab, dass es mit zunehmender Ladungsübertragung auf die SWNTs zu einer Renormalisierung der Bandstruktur kommt und die Bandlücke abnimmt. Außerdem findet eine Verlagerung der Oszillatorstärke von exzitonischen Übergängen zu Trionen statt. Zusätzlich zu diesem Verhalten zeigte der erste exzitonische Übergang aufgrund von *Pauli-Blocking* ein vollständiges Bleichen bei hohen Ladungsdichten. Die höher liegenden exzitonischen Übergänge waren insgesamt weniger stark beeinflusst und zeigten nur eine geringe Abnahme ihrer maximalen Absorptionsintensität. Die Oszillatorstärke in diesen Spektralbereichen blieb stabil und es fand nur eine Verlagerung von Exzitonen zu Trionen statt. Die Energie der optischen Übergänge zeigte trotz der abnehmenden Bandlücke nur eine schwache Änderung, da die Exzitonenbindungsenergie gleichzeitig abnimmt. Die beobachtete geringe Zunahme der Übergangsenergie ist allerdings überraschend und gegenläufig zu bisherigen Modellen [24]. Der schnelle Abfall der optischen Signale wurde durch einen sprunghaften Anstieg der Ladungsdichte auf den SWNTs erklärt und auf die Bandrenormalisierung unter Ladungseinfluss zurückgeführt.

Aus dem Verlauf der Absorptions- und Photolumineszenzsignale wurde die *Elektrochemische Bandlücke* der (6,5)-SWNT in Abhängigkeit von der Messmethode bestimmt. Hierbei konnte erstmals gezeigt werden, dass die Messmethode einen entscheidenden Einfluss auf die erhaltene Bandlücke besitzt und der in der Literatur geprägte Begriff der *Elektrochemischen Bandlücke* aufgrund einer fehlenden allgemeingültigen Definition problembehaftet ist. So ergeben Photolumineszenzmessungen im Vergleich zu Raman- oder Absorptionsmessungen die kleinste Bandlücke. Dies wurde auf die diffusionskontrollierte Löschung der Exzitonen an Ladungszentren zurückgeführt. PL-Messungen scheinen somit nicht geeignet den Abstand zwischen

Valenz- und Leitungsband exakt wiederzugeben, da sie zu sensitiv auf geringe Ladungsänderungen reagieren. Bereits wenige tiefliegende Energieniveaus, wie sie zum Beispiel von Defekten hervorgerufen werden, führen zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Position der Bandkanten. Dies zeigte sich auch daran, dass die über Photolumineszenzmessungen erhaltenen *Elektrochemischen Bandlücken* kleiner sind als die Energie der zugehörigen optischen Übergänge. Im Gegensatz dazu stehen Ramanmessungen, bei denen die resonante Anregung über den zweiten oder dritten exzitonischen Übergang erfolgt. Da diese Übergänge nur geringfügig durch die Bandnormalisierung beeinflusst werden, eignen sie sich ebenfalls nicht für die Bestimmung des Abstandes zwischen Valenz- und Leitungsband. Sie führen zu einer Überschätzung der Bandlücke. Das direkteste Maß für die übertragene Ladungsmenge und damit für den Abstand zwischen den Energiebändern liefert das Absorptionssignal des ersten exzitonischen Übergangs. Für die (6,5)-SWNT wurde hierbei ein Wert von $(1,45 \pm 0,05)$ V erhalten.

Durch Messungen an polydispersen HiPCO-SWNT-Proben konnten die *Elektrochemischen Bandlücken* von fünf unterschiedlichen SWNT-Spezies bestimmt und der Zusammenhang zwischen SWNT-Durchmesser und Bandlücke untersucht werden. Es zeigte sich, dass die aus Absorptions- und Photolumineszenzmessungen erhaltenen *Elektrochemischen Bandlücken* mit zunehmendem SWNT-Durchmesser abnehmen. Die Bandlücke folgte hierbei dem Trend der Energie des ersten exzitonischen Übergangs. Ein Vergleich der Oxidations- und Reduktionspotentiale der verschiedenen SWNT-Spezies ergab, dass die Abnahme der Bandlücke vor allem aus der Veränderung der Position des Leitungsbandes resultiert. Für das Fermi-Niveau der ungeladenen SWNTs ergibt sich somit eine kleine Variation mit dem SWNT-Durchmesser. Die aus der Differenz der Übergangsenergien – der ersten exzitonischen Übergänge – und den Bandlücken – aus Absorptionsmessungen – erhaltenen Exzitonbindungsenergien von 100–200 meV stimmen gut mit theoretischen Berechnungen überein [26].

Neben SWNTs wurden auch die Übergangsmetaldichalkogenide MoS₂ und WS₂ spektroelektrochemisch untersucht. Auch bei diesen konnte in den Absorptionsspektren eine Abnahme der exzitonischen Übergänge mit zunehmender Ladungsdichte beobachtet werden. Die Stärke der Intensitätsabnahme des zweiten Übergangs, dem B-Exziton, war hierbei abhängig von dessen energetischen Unterschieds zum A-Exziton.

Auffallend im Vergleich zu den Messungen an SWNTs war der breite Potentialbereich, über den die Abnahme der exzitonischen Signale zu beobachten war. Dies kann auf die unterschiedliche elektronische Struktur von

TMDs und SWNTs und den geringen Anteil von Einzellagen in den TMD-Proben zurückgeführt werden. Während die exzitonischen Übergänge in SWNTs mit der Position der Bandkanten übereinstimmen, kommt es in mehrlagigen TMDs zuerst in anderen Bereichen der Bandstruktur zur Übertragung von Ladungen. Der Impuls dieser Ladungen unterscheidet sich somit von dem der Exzitonen und der Einfluss auf diese ist schwach. Alternativ kann auch eine geringere Ladungszunahme, bei identischer Verschiebung des Fermi-Niveaus, im Vergleich zu SWNTs für den Effekt verantwortlich sein. Zudem ist nicht sicher geklärt, ob es bei TMDs zu einer Bandrenormalisierung kommen kann. Die langsame Abnahme der Absorptionssignale spricht allerdings dagegen.

In den Absorptionsspektren konnte unter Ladungseinfluss ein Signal beobachtet werden, welches auf die Entstehung von Trionen hindeutet. Eine eindeutige Zuordnung war jedoch nicht möglich. Dies lag einerseits an der Polydispersität der TMD-Proben, die nur einen geringen Anteil an Einzellagen enthielten, als andererseits daran, dass die Aufspaltung zwischen Exzitonen und Trionen in 2D Systemen wesentlich geringer ist als bei den eindimensionalen SWNTs. Aus diesem Grund kommt es bei Raumtemperatur zu einer starken Überlappung der Signale von Trion und Exziton. Weiterführende Messungen bei tiefen Temperaturen und somit besserer Trennung der Signale, könnten Klarheit über das Verhalten der Trionen schaffen. Außerdem sollte eine Verbesserung der Probenpräparation dazu beitragen die oben beschriebene langsame Abnahme der Absorptionsintensität zu klären und zudem spektroelektrochemische Photolumineszenzmessungen zu ermöglichen.

In einem weiteren Teilprojekt wurde eine elektrochemische Zelle zur Untersuchung von metallischen SWNT-Filmen als Elektrode für die Wasserstoffproduktion entwickelt und getestet. Hierbei gelang es die von *Das et al.* publizierte Aktivierung von SWNTs mit Schwefelsäure erfolgreich nachzuvollziehen und einen katalytischen Effekt der SWNTs auf die Wasserstoffentwicklung zu beobachten [20]. Das Auftreten dieses Effekts war abhängig von der Anzahl der zur Aktivierung verwendeten Potentialzyklen sowie von der Wartezeit zwischen den Aktivierungsschritten. Es ist davon auszugehen, dass die Dichte des verwendeten SWNT-Films im Zusammenhang mit den nötigen Potentialzyklen steht. Wahrscheinlich kommt es durch die Gasentwicklung während der Potentialzyklen zu einer Lockerung des SWNT-Netzwerkes, sodass in der darauffolgenden Wartezeit die Schwefelsäure in das Netzwerk eindringen kann. Die daraus resultierende Oberflächenvergrößerung konnte aber, wie bereits von *Das et al.* berichtet, als allei-

niger Grund für die effektivere Wasserstoffproduktion ausgeschlossen werden. Möglicherweise kommt es durch die Schwefelsäure zu einer zusätzlichen Veränderung der Ladungsdichte auf den SWNTs [20]. Alternativ ist aber auch eine Oberflächenfunktionalisierung denkbar.

Bisher ist der physikalische Grund für die katalytische Aktivierung der SWNT-Elektroden aber nur unzureichend verstanden und bedarf weiterer Untersuchung. Die Aktivierungsprozedur bietet zudem mit der Dichte des SWNT-Films, Anzahl der Potentialzyklen und Länge der Wartezeit eine Vielzahl von Parametern, über die der Prozess optimiert werden könnte. Insgesamt konnte jedoch mit dem Projekt die Grundlage für weitere Forschung auf diesem Gebiet gelegt werden.

9 Summary

The main focus of this work was on spectroelectrochemical studies of semi-conducting SWNTs. For the first time, absorption and photoluminescence spectra of one and the same sample were recorded simultaneously under electrochemical control of the potential. The measurements were conducted primarily with chirality sorted samples of (6,5)-SWNTs and were verified and complemented through further measurements of (7,5)-SWNTs.

Analysis of the data led to the conclusion, that a charge transfer to the SWNTs results in a renormalization of the band structure and a decrease of the band gap. At the same time oscillator strength is transferred from excitonic transitions to trions. In addition to this behaviour the first excitonic transition displayed a complete bleaching at high charge densities due to Pauli blocking. The higher excitonic transitions were less influenced and exhibited only a small decrease of their maximum absorption intensity. The oscillator strength in these spectral regions remained stable and only a transfer of the latter from excitons to trions was observed. Even though the band gap decreased, the energy of the optical transitions remained almost constant, since the exciton binding energy is reduced at the same time. Still, the observed small increase of the transition energy is unexpected and contrary to literature [24]. The rapid decrease of the optical signals was explained by an abrupt rise of the charge density on the SWNTs and attributed to the band gap renormalization under the influence of charges.

From the progression of the absorption and photoluminescence signals the *electrochemical band gap* of the (6,5)-SWNT was determined as a function of the measurement method. It was shown for the first time, that the method has a significant influence on the resulting band gap. Therefore, the term *electrochemical band gap*, which has developed in literature, is problematic due to a missing general definition. Photoluminescence measurements yield the smallest band gap in comparison to Raman or absorption measurements. This was attributed to the diffusion limited quenching of excitons at charges. PL measurements are therefore not suitable to determine the exact energy difference between valence and conduction band, as photoluminescence is too sensitive to small changes of the charge density. A sparse amount of energy levels inside the band gap, like the ones introduced by

defects, already give rise to an underestimation of the real band gap. This is further evidenced by the fact, that the *electrochemical band gaps* determined by photoluminescence measurements are smaller than the energies of the corresponding optical transitions. Contrary to this are Raman measurements, where the resonant excitation occurs via the second or third excitonic transition. Because those transitions are only marginally influenced by the band renormalization, they are likewise not suitable for the calculation of the energy difference between valence and conduction band. They lead to an overestimation of the band gap. The most direct indicator for the transferred amount of charges, and with it the distance between the energy bands, is the absorption signal of the first excitonic transition. In case of the (6,5)-SWNT this results in a bandgap of $(1,45 \pm 0,05)$ V.

Through measurements of polydisperse HiPCO-SWNT samples it was possible to determine the *electrochemical band gaps* of five different SWNT species and to investigate the relationship between SWNT diameter and band gap. It became apparent, that the *electrochemical band gaps* determined by absorption or photoluminescence decrease with increasing SWNT diameter. Thus the band gap followed the same trend as the energy of the first excitonic transition. A comparison between the oxidation and reduction potentials of the different SWNT species lead to the conclusion, that the decrease of the band gap is primarily the result of a variation of the conduction band. Hence, there is a small variation of the Fermi level of uncharged SWNTs with their diameter. The exciton binding energies of 100–200 meV, which were calculated from the difference between the transition energy of the first exciton, and the band gap determined via absorption measurements, are in good agreement with theoretical calculations.[26]

In addition to SWNTs, the transition metal dichalcogenides MoS_2 and WS_2 were studied with spectroelectrochemical methods as well. Like for SWNTs, it was possible to observe a decrease of the excitonic transitions in the absorption spectra of TMDs with increasing charge density. The magnitude of the intensity change of the second excitonic transition B was dependant on the energy separation to exciton A.

Striking, when compared to the measurements of SWNTs, was the broad potential range during which the decrease of the excitonic signals could be observed. This can be attributed to the different electronic structures of TMDs and SWNTs and the small amount of mono layers in the TMD samples. While the positions of excitonic transitions and band edges in SWNTs overlap, this is not the case in TMDs and thus charge transfer occurs in different regions of the band structure. Therefore, the momentum of these

charges is different from those of the excitons and the influence on the latter is weak. It is also possible, that an identical variation of the Fermi level results in a smaller change in the amount of charges on TMDs compared to SWNTs. Furthermore, it is not clear if there is a band renormalization in TMDs, but the slow decline of the absorption signal seems to contradict this.

Under the influence of charges it was possible to observe a signal in the absorption spectra, which points to the formation of trions. However, a clear assignment was not possible. On the one hand, this was due to the polydisperse nature of the TMD samples as they only contained a small amount of mono layers, on the other hand, the energy splitting between excitons and trions is much smaller in 2D systems compared to one-dimensional SWNTs. Because of this, there is a strong overlap of the exciton and trion signals at room temperature. Further measurements at low temperatures, where the signals are better separated, should help to assert the trion behaviour. An improvement in sample preparation should also help to clarify the slow decrease of the absorption intensity and enable spectroelectrochemical photoluminescence measurements.

In the last part of this work an electrochemical cell for the investigation of hydrogen production at metallic SWNT electrodes was developed and tested. The activation procedure of SWNTs with sulphuric acid, which was published by *Das et al.*, was successfully reproduced, and a catalytic effect on the hydrogen production by the SWNTs was observed.[20] The occurrence of this effect depended on the number of potential cycles per activation step and the waiting time between the steps. It is safe to assume, that the density of the SWNT network has an influence on the number of potential cycles needed. Presumably, the gas development during the potential cycles results in a loosening of the SWNT network, which enables the sulphuric acid to penetrate into the network during the ensuing waiting period. It could be excluded, that the increase of the surface area is the only reason for the observed increase in hydrogen production, as already reported by *Das et al.* Maybe, the sulphuric acid induces an additional variation of the charge density on the SWNTs.[20] A functionalization of the SWNT surface could also be a possible explanation.

Up to now, the physical reason for the catalytic activation of the SWNT electrodes has not yet been determined and necessitates further research. Furthermore, the activation procedure involves many different parameters like density of the SWNT film, number of potential cycles, and length of the waiting time between steps, which could be varied to optimize the process. All in all, this project provides the basis for further studies on this topic.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Hauptfleisch, *Smart Home erobert den Massenmarkt*, **Juni 2014**, <http://www.computerwoche.de/a/smart-home-erobert-den-massenmarkt,2555643> (abgerufen am 02.03.2015).
- [2] Agence France-Presse, *Time is ripe for smart watches, say analysts*, **Apr. 2013**, <http://gadgets.ndtv.com/others/news/time-is-ripe-for-smart-watches-say-analysts-348697> (abgerufen am 23.02.2015).
- [3] European Commission, *Report on critical raw materials for the EU: Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials*, **Mai 2014**, http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials_en.pdf (abgerufen am 23.02.2015).
- [4] U.S. Department of Energy, *Critical Materials Strategy*, **Dez. 2011**, http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf (abgerufen am 23.02.2015).
- [5] J. v. d. Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola, P. Glatkowski, *Applied Physics Letters* **2006**, 88(23), 233503, DOI: 10.1063/1.2210081.
- [6] T. M. Barnes, X. Wu, J. Zhou, A. Duda, J. v. d. Lagemaat, J., T. J. Coutts, C. L. Weeks, D. A. Britz, P. Glatkowski, *Applied Physics Letters* **2007**, 90(24), 243503, DOI: 10.1063/1.2748078.
- [7] D.-m. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, Y. Ohno, *Nature nanotechnology* **2011**, 6(3), 156–161, DOI: 10.1038/NNANO.2011.1.
- [8] F. Sajed, C. Rutherglen, *Applied Physics Letters* **2013**, 103(14), 143303, DOI: 10.1063/1.4824475.
- [9] M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong, S. Mitra, *Nature* **2013**, 501(7468), 526–530, DOI: 10.1038/nature12502.

- [10] M. A. McCarthy, B. Liu, E. P. Donoghue, I. Kravchenko, D. Y. Kim, F. So, A. G. Rinzler, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, 332(6029), 570–573, DOI: 10.1126/science.1203052.
- [11] D. J. Bindl, M. S. Arnold, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117(5), 2390–2395, DOI: 10.1021/jp310983y.
- [12] M. J. Shea, M. S. Arnold, *Applied Physics Letters* **2013**, 102(24), 243101, DOI: 10.1063/1.4811359.
- [13] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nature nanotechnology* **2012**, 7(11), 699–712, DOI: 10.1038/NNA-NO.2012.193.
- [14] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nature nanotechnology* **2011**, 6(3), 147–150, DOI: 10.1038/NNANO.2010.279.
- [15] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, *Nature nanotechnology* **2013**, 8(7), 497–501, DOI: 10.1038/NNANO.2013.100.
- [16] M. Fontana, T. Deppe, A. K. Boyd, M. Rinzan, A. Y. Liu, M. Paranjape, P. Barbara, *Scientific reports* **2013**, 3, 1634, DOI: 10.1038/srep01634.
- [17] N. Armadori, V. Balzani, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4(9), 3193–3322, DOI: 10.1039/c1ee01249e.
- [18] G. Marbán, T. Valdés-Solís, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32(12), 1625–1637, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.12.017.
- [19] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, J. L. Figueiredo, *Química Nova* **2013**, 36, 1176–1193.
- [20] R. K. Das, Y. Wang, S. V. Vasilyeva, E. Donoghue, I. Pucher, G. Kamenov, H.-P. Cheng, A. G. Rinzler, *ACS Nano* **2014**, 8(8), 8447–8456, DOI: 10.1021/nn5030225.
- [21] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties, and applications*, Springer, Berlin und New York, **2008**.
- [22] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London, **1999**, c1998.

- [23] T. Hertel, in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, (Herausgegeben von D. M. Guldi, N. Martn), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**, 77–101, DOI: 10.1002/9783527629930.ch4.
- [24] T. Ando, *Journal of the Physical Society Japan* **1997**, 66(4), 1066–1073, DOI: 10.1143/JPSJ.66.1066.
- [25] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *ACS Nano* **2010**, 4(12), 7161–7168, DOI: 10.1021/nn101612b.
- [26] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Physical Review Letters* **2004**, 92(25), 257402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.257402.
- [27] C. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. Capaz, S. Louie, *Physical Review Letters* **2005**, 95(24), 247402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.247402.
- [28] E. Barros, R. Capaz, A. Jorio, G. Samsonidze, A. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C. Spataru, S. Louie, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Review B* **2006**, 73(24), 241406, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.241406.
- [29] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Nano letters* **2005**, 5(12), 2495–2499, DOI: 10.1021/nl051828s.
- [30] M. Lampert, *Physical Review Letters* **1958**, 1(12), 450–453, DOI: 10.1103/PhysRevLett.1.450.
- [31] R. Cox, R. Miller, K. Saminadayar, T. Baron, *Physical Review B* **2004**, 69(23), 235303, DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235303.
- [32] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, H. D. Cornean, *Physics Letters A* **2009**, 373(16), 1478–1481, DOI: 10.1016/j.physleta.2009.02.049.
- [33] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, H. D. Cornean, *Physical Review B* **2010**, 81(20), 205446, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.205446.
- [34] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Physical Review Letters* **2011**, 106(3), 037404, DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.037404.
- [35] S. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, B. Lounis, *Physical Review Letters* **2011**, 107(18), 187401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.187401.
- [36] J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, K. Matsuda, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134(35), 14461–14466, DOI: 10.1021/ja304282j.

- [37] F. Jakubka, S. B. Grimm, Y. Zakharko, F. Gannott, J. Zaumseil, *ACS Nano* **2014**, 8(8), 8477–8486, DOI: 10.1021/nn503046y.
- [38] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, B. Partoens, K. K. Berthelsen, *Physical Review B* **2011**, 84(3), 035316, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.035316.
- [39] K. Watanabe, K. Asano, *Physical Review B* **2012**, 85(3), 035416, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.035416.
- [40] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Physical Review Letters* **2010**, 105(13), 136805, DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [41] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, G. Eda, *ACS Nano* **2013**, 7(1), 791–797, DOI: 10.1021/nn305275h.
- [42] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **1969**, 18(73), 193–335, DOI: 10.1080/00018736900101307.
- [43] H. R. Gutiérrez, N. Perea-López, A. L. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V. H. Crespi, H. Terrones, M. Terrones, *Nano Letters* **2013**, 13(8), 3447–3454, DOI: 10.1021/nl3026357.
- [44] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Letters* **2010**, 10(4), 1271–1275, DOI: 10.1021/nl903868w.
- [45] T. Cheiwchanamngij, W. R. L. Lambrecht, *Physical Review B* **2012**, 85(20), 205302, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205302.
- [46] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Physical Review B* **2011**, 83(24), 245213, DOI: 10.1103/PhysRevB.83.245213.
- [47] A. Ramasubramaniam, *Physical Review B* **2012**, 86(11), 115409, DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115409.
- [48] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, J. Shan, *Nature Materials* **2012**, 12(3), 207–211, DOI: 10.1038/nmat3505.
- [49] N. Peimyoo, W. Yang, J. Shang, X. Shen, Y. Wang, T. Yu, *ACS Nano* **2014**, 8(11), 11320–11329, DOI: 10.1021/nn504196n.
- [50] J. Shang, X. Shen, C. Cong, N. Peimyoo, B. Cao, M. Eginligil, T. Yu, *ACS Nano* **2015**, 9(1), 647–655, DOI: 10.1021/nn5059908.

- [51] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, T.-W. Lin, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, 24(17), 2320–2325, DOI: 10.1002/adma.201104798.
- [52] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai, L.-J. Li, *Nano letters* **2012**, 12(3), 1538–1544, DOI: 10.1021/nl2043612.
- [53] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50(47), 11093–11097, DOI: 10.1002/anie.201106004.
- [54] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, *Nano letters* **2011**, 11(12), 5111–5116, DOI: 10.1021/nl201874w.
- [55] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, 331(6017), 568–571, DOI: 10.1126/science.1194975.
- [56] C. Backes, R. J. Smith, N. McEvoy, N. C. Berner, D. McCloskey, H. C. Nerl, A. O'Neill, P. J. King, T. Higgins, D. Hanlon, N. Scheuschner, J. Maultzsch, L. Houben, G. S. Duesberg, J. F. Donegan, V. Nicolosi, J. N. Coleman, *Nature Communications* **2014**, 5, 4576, DOI: 10.1038/ncomms5576.
- [57] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods and applications*, 2 Aufl., Wiley-Interscience, New York und London, **2000**.
- [58] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, 1 Aufl., Elsevier, Amsterdam und Boston, **2007**.
- [59] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**, DOI: 10.1351/goldbook.
- [60] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial electrochemistry*, 2 Aufl., Springer, Heidelberg und New York, **2010**.

- [61] H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie* **1853**, 165(6), 211–233, DOI: 10.1002/andp.18531650603.
- [62] H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, 243(7), 337–382, DOI: 10.1002/andp.18792430702.
- [63] G. Gouy, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* **1909**, 149, 654–657.
- [64] G. Gouy, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1910**, 9(1), 457–468, DOI: 10.1051/jphystap:019100090045700.
- [65] D. L. Chapman, *Philosophical Magazine Series 6* **1913**, 25(148), 475–481, DOI: 10.1080/14786440408634187.
- [66] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, 30(21-22), 508–516, DOI: 10.1002/bbpc.192400182.
- [67] N. G. Tsierkezos, A. I. Philippopoulos, *Fluid Phase Equilibria* **2009**, 277(1), 20–28, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.11.004.
- [68] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th (cd-rom version 2010) Aufl., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, Fla., **2009**.
- [69] A. L. Rohl, Mingos, D. Michael P., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, (24), 3541–3552, DOI: 10.1039/dt9920003541.
- [70] Y. A. Dyadin, E. G. Larionov, A. Y. Manakov, F. V. Zhurko, *Mendeleev Communications* **1999**, 9(2), 80–81, DOI: 10.1070/MC1999v009n02ABEH000991.
- [71] I. Heller, J. Kong, H. A. Heering, K. A. Williams, S. G. Lemay, C. Dekker, *Nano Letters* **2005**, 5(1), 137–142, DOI: 10.1021/nl048200m.
- [72] I. Heller, J. Kong, K. A. Williams, C. Dekker, S. G. Lemay, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128(22), 7353–7359, DOI: 10.1021/ja061212k.
- [73] S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, P. L. McEuen, *Nature Physics* **2006**, 2(10), 687–691, DOI: 10.1038/nphys412.
- [74] J. Dai, J. Li, H. Zeng, X. Cui, *Applied Physics Letters* **2009**, 94(9), 093114, DOI: 10.1063/1.3093443.
- [75] J. Liang, D. Akinwande, H.-S. P. Wong, *Journal of Applied Physics* **2008**, 104(6), 064515, DOI: 10.1063/1.2986216.

- [76] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin und Heidelberg, **2010**, DOI: 10.1007/978-3-642-02915-8.
- [77] F. Dragin, A. Pénicaud, M. Iurlo, M. Marcaccio, F. Paolucci, E. Anglaret, R. Martel, *ACS Nano* **2011**, 5(12), 9892–9897, DOI: 10.1021/nn203591j.
- [78] Tong, C. Rice, A. Wieckowski, E. Oldfield, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122(6), 1123–1129, DOI: 10.1021/ja9922274.
- [79] W. Kaim, A. Klein, *Spectroelectrochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**, DOI: 10.1039/9781847558404.
- [80] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, *Electrochimica Acta* **2012**, 82, 384–391, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.011.
- [81] S. Mazloomi, N. Sulaiman, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16(6), 4257–4263, DOI: 10.1016/j.rser.2012.03.052.
- [82] NREL, *Current (2009) State-of-the-Art Hydrogen Production Cost Estimate Using Water Electrolysis: NREL/BK-6A1-46676*, **2009**, <http://www.nrel.gov/docs/fy10osti/46676.pdf> (abgerufen am 30.01.2015).
- [83] S. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, 39(1), 163–184, DOI: 10.1016/S0022-0728(72)80485-6.
- [84] G. Jerkiewicz, *Progress in Surface Science* **1998**, 57(2), 137–186, DOI: 10.1016/S0079-6816(98)00015-X.
- [85] A. Kobussen, G. Broers, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, 126(1-3), 221–240, DOI: 10.1016/S0022-0728(81)80430-5.
- [86] J. O. Bockris, T. Otagawa, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87(15), 2960–2971, DOI: 10.1021/j100238a048.
- [87] H. Willems, A. Kobussen, J. d. Wit, G. Broers, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, 170(1-2), 227–242, DOI: 10.1016/0022-0728(84)80046-7.
- [88] R. L. Doyle, Lyons, Michael E G, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, 15(14), 5224–5237, DOI: 10.1039/c3cp43464h.

- [89] S. Ferro, D. Rosestolato, C. A. Martínez-Huitile, A. d. Battisti, *Electrochimica Acta* **2014**, *146*, 257–261, DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.110.
- [90] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*(10), 640–646, DOI: 10.1038/nnano.2007.290.
- [91] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, *Chemistry Letters* **2011**, *40*(3), 239–241, DOI: 10.1246/cl.2011.239.
- [92] L. Kavan, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2007**, *8*(7), 974–998, DOI: 10.1002/cphc.200700081.
- [93] L. Kavan, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2011**, *12*(1), 47–55, DOI: 10.1002/cphc.201000882.
- [94] J. N. Barisci, G. G. Wallace, R. H. Baughman, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*(12), 4580–4583, DOI: 10.1149/1.1394104.
- [95] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, *Chemical Physics Letters* **2000**, *328*(4–6), 363–368, DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00940-4.
- [96] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, M. J. Bronikowski, P. Willis, R. E. Smalley, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*(44), 10764–10771, DOI: 10.1021/jp011709a.
- [97] L. Kavan, O. Frank, A. A. Green, M. C. Hersam, J. Koltai, V. Zólyomi, J. Kürti, L. Dunsch, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*(36), 14179–14187, DOI: 10.1021/jp800481b.
- [98] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*(43), 16759–16763, DOI: 10.1021/jp805612d.
- [99] M. Kalbac, H. Farhat, L. Kavan, J. Kong, K.-i. Sasaki, R. Saito, M. S. Dresselhaus, *ACS Nano* **2009**, *3*(8), 2320–2328, DOI: 10.1021/nn9004318.
- [100] O. Frank, L. Kavan, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Dunsch, *physica status solidi (b)* **2008**, *245*(10), 2239–2242, DOI: 10.1002/pssb.200879609.
- [101] D. Paolucci, M. M. Franco, M. Iurlo, M. Marcaccio, M. Prato, F. Zerbetto, A. Pénicaud, F. Paolucci, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*(23), 7393–7399, DOI: 10.1021/ja710625p.
- [102] Y. Ohno, S. Kishimoto, T. Mizutani, *Nanotechnology* **2006**, *17*(2), 549–555, DOI: 10.1088/0957-4484/17/2/035.

- [103] Y. Tanaka, Y. Hirana, Y. Niidome, K. Kato, S. Saito, N. Nakashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48(41), 7655–7659, DOI: 10.1002/anie.200902468.
- [104] Y. Hirana, Y. Tanaka, Y. Niidome, N. Nakashima, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132(37), 13072–13077, DOI: 10.1021/ja105980a.
- [105] S. Yasukochi, T. Murai, S. Moritsubo, T. Shimada, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Physical Review B* **2011**, 84(12), 121409, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.121409.
- [106] K. K. Kim, J. J. Bae, H. K. Park, S. M. Kim, H.-Z. Geng, K. A. Park, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, A. Benayad, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130(38), 12757–12761, DOI: 10.1021/ja8038689.
- [107] K. d. Blauwe, C. Kramberger, W. Plank, H. Kataura, T. Pichler, *physica status solidi (b)* **2009**, 246(11-12), 2732–2736, DOI: 10.1002/pssb.200982337.
- [108] Y. Tanaka, K. Hirayama, Y. Niidome, N. Nakashima, *Chemical Physics Letters* **2009**, 482(1-3), 114–117, DOI: 10.1016/j.cplett.2009.09.086.
- [109] S. M. Kim, K. K. Kim, D. L. Duong, Y. Hirana, Y. Tanaka, Y. Niidome, N. Nakashima, J. Kong, Y. H. Lee, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116(9), 5444–5449, DOI: 10.1021/jp211583t.
- [110] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Letters* **2003**, 3(9), 1235–1238, DOI: 10.1021/nl034428i.
- [111] O. Torrens, M. Zheng, J. Kikkawa, *Physical Review Letters* **2008**, 101(15), 157401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157401.
- [112] Y. Murakami, B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okubo, S. Maruyama, *Physical Review B* **2009**, 79(19), 195407, DOI: 10.1103/PhysRevB.79.195407.
- [113] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Physical Review B* **2010**, 81(3), 033401, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.033401.
- [114] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham, R. B. Weisman, *Science (New York, N.Y.)* **2010**, 330(6011), 1656–1659, DOI: 10.1126/science.1196382.

- [115] C. D. Spataru, F. Léonard, *Physical Review Letters* **2010**, 104(17), 177402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.177402.
- [116] C. D. Spataru, F. Léonard, *Chemical Physics* **2013**, 413, 81–88, DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.08.021.
- [117] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic Press, New York, **1972**.
- [118] T. Hertel, *Charge self-localization and aggregation in 1D semiconductors*, **Nov. 2014**, unveröffentlichtes Manuskript.
- [119] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Nature Physics* **2008**, 5(1), 54–58, DOI: 10.1038/NPHYS1149.
- [120] F. Oberndorfer, *Elektrochemische Bestimmung der Bandlücke von polymerstabilisierten HiPCO-Kohlenstoffnanoröhren*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **Febr. 2014**.
- [121] S. Groha, *Spektroelektrochemische Untersuchung von Übergangsmetalldisulfid-Kolloiden*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **Okt. 2014**.
- [122] S. Mouri, Y. Miyauchi, K. Matsuda, *Nano Letters* **2013**, 13(12), 5944–5948, DOI: 10.1021/nl403036h.
- [123] A. Newaz, D. Prasai, J. Ziegler, D. Caudel, S. Robinson, R. Haglund Jr., K. Bolotin, *Solid State Communications* **2013**, 155, 49–52, DOI: 10.1016/j.ssc.2012.11.010.
- [124] J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, Di Xiao, W. Yao, X. Xu, *Nature communications* **2013**, 4, 1474, DOI: 10.1038/ncomms2498.
- [125] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, P. Roy, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122(18), 184509, DOI: 10.1063/1.1894929.
- [126] M. Carmo, V. A. Paganin, J. M. Rosolen, E. R. Gonzalez, *Journal of Power Sources* **2005**, 142(1-2), 169–176, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.10.023.
- [127] Y. Liang, H. Zhang, B. Yi, Z. Zhang, Z. Tan, *Carbon* **2005**, 43(15), 3144–3152, DOI: 10.1016/j.carbon.2005.06.017.
- [128] P. P. Prosini, A. Pozio, S. Botti, R. Ciardi, *Journal of Power Sources* **2003**, 118(1-2), 265–269, DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00097-1.

- [129] A. Misra, J. Giri, C. Daraio, *ACS Nano* **2009**, 3(12), 3903–3908, DOI: 10.1021/nm900878d.
- [130] S. Link, *Untersuchung von Kohlenstoffnanorohrfilmen als Elektroden für die elektrochemische Wasserspaltung*, Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien - Schriftliche Hausarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **Okt. 2014**.
- [131] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Review B* **2000**, 61(4), 2981–2990, DOI: 10.1103/PhysRevB.61.2981.

Tabellenverzeichnis

2.1	Berechnete Doppelschicht Kapazitäten für Abbildung 2.8 . . .	22
5.1	<i>Elektrochemische Bandlücke</i> von (6,5)-SWNTs	55
5.2	Übersicht über die aus der Absorption erhaltenen Reduktions- und Oxidationspotential sowie <i>Elektrochemische Bandlücken</i> der HiPCO-SWNTs	84
5.3	Übersicht über die aus der Photolumineszenz erhaltenen Reduktions- und Oxidationspotential sowie <i>Elektrochemische Bandlücken</i> der HiPCO-SWNTs	84
5.4	<i>Elektrochemische Bandlücken</i> von HiPCO-SWNTs	86
6.1	Charakteristische Werte der verwendeten TMD-Suspensionen	91
7.1	Übersicht über die Stromdichte der Kurven aus Abbildung 7.4	108

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bandstruktur und Zustandsdichte einer halbleitenden (6,5)-SWNT	6
2.2	Coulomb-Wechselwirkung in SWNTs und Vergleich von 3D und 1D Absorptionsspektren	7
2.3	Bandstruktur von MoS ₂	11
2.4	Elektrochemische Zelle mit drei Elektroden	14
2.5	Anordnung der Energieniveaus bei Reduktion und Oxidation	16
2.6	Ladungsverteilung in der Elektrochemischen Doppelschicht	18
2.7	Modell zur Anordnung der Ladungsträger an einer positiv geladenen Metallelektrode	19
2.8	Potentialverlauf in der Elektrochemischen Doppelschicht	21
2.9	Elektrochemische Doppelschicht an SWNT-Elektroden	23
2.10	Quantenkapazität von SWNTs	24
2.11	Beispiel für eine spektroelektrochemische Absorptionsmessung	25
3.1	Quarzglasdünnschichtküvette mit Platinelektroden	32
3.2	Elektrochemische Zelle mit ITO-Elektrode	33
3.3	Kammer für elektrochemische Messungen	33
3.4	Photo und Skizze der Elektrolysezelle	35
3.5	Messgerät zur Bestimmung des Flächenwiderstands von SWNT-Filmen mittels der Vierpunktmethode.	35
3.6	Schematische Darstellung des Aufbaus für simultane Messung von Absorption und Photolumineszenz unter elektrochemischer Kontrolle.	37
5.1	Absorptionsspektrum einer Suspension aus (6,5)-SWNTs in Toluol	48
5.2	Absorptionsspektren einer spektroelektrochemische Messung an einem Film aus (6,5)-SWNTs	49
5.3	Verlauf der normierten Absorptionsintensitäten für die Messung aus Abbildung 5.2	50
5.4	Absorptions- und Photolumineszenzspektren einer spektroelektrochemische Messung an einem Film aus (6,5)-SWNTs	52

5.5	Verlauf der normierten Absorptions- und Photolumineszenzintensitäten für die Messung aus Abbildung 5.4	53
5.6	Kurvenanpassung der Absorption zur Bestimmung der <i>Elektrochemischen Bandlücke</i>	54
5.7	Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.2 im Bereich des S_1 -Übergangs	58
5.8	Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.2 im Bereich des S_2 -Übergangs	59
5.9	Renormalisierung der Bandlücke	60
5.10	Änderung der Übergangsenergie des Exzitons in Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung	62
5.11	Vergleich zwischen Verlauf der Absorptionsintensität und Oszillatorstärke	63
5.12	Darstellung der Ladungsdichte in Abhängigkeit von angelegtem Potential und Bandlücke	65
5.13	Vergleich zwischen Absorptions- und Photolumineszenzverhalten von SWNTs	67
5.14	Schematische Darstellung des DLCQ-Modells	68
5.15	Kurvenanpassung der Messwerte von (6,5)-SWNTs mit dem DLCQ-Modell	68
5.16	Absorptionsspektrum einer Suspension aus (7,5)-SWNTs in Toluol	72
5.17	Absorptionsspektren einer spektroelektrochemische Messung an einem Film aus (7,5)-SWNTs	73
5.18	Verlauf der normierten Absorptionsintensitäten für die Messung aus Abbildung 5.17	74
5.19	Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.17 im Bereich des S_1 -Übergangs	76
5.20	Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.17 im Bereich des S_2 -Übergangs	77
5.21	Ausschnitt der Absorptionsspektren aus Abbildung 5.17 im Bereich des S_3 -Übergangs	78
5.22	Vergleich der Absorptionsspektren im Bereich des S_2 - und S_3 -Übergangs	78
5.23	Absorptionsspektrum einer Suspension von HiPCO-SWNTs mit PFO in Toluol und eines daraus hergestellten SWNT-Films	80
5.24	Absorptions- und Photolumineszenzspektren einer spektroelektrochemische Messung an einem Film aus HiPCO-SWNTs	81
5.25	Verlauf der normierten Absorptions- und Photolumineszenzintensitäten für die Messung aus Abbildung 5.24	83

5.26	Graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 5.2 und 5.3 . . .	85
5.27	<i>Elektrochemische Bandlücken</i> von HiPCO-SWNTs	87
6.1	Absorptionsspektren der untersuchten MoS ₂ - und WS ₂ -Suspensionen im Vergleich	92
6.2	Photolumineszenzspektren von MoS ₂ - und WS ₂ -Suspensionen im Vergleich	93
6.3	Vergleich der Absorption einer WS ₂ -Suspension mit einem daraus hergestellten Film.	94
6.4	Spektroelektrochemische Absorptionsmessung von TMD-Filmen im Vergleich	95
6.5	Verlauf der normierten Absorptionsintensitäten für die Messung aus Abbildung 6.4	96
6.6	Abnahme der Absorptionsintensität von TMDs und SWNTs im Vergleich	98
7.1	Absorptionsspektrum einer Suspension aus mSWNTs in Tensidlösung	103
7.2	mSWNT-Film auf Teflonfiltermembran	104
7.3	Zyklovoltammogramme mit einer mSWNT-Elektrode nach unterschiedlicher Anzahl von Aktivierungszyklen und Wartezeit	105
7.4	Zyklovoltammogramme mit einer mSWNT-Elektrode nach zunehmender Anzahl von Aktivierungsschritten	106
7.5	Zyklovoltammogramme mit einer mSWNT-Elektrode nach mehreren Aktivierungsschritten in 1 M Salzsäure	107
7.6	Zyklovoltammogramme von mSWNT-Elektrode nach Aktivierungszyklen mit kurzer und langer Wartezeit	108

Danksagung

Das Gelingen einer Arbeit dieses Umfangs hängt nicht nur von der Leistung eines Einzelnen, sondern im entscheidenden Maß auch von der moralischen und fachlichen Unterstützung von Familie, Freunden und Kollegen ab. Ich möchte daher die letzten Seiten dieser Arbeit nutzen all diesen Leuten für ihren Beitrag zu danken.

Meinen Eltern *Heike und Erich Hartleb* möchte ich für die moralische Unterstützung über die gesamte Zeit des Studiums und der Promotion danken und dafür, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Meiner Mutter sei außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit gedankt.

Meinem Doktorvater *Prof. Dr. Tobias Hertel* danke ich dafür, dass er mir trotz knapper Stellenlage die Chance gegeben hat, eine Promotion in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Besonders bedanken möchte ich mich für das aufgeschlossene, offene Arbeitsklima, die angenehme Betreuung und die anregenden fachlichen Diskussionen während dieser Zeit.

Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt und Feinmechanik, *Reiner Eck, Wolfgang Liebler, Ralf Kohrmann, Katharina Schreckling* und *Peter Lang* sei ausdrücklich für ihre kompetente Beratung und ihr handwerkliches Geschick gedankt. Ohne sie wäre die praktische Umsetzung der Messaufbauten nicht möglich gewesen.

Ebenso gilt mein Dank den technischen Angestellten *Sabine Fuchs, Belinda Böhm* und *Sabine Stahl* für ihre Hilfe bei Bestellungen jedweder Art und für ihre tatkräftige Hilfe bei den kleinen und großen Problemen des Forschungsalltags. *Sabine Stahl* sei zudem für ihren fortwährenden Kampf gegen das Laborchaos gedankt.

Sabine Walther danke ich für ihre Unterstützung bei organisatorischen Fragen und Problemen und für ihre Hilfe bei Großgerätebestellungen.

Aus der großen Anzahl an wissenschaftlichen Mitarbeitern und Kollegen möchte ich mich namentlich besonders bei meinem langjährigen Bürokolle-

gen *Tilman C. Hain* für die schöne Zeit und sein schier unerschöpfliches Wissen im Bezug auf Fach- und Fussballfragen bedanken. *Dr. Friedrich Schöppler, Daniel Schilling, Florian Späth* und *Nicolas Rühl* danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre kritischen Anmerkungen dazu. Ihnen und auch allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich zudem für die fachlichen und persönlichen Gespräche über die Zeit und die gute Stimmung. *Nicolas Rühl* möchte ich hierbei besonders für die vielen fachlichen Diskussionen auf dem Gebiet der Elektrochemie danken, die zum Verständnis und der Interpretation meiner Messdaten beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Praktikanten, Kollegen und Mitarbeitern des *Arbeitskreises Prof. Hertel* und des *Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie* für die durchgehend angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Stimmung bedanken.